

20
16

VOLUMEN 1-2

INGENIERÍA

ALDÍA

MOLDEANDO METALES A ESCALA NANOMÉTRICA

Moldear metales es una tarea que se ha practicado durante siglos, hoy en día las nuevas tecnologías nos permiten aplicar este principio para generar estructuras en la escala de los nanómetros. Estas estructuras las utilizamos como sustrato para generar películas muy delgadas fabricadas de material magnético y así otorgarles nuevas propiedades físicas.

MAQUI: UN GRAN POTENCIAL ANTIOXIDANTE INCLUSO DESPUÉS DE LA DIGESTIÓN

Hoy la población ha demostrado un creciente interés por consumir alimentos ricos en componentes ...

TRADUCIENDO EL LENGUAJE DE LAS SEÑALES SÍSMICAS

Chile es un país sísmico y como tal, es necesario el desarrollo de un sistema que permita analizar las señales sísmicas. El presente trabajo aborda ...

MICROESTACIÓN EN MONITOREO AMBIENTAL: MEDICIÓN UV

En este artículo se trata la construcción de una estación de monitoreo de parámetros ambientales, autónoma basada a la interfaz arduino uno.

ELIMINANDO LO ÓRGANICO DE LA BASURA

La creciente demanda de energía por parte de la comunidad y la consecuencia de contar con un manejo de residuo de aguas ...



UNIVERSIDAD
CENTRAL

INDEPENDENCIA • PLURALISMO • COMPROMISO

Directora:

Karen Kanzúa

Decana de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Chile

Editor General:

Sergio Cárdenas (PhD) Académico de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Chile.

Comité Editorial:

Loreto Muñoz (PhD) Académico - Investigador de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Chile.

Juan Luis Palma (PhD) Académico - Investigador de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Chile.

Enrique Ramos, Director del Departamento de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Chile.

Libertad Hernández, Periodista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Chile.

Joaquín Aguilar, Diseñador Gráfico revista Ingeniería al Día.



ÍNDICE

12

MAQUI: UN GRAN POTENCIAL ANTIOXIDANTE INCLUSO DESPUÉS DE LA DIGESTIÓN

Hoy la población ha demostrado un creciente interés por consumir alimentos ricos en componentes saludables, es por esto que la ciencia y la industria se han enfocado en encontrarlos. Uno de estos alimentos es el maqui, el cual cuenta con numerosas ventajas.

18

UNA EXPERIENCIA DE “PODA” EN UN ALGORITMO

Ideas fundamentales para la obtención de algoritmos. Uso de un problema matricial para implementar diversas mejoras usando “PODA”.

20

MOLDEANDO METALES A ESCALA NANOMÉTRICA

Moldear metales es una tarea que se ha practicado durante siglos, hoy en día las nuevas tecnologías nos permiten aplicar este principio para generar estructuras en la escala de los nanómetros. Estas estructuras las utilizamos como sustrato para generar películas muy delgadas fabricadas de material magnético y así otorgarles nuevas propiedades físicas.

26

EMITIENDO LUZ DESDE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

Estudio comparativo de propiedades electrofísicas y fotoluminiscentes de compuestos ciclotmetalados para la fabricación de celdas electroquímicas emisoras de luz.

32

MICRO-ESTACIÓN DE MONITOREO AMBIENTAL

En este artículo se trata la construcción de una estación de monitoreo autónoma de parámetros ambientales, basada a la interfaz arduino uno.

36

INGENIERÍA APLICADA A LA SIMULACIÓN DE PROCESOS DE NEGOCIOS

En el siguiente trabajo se presenta una propuesta metodológica que permite modelar y simular de manera detallada, rápida y confiable un proceso actual de una organización aportando en el incremento de la productividad.

40

ELIMINANDO LO ORGÁNICO DE TU BASURA

La creciente demanda de energía por parte de la comunidad y la necesidad de contar con un manejo de residuos líquidos, hace que la tecnología avance. En el siguiente trabajo se abordará la producción de Biogás como una ayuda al problema energético.

46

ANÁLISIS ENERGÉTICO DE UNA VIVIENDA

Análisis estacionario simplificado en la determinación de la energía demandada para calefacción de una vivienda construida con paneles termoestructurales.

52

DISEÑO DE UN PROTOTIPO PARA SELECCIÓN Y PROCESAMIENTO DE SEÑALES SÍSMICAS

Chile es un país sísmico y como tal, es necesario el desarrollo de un sistema que permita analizar las señales sísmicas. El presente trabajo aborda esta temática y presenta una herramienta de traducción de señales.



Santiago González

Rector

Universidad Central de Chile

Sin lugar a dudas que la Ingeniería en cualquiera de sus especialidades representa el gran desafío en la educación del siglo XXI. La motivación en nuestros jóvenes al estudio de la Ingeniería es una prioridad para nosotros como Universidad, ya que el desarrollo de nuestro país dependerá fundamentalmente de la capacidad que tengamos para preparar a nuestros profesionales del futuro en el desarrollo tecnológico y en la aplicación del conocimiento, lo cual nos permitirá, como país, pasar de una economía monoprodutora de materias primas a un estado superior, en que lo fundamental es la generación de productos y servicios de alta gama tecnológica.

Es por ello que en la Universidad Central conscientes de este desafío preparamos a nuestros estudiantes de ingeniería conforme a elevados estándares, entregándoles los conceptos teóricos y prácticos que le permitan, no sólo desempeñar su profesión en forma eficiente y eficaz, sino que mantener un constante interés por el perfeccionamiento y el crecimiento en su disciplina.

La Facultad de Ingeniería en ese sentido aborda con gran responsabilidad la formación académica de sus estudiantes, de modo de contribuir y aportar al desarrollo del país, y en este contexto pone a disposición de la comunidad la Revista Ingeniería al Día.



Karen Kanzúa

Decana de la Facultad de
Ingeniería de la Universidad Central de Chile

La revista de “Ingeniería al Día” publicada el año 2002, en ese entonces, por la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad Central de Chile, nace con el objeto de presentar al país el quehacer realizado por la comunidad académica, cumpliendo así, con unos de los pilares fundamentales de nuestra Universidad, que es generar conocimiento y divulgarlo a la sociedad.

El nuevo Plan Estratégico Corporativo (PEC) 2016-2020 de nuestra institución potencia enormemente la actividad investigativa. En este contexto, la Facultad de Ingeniería en su plan estratégico define objetivos y metas en Investigación y Vinculación con el Medio (VCM) que potencian el trabajo colaborativo e interdisciplinario, orientado al desarrollo de proyectos que impacten significativamente en la competitividad y productividad de nuestro país bajo un enfoque de desarrollo sostenible.

Ser Universidad implica generar y transferir conocimiento oportuno a la sociedad, desafío fundamental que ha asumido la Facultad de Ingeniería, logrando el desarrollo de múltiples proyectos de investigación, dentro de los cuales se encuentra inserto el relanzamiento de la Revista Ingeniería al Día, que viene además a cumplir con un anhelo de toda la comunidad de nuestra Facultad.

Con gran alegría, en esta edición ponemos a libre disposición, nueve artículos que dan cuenta de diferentes proyectos de excelencia académica que se están desarrollando en nuestra Facultad y que logran aportar en el proceso de formación de nuestros ingenieros.



Sergio Cárdenas (PhD)

Académico de la Facultad de
Ingeniería de la Universidad Central de Chile.

Como equipo editorial estamos orgullosos con el relanzamiento de la revista "Ingeniería al Día", y en particular por esta edición N° 1-2 año 2016 en la que se presentan trabajos que se están desarrollando actualmente en la Universidad Central de Chile.

El objetivo de este medio es la divulgación científica, es decir, entregar a nuestros lectores el conocimiento generado en las diversas áreas de la ingeniería desarrollada en Chile, especialmente en la Facultad de Ingeniería de nuestra casa de estudios. Los artículos están escritos en un lenguaje convencional para que nuestros receptores puedan entender los trabajos presentados. El público objetivo es tanto la comunidad universitaria: Profesores, Estudiantes y Funcionarios de diversas facultades, especialmente las de ingeniería de todo Chile, como la comunidad externa a las universidades como: profesionales de la ingeniería y áreas afines, instituciones colaboradoras y toda persona que le interese esta área del conocimiento.

Este número presenta nueve artículos en diferentes temáticas ingenieriles y hace un barrido bastante representativo del quehacer en ciencia y tecnología de nuestra casa de estudios. En el primer artículo "Maqui, un gran potencial antioxidante incluso después de la digestión", se muestran los resultados de un estudio donde se observan los cambios en las propiedades de diversas moléculas beneficiosas para el ser humano derivadas del maqui, al ir pasando por distintas fases de la digestión.

El segundo artículo "Una experiencia de poda en un algoritmo", se puede ver como al podar o eliminar de forma dirigidas ciertas partes de un algoritmo, se puede aumentar la velocidad del proceso informático de forma importante.

El tercer artículo "Moldeando metales a escala nanométrica" es un trabajo que muestra un proceso innovador en que pueden fabricarse láminas metálicas muy delgadas pero con una superficie moldeada con estructuras de tamaño nanométrico, lo que presenta un tremendo potencial industrial.

El cuarto artículo "Emitiendo luz desde una celda electroquímica", presenta las propiedades emisoras de luz, de moléculas químicas complejas con el átomo Iridio en un nuevo sistema emisor, llamado LEC.

En el quinto artículo "Microestación de monitoreo ambiental", se diseñó y construyó un sistema de sensores medio ambientales muy pequeño para determinación en tiempo real de humedad ambiental, radiación UV y temperatura, para su uso pedagógico en temas de ciencia, tecnología y autocuidado en salud.

El sexto artículo "Ingeniería aplicada a la simulación de procesos de negocios" plantea un procedimiento para modelar y simular diversos procesos de una organización y así mejorar la productividad organizacional. En el séptimo artículo "Eliminando lo orgánico de tu basura", se puede leer la capacidad para eliminar la materia orgánica de varios tipos de mezclas y con distintos tiempos de residencia por parte de un nuevo tipo de digestor anaeróbico diseñado y construido en la Universidad Central de Chile.

El octavo artículo "Análisis energético de una vivienda", es un trabajo que utiliza un análisis estacionario simplificado para determinar la energía demandada para calefacción de una vivienda y así evitar los métodos mas engorrosos que además, requieren de software específicos para el mismo fin.

El último artículo "Diseño de un prototipo para selección y procesamiento de señales sísmicas" entrega la información del diseño de un software que puede analizar señales sísmicas complejas y puede modelar el movimiento real ocurrido según la información entregada por un sismógrafo.

Esperamos que estos artículos puedan no sólo aumentar el conocimiento de diversos procesos ingenieriles, sino que además, puedan servir para generar algunos vínculos de colaboración con diversas instituciones en los distintos temas presentados, y así lograr resolver problemas complejos en nuestra sociedad.

MAQUI: UN GRAN POTENCIAL ANTIOXIDANTE INCLUSO DESPUÉS DE LA DIGESTIÓN

Maqui berry (*Aristotelia chilensis* (Molina) Stuntz) ha demostrado un gran potencial como ingrediente funcional. Sin embargo, determinar el efecto con que el extracto de maqui y sus compuestos fitoquímicos beneficiara a los consumidores requiere conocimientos adicionales. De esta manera, el objetivo del presente estudio fue determinar el efecto de la digestión *in vitro* gastrointestinal sobre los índices de recuperación y bioaccesibilidad la estabilidad de los compuestos polifenólicos (ácidos fenólicos, flavonoides y antocianinas) y los cambios en la actividad antioxidante del maqui berry cultivado en Chile.

Keywords: maqui, digestion *in vitro*, *Aristotelia chilensis*, antioxidantes.

Debido al creciente interés por parte de los consumidores por consumir alimentos ricos en componentes que promuevan la salud, en los últimos años la ciencia y la industria han estado focalizadas en la búsqueda de nuevos ingredientes y co-productos provenientes de frutas y vegetales que posean este tipo de propiedades. Actualmente los componentes bioactivos¹ de los alimentos están siendo estudiados para evaluar sus propiedades beneficiosas a la salud (Kris-Etherton et al. 2002). La evidencia sugiere que un aumento en el consumo de alimentos basados en frutas y vegetales podrían prevenir algunas enfermedades crónicas de larga duración como por ejemplo enfermedades cardíacas, cáncer, ataque cardíaco, diabetes etc.

Aristotelia chilensis (Molina) Stuntz comúnmente conocida como maqui (chilean blackberry) es una baya silvestre comestible originaria de la zona central-sur de Chile. Existen numerosos beneficios a la salud relacionados con el consumo de maqui, tales como antidiabético, cardio protector, inhibidos de

adipogénesis e inflamación, prevención de desórdenes digestivos y prevención de oxidación LDL (Céspedes et al. 2008, Schreckinger et al. 2010). Uno de los efectos más significativos ha sido atribuido a los componentes fenólicos con alta capacidad antioxidante (Brauch et al. 2016). En relación a su potencial actividad biológica, comparado con otros frutos ricos en fitoquímicos, el maqui ha tenido el mejor desempeño en términos

de inhibición de α -glucosidasa y lipasa (Girón-Vilaplana et al. 2014), por lo tanto puede ayudar además en el proceso digestivo de carbohidratos, retrasando la hidrólisis de di y oligosacáridos en monosacáridos disminuyendo la absorción de glucosa (Rubilar et al. 2011). Estudios recientes han demostrado el gran potencial del maqui como ingrediente funcional para el desarrollo de alimentos funcionales debido a: i) su alto contenido en polifenoles, principalmente antocianinas y flavonoides y ii) sus propiedades antioxidantes (Genskowski et al. 2015). El rol de las antocianinas como promotor de la salud incluye actividad antiinflamatoria y anti-cáncer y además efecto protector sobre varias enfermedades degenerativas y cardiovasculares (Riaz et al. 2016). Dadas las características descritas, el interés por este berry como alimento funcional y sus componentes

bioactivos ha crecido significativamente. Es por eso que la determinación de si el efecto del extracto de maqui o sus componentes bioactivos beneficiará a los consumidores requiere un estudio adicional de su bioaccesibilidad y biodisponibilidad. En este contexto el

uso de modelos gastrointestinales *in vitro* es una herramienta muy útil para simular lo que ocurre durante la digestión y ofrecen una gran oportunidad para investigar acerca de los efectos de los parámetros físicos y químicos y su rol en la bioaccesibilidad.

El propósito de esta investigación fue determinar el efecto de la digestión gastrointestinal *in vitro* sobre: a) Índices de recupera-

ción y bioaccesibilidad; b) Estabilidad de los compuestos fenólicos y c) Los cambios de la actividad antioxidante del maqui.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales: Las muestras de maqui liofilizado, (*Aristotelia chilensis* (Molina) Stuntz) fueron proporcionadas por South-AM Freeze Dry S.A.

2.2 Digestión gastrointestinal simulada: La digestión gastrointestinal de maqui fue desarrollada de acuerdo a la metodología descrita por Gullón et al. (2015), figura 1. El método incluye tres fases: oral, gástrica e intestinal. En la última fase de la digestión intestinal se incorpora un segmento (10 cm) de una membrana de diálisis llena con NaHCO_3 1M en botellas con la muestra digerida y estas son incubadas por 2 horas en baño de agua a 37°C y 50 rpm. Al final de la incubación, la solución de fuera de la membrana de diálisis fue considerada como muestra OUT representando el material remanente en el tracto gastrointestinal; y la solución que difundió a través de la membrana se consideró como muestra IN.

2.3 Índice de recuperación y bioaccesibilidad: El porcentaje de recuperación permite medir la cantidad de ácidos fenólicos y flavonoides presentes en el digesto completo después de la digestión oral, gástrica e intestinal del alimento de acuerdo a:

$$\text{Recovery index (\%)} = (\text{PCDF}/\text{PCTF}) \times 100$$

Donde: PCDF es el contenido total de fenoles (mg) en el digesto (CSF+PF) y PCTF es el contenido total de fenoles (mg) cuantificados en la matriz de estudio.

La bioaccesibilidad es definida como el porcentaje de componentes fenólicos que

Componentes bioactivos:

Constituyentes extra-nutricionales que están presentes en pequeñas cantidades en los alimentos. Se ha descubierto su efecto protector y preventivo sobre enfermedades cardiovasculares y cáncer. Dentro de este grupo se encuentran los polifenoles.

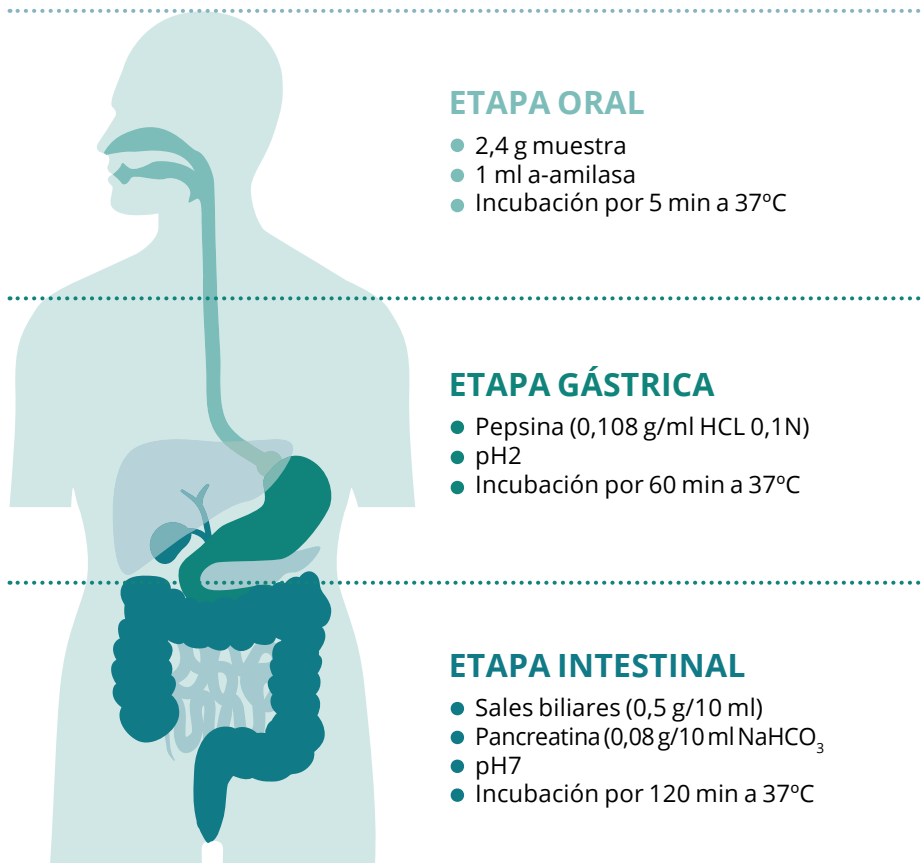


FIGURA 1
Representación gráfica del procedimiento de digestión in vitro gastrointestinal.

son solubilizados en la muestra IN después de la fase intestinal. Este índice define la proporción de componentes fenólicos que podrían estar disponibles para la absorción en el sistema circulatorio:

$$\text{Bioaccessibility (\%)} = (\text{PCS}/\text{PCDF}) \times 100$$

Donde: PCS es el contenido total de fenoles (mg) en la muestra IN después de la digestión en la fase intestinal y PCDF es el contenido total de fenoles (mg) en la muestra digerida (IN+OUT) después de la fase intestinal.

2.4 Contenido total de fenoles y flavonoides: El contenido total de fenoles de las muestras liofilizadas obtenidos durante las diferentes fases de la digestión in vitro fue determinado usando el reactivo Folin-Ciocalteu, mientras que para el contenido de flavonoides totales se usó el método basado en Blasa et al. (2005). Los resultados fueron expresados en mg de rutina equivalente (RE)/g de muestra.

2.5 Determinación de compuestos fenólicos: Esta determinación de compuestos fenólicos de todas las muestras en cada etapa de digestión fue determinada por HPLC de acuerdo a la metodología de Genskowsky (2016).

2.6 Actividad antioxidante: La actividad antioxidante fue medida a través de cuatro métodos: DPPH (radical libre) (Brand-Williams et al. 1995), ABTS (radical catiónico) (Leite et al. 2011), FRAP (poder reductor actividad antioxidante del ion férrico) (Oyazu 1986) y FIC (actividad quelante del ion ferroso) (Carter 1971). En todos los casos la actividad antioxidante fue medida en las

tres etapas de digestión: oral, gástrica e intestinal.

2.7 Análisis Estadístico: Los análisis estadísticos fueron realizados usando el programa SPSS Inc. Chicago, IL. Todos los experimentos fueron hechos en triplicado y los datos reportados como promedio $\pm$ desviación estándar.

3. RESULTADOS

3.1 Índice de recuperación y bioaccessibilidad: Los componentes fenólicos son considerados unos de los más importantes bioactivos en frutas y plantas. La presencia de los mismo en frutas tiene una gran im-

portancia para los consumidores debido a sus propiedades beneficiosas a la salud y pueden ser usados como un importante indicador de muchas propiedades funcionales, como la capacidad antioxidante (Gullón et al. 2016). La figura 2 muestra el índice de recuperación de los fenoles totales (TP) y flavonoides totales (TF) obtenidos en las diferentes etapas de la digestión.

Luego de la etapa oral, se observan pequeñas modificaciones en la recuperación de TF con un porcentaje de flavonoides recuperados del 103,81%. Sin embargo, esta etapa tiene un efecto moderado sobre TPC, 79,79%. En esta etapa debido al corto tiempo de exposición y efectos marginales de la α-amilasa se observaron mínimas modificaciones en el índice de recuperación de TP y TF (Mosele et al. 2016). La digestión gástrica tuvo un leve efecto sobre el índice de recuperación de TF, disminuyendo a 102,63 en relación a los valores obtenidos en la etapa oral. Por otra parte, se observó un aumento en TPC en la matriz control en la etapa oral con un índice de recuperación del 112,92%. El hecho de que los componentes fenólicos se liberen de la matriz luego de la digestión gástrica puede deberse a la ruptura de enlaces entre estos componentes y las proteínas, fibras o residuos de azúcares (Gullón et al. 2015). Este hecho puede ser atribuido al pH ácido y la actividad enzimática que incrementan la extractabilidad de los componentes fenólicos desde la matriz alimentaria (Rodríguez-Roque et al. 2013). Al final de la etapa intestinal, los índices de recuperación de TF y TP fueron profundamente afectados, se obtuvo valores de 17,4 y 21,76% respectivamente. Comportamientos similares fueron observados por Gullón et al. (2015b) y Mosele et al. (2015). Este fenómeno puede ser explicado como la posibilidad que cuando la matriz alimentaria es expuesta a las condiciones gastrointestinales, una proporción de componentes fenólicos son transformados en diferentes formas estructurales con distintas propiedades químicas y diferente biodisponibilidad y actividad biológica (Bermúdez-Soto et al. 2007). La biodisponibilidad de los componentes fenólicos y flavonoides presentes en maqui en la etapa final de la digestión fue de 78,19 y 14,10 respectivamente. De acuerdo a Gullón

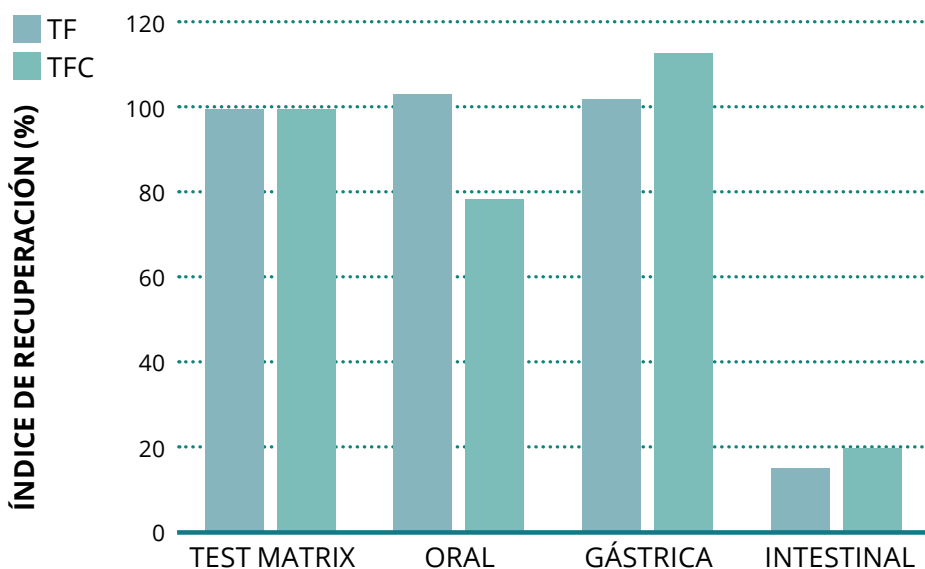


FIGURA 2
Índice de recuperación del contenido fenoles totales (TPC) y contenido de flavonoides totales (TFC).

Polyphenolic profile of the two fractions (pellet fraction (PF) and soluble chime fraction (SCF)) obtained after each step (oral, gastric and intestinal) of in vitro gastrointestinal digestion of maqui berry extract.										
COMPOUND	TEST MATRIX	MOUTH STEP			GASTRIC STEP			INTESTINAL STEP		
		PF	SCF	TOTAL	PF	SCF	TOTAL	IN	OUT	TOTAL
Anthocyanins										
Delphinidin-3-sambubioside-5-glucoside	2.91 ± 0.02 ^{de}	1.40 ± 0.02	0.33 ± 0.00	1.73 ± 0.01 ^{cd}	1.47 ± 0.01	0.61 ± 0.02	2.08 ± 0.01 ^{de}	N.D.	N.D.	-
Delphinidin-3,5-diglucoside	4.13 ± 0.09 ^{ab}	1.83 ± 0.01	0.41 ± 0.01	2.24 ± 0.04 ^{ab}	2.26 ± 0.02	0.92 ± 0.01	3.18 ± 0.00 ^{bc}	N.D.	N.D.	-
Cyanidin-3-sambubioside-5-glucoside	2.63 ± 0.11 ^{af}	0.90 ± 0.01	0.57 ± 0.01	1.47 ± 0.06 ^{de}	1.08 ± 0.02	0.69 ± 0.00	1.77 ± 0.02 ^{ef}	N.D.	N.D.	-
Cyanidin-3,5-diglucoside	3.86 ± 0.09 ^{ac}	1.52 ± 0.14	0.53 ± 0.01	2.05 ± 0.05 ^{cd}	1.44 ± 0.03	0.82 ± 0.00	2.26 ± 0.01 ^{bd}	N.D.	N.D.	-
Delphinidin-3-sambubioside	6.92 ± 0.10 ^{aa}	2.43 ± 0.55	0.73 ± 0.01	3.16 ± 0.15 ^{aa}	2.72 ± 0.06	1.47 ± 0.02	4.19 ± 0.04 ^{ab}	N.D.	N.D.	-
Delphinidin-3-glucoside	7.15 ± 0.12 ^{aa}	2.71 ± 0.26	0.55 ± 0.00	3.26 ± 0.25 ^{aa}	3.30 ± 0.02	1.56 ± 0.02	4.86 ± 0.03 ^{aa}	N.D.	N.D.	-
Cyanidin-3-sambubioside	3.26 ± 0.04 ^{ad}	0.45 ± 0.12	0.21 ± 0.01	0.65 ± 0.11 ^{ef}	0.53 ± 0.02	0.39 ± 0.01	0.92 ± 0.01 ^{gh}	N.D.	0.02 ± 0.0	0.02 ± 0.0 ^{aa}
Cyanidin-3-glucoside	1.85 ± 0.01 ^{as}	0.45 ± 0.09	0.16 ± 0.00	0.61 ± 0.02 ^{ef}	0.66 ± 0.01	0.35 ± 0.02	1.01 ± 0.00 ^{gg}	N.D.	0.01 ± 0.0	0.01 ± 0.0 ^{ab}
Flavonoids										
Myricetin-3-galactoside	50.62 ± 2.4 ^{af}	16.35 ± 0.30	7.68 ± 0.33	24.03 ± 0.21 ^{gh}	19.81 ± 0.38	13.61 ± 0.02	33.42 ± 0.25 ^{ai}	N.D.	N.D.	-
Myricetin-3-glucoside	165.57 ± 3.01 ^{ad}	54.19 ± 0.12	31.15 ± 0.84	85.34 ± 0.54 ^{cd}	56.56 ± 0.31	44.00 ± 0.11	100.56 ± 0.23 ^{bd}	N.D.	N.D.	-
Quercetin-galloyl-hexoside	161.40 ± 2.19 ^{bd}	39.99 ± 0.09	12.61 ± 0.30	52.60 ± 0.15 ^{ef}	47.05 ± 0.73	28.38 ± 0.03	75.43 ± 0.32 ^{de}	N.D.	N.D.	-
Quercetin-galloyl-hexoside	116.66 ± 2.06 ^{ae}	49.08 ± 0.28	4.75 ± 0.18	53.83 ± 0.24 ^{ef}	40.04 ± 0.34	32.74 ± 0.06	72.78 ± 0.14 ^{bf}	N.D.	N.D.	-
Rutin	450.67 ± 2.57 ^{ac}	110.53 ± 0.8	131.19 ± 0.48	241.72 ± 0.61 ^{ab}	111.67 ± 1.68	95.79 ± 0.06	207.46 ± 0.78 ^{ac}	9.82 ± 0.28	74.75 ± 1.38	84.57 ± 0.68 ^{ab}
Ellagic acid	936.59 ± 1.40 ^{aa}	258.0 ± 0.11	68.15 ± 0.24	326.15 ± 0.16 ^{aa}	262.74 ± 2.12	146.12 ± 0.05	408.86 ± 1.52 ^{aa}	3.22 ± 0.09	28.63 ± 0.48	31.85 ± 0.28 ^{cd}
Quercetin-3-galactoside	43.74 ± 0.61 ^{aj}	4.36 ± 0.02	1.93 ± 0.25	6.29 ± 0.09 ^{aj}	4.51 ± 0.14	3.34 ± 0.07	7.85 ± 0.09 ^{ak}	2.15 ± 0.04	14.25 ± 0.32	16.40 ± 0.15 ^{cd}
Quercetin-3-glucoside	99.42 ± 1.47 ^{ag}	33.37 ± 0.06	12.61 ± 0.30	45.98 ± 0.18 ^{ag}	30.95 ± 0.23	19.27 ± 0.03	50.22 ± 0.11 ^{ah}	N.D.	N.D.	-
Quercetin-3-xyloside	32.69 ± 0.26 ^{ak}	13.98 ± 0.13	4.75 ± 0.18	18.73 ± 0.15 ^{aj}	13.69 ± 0.30	7.36 ± 0.04	21.05 ± 0.13 ^{aj}	N.D.	N.D.	-
Dimethoxy-quercetin	502.17 ± 0.91 ^{ab}	188.3 ± 0.35	45.67 ± 0.21	233.99 ± 0.29 ^{ac}	170.13 ± 1.13	83.03 ± 0.02	253.16 ± 0.43 ^{ab}	19.48 ± 0.02	118.52 ± 1.87	138.00 ± 0.89 ^{aa}
Myricetin	103.13 ± 0.30 ^{af}	38.65 ± 0.20	5.91 ± 0.17	44.56 ± 0.18 ^{ag}	35.83 ± 0.31	14.76 ± 0.75	50.59 ± 0.53 ^{ah}	N.D.	N.D.	-
Quercetin	85.41 ± 0.88 ^{ah}	51.37 ± 0.09	6.10 ± 0.04	57.47 ± 0.061 ^{ae}	49.31 ± 0.32	16.43 ± 0.05	65.74 ± 0.14 ^{ag}	N.D.	N.D.	-

Anthocyanins (Values expressed as mg of each compound/g sample)

Flavonoids (Values expressed as µg of each compound/g sample)

For the same phenolic compound, values in the same row followed with same lower case letter (a-d) are not significantly different (p>0.05) according to Tukey's Multiple Range Test.

For the same digestion step, values in the same column followed with same upper case letter are not significantly different (p>0.05) according to Tukey's Multiple Range Test.

TABLA 1

(2005a) estos valores sugieren la existencia de cambios en estos componentes, tales como: I) Modificación química estructural, II) Incremento o disminución de solubilidad, o III) Interacción con otros componentes.

3.2 Estabilidad de componentes polifenólicos durante la digestión:

Los resultados del total de los veinte compuestos polifenólicos se observa en la tabla 1. Fueron identificadas: antocianinas (8 compuestos), Flavonoles (11 compuestos) y ácido elágico. Los resultados obtenidos están de acuerdo con Schreckinger et al. (2010) y Brauch et al. (2016). Los resultados observados en la tabla 1 sugieren que durante la etapa oral las antocianinas fueron menos liberadas que durante la extracción química, quizá debido al escaso contacto con las enzimas. En la etapa gástrica, las antocianinas detectadas tuvieron un aumento de concentración comparada con la etapa oral, sin embargo, su contenido fue menor comparado con en la matriz control.

En relación a los flavonoides y ácidos fenólicos (tabla 1), 12 compuestos fueron identificados, principalmente quercetina, miricetina y derivados de ambas, además de ácido elágico quien estaba presente en mayor concentración.

Para la determinación de la estabilidad de cada flavonoide individual y componente fenólico presentes en maqui, se midió su concentración después de cada etapa de digestión. Al final de la etapa oral, todos los flavonoides y ácidos fenólicos identificados

disminuyen su concentración en relación a la matriz control. El ácido elágico, el principal componente disminuye 65,17%.

Este fenómeno puede ser explicado debido a que los compuestos podrían estar unidos a proteínas o fibras en la matriz control a través de diferentes mecanismos, tales como:

enlaces hidrógeno, enlaces covalentes o interacciones hidrofóbicas, lo que hace que no estén disponibles para liberarse en esta etapa.

En la etapa gástrica se identificaron

los mismos 12 compuestos y como ocurre con las antocianinas, hubo un ligero aumento en los valores de concentración respecto a la matriz control. Los resultados obtenidos sugieren que la disminución en la concentración de flavonoides y ácidos fenólicos de maqui con referencia a la matriz de ensayo podría explicarse por la interacción con otros constituyentes alimenticios, causando cambios en su peso molecular, solubilidad y estructura química (Scalbert and Williamson, 2000).

Entre otras como las condiciones gástricas (principalmente pH y actividad enzimática) que afectan la liberación y estabilidad de estos compuestos. Al final de la digestión intestinal (Tabla 1), se encontró una reducción drástica de compuestos polifenólicos. Sólo se identificaron cuatro compuestos de

flavonoides y ácido fenólico (rutina, ácido elágico, quercetina-3-galactosida y dime-toxi-quercetina). Los valores de concentración fueron mayores en la fracción OUT que en la fracción IN.

Además, Saura-Calixto et al. (2007) informaron que la reducción, en la concentración de compuestos fenólicos, en condiciones alcalinas se relacionó con la formación de complejos entre estos compuestos y los iones metálicos, proteínas y / o fibra.

3.3 Propiedades antioxidantes: La actividad antioxidante del maqui, después de cada etapa de digestión in vitro, permaneció sin cambios en comparación con la extracción metanólica de maqui. Para determinar las propiedades antioxidantes del maqui, se utilizaron cuatro metodologías diferentes en este trabajo debido a que un solo análisis analítico no es capaz de cuantificar completamente las propiedades antioxidantes totales de una muestra, básicamente por los diferentes

mecanismos inherentemente involucrados. Por esta razón, se emplea típicamente en combinación una serie de ensayos complementarios antioxidantes. La Tabla 2 muestra los valores de actividad antioxidante obtenidos, después de cada fase de digestión gastrointestinal in vitro, de frutos de maqui usando ensayos DPPH, ABTS, FRAP y FIC. En el ensayo de DPPH, la muestra no digerida tenía valores de 12,40 mg TE / g. Después de la fase oral, los valores tuvieron una ligera reducción del

Biodisponibilidad:

Se refiere a la proporción de un nutriente que nuestro organismo absorbe de los alimentos y que utiliza para las funciones corporales normales.

PROPIEDAD ANTIOXIDANTE	MATRIZ CONTROL	ORAL				GÁSTRICA				INTESTINAL			
		SCF	PF	TOTAL	% VAL.	SCF	PF	TOTAL	% VAL.	IN	OUT	TOTAL	% VAL.
DPPH	12.40 ± 0.10 ^b	3.33 ± 0.00	8.01 ± 0.00 ^a	11.33 ± 0.00 ^c	-8.6	3.4 ± 0.00 ^b	10.55 ± 0.01	13.95 ± 0.57	12.5	0.67 ± 0.001 ^a	2.38 ± 0.00 ^a	3.05 ± 0.01 ^d	-75.4
FRAP	36.19 ± 1.60 ^b	10.71 ± 0.36 ^b	24.26 ± 0.96 ^a	34.97 ± 0.53 ^b	-3.4	13.24 ± 0.12 ^b	31.92 ± 0.78	45.16 ± 0.55 ^a	24.8	2.11 ± 0.01 ^a	7.28 ± 0.18 ^a	9.38 ± 0.10 ^c	-74.1
FIC	0.30 ± 0.10	0.11 ± 0.00 ^a	0.006 ± 0.00 ^b	0.17 ± 0.00 ^c	-42.6	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	-100	0.14 ± 0.00 ^b	0.54 ± 0.00 ^a	0.58 ± 0.01 ^a	126.9
ABTS	9.08 ± 0.620 ^b	2.65 ± 0.16 ^b	5.46 ± 0.10 ^a	8.11 ± 0.11 ^c	-10.7	3.97 ± 0.05 ^a	6.39 ± 0.76 ^a	10.37 ± 0.42 ^a	14.1	0.32 ± 0.01 ^b	1.12 ± 0.16 ^a	1.44 ± 0.02 ^d	-84.2

TABLA 2

Propiedades antioxidantes de dos fracciones medidas por DPPD, FRAP, FIC y ABTS después de cada etapa de digestión in vitro.

ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE	ORAL		GÁSTRICA		INTESTINAL	
	TPC	TFC	TPC	TFC	TPC	TFC
DPPH	0,998	1,000	0,999	-0,763	1,000	0,995
FRAP	0,991	0,996	0,987	-0,844	0,998	0,989
FIC	-0,972	-0,983	0,000	0,000	1,000	0,993
ABTS	0,999	0,999	0,950	-0,913	0,983	0,996

TABLA 2

Coefficientes de correlación entre fenoles totales (TPC) o flavonoides totales (TFC) y actividad antioxidante (DPPH, FRAP, FIC y ABTS) después de cada etapa de digestión in vitro.

8,62% respecto al extracto inicial. Las fases gástrica e intestinal tuvieron un profundo impacto en la actividad antioxidante del maqui determinada por DPPH. De este modo, la digestión gástrica provocó un aumento del 12,50% en la capacidad antioxidante respecto a los valores iniciales del extracto maqui. Sin embargo, la digestión intestinal produjo una reducción del 75,40% en la actividad antioxidante con referencia a muestra no digerida. En cuanto al ensayo de ABTS, como ocurre con DPPH, se obtuvo una ligera reducción en la actividad antioxidante después de la etapa oral con respecto a la muestra no digerida. En la digestión gástrica los valores de ABTS aumentaron 14,13% con respecto a los valores iniciales. Estos resultados están relacionados con los obtenidos por Chandrasekara y Shahidi (2012). En la digestión intestinal, se obtuvo una gran reducción de antioxidante (84,16%) con respecto a muestras no digeridas. Esta disminución de la actividad antioxidante podría provenir de la concentración más baja de compuestos polifenólicos, principalmente antocianinas, obtenidos en esta etapa de la digestión gastrointestinal. Adicionalmente, como se mencionó Celep et al. (2015), las interacciones con otros componentes de los alimentos, así como las variaciones en los valores de pH, podrían provocar variaciones en la actividad antioxidante. En cualquier caso, esta reducción en la actividad antioxidante obtenida en esta fase de la digestión gastrointestinal estuvo de acuerdo con los reportados por varios autores (Correa-Bentanzó et al., 2014; Gullón et al., 2015b).

Con relación a FRAP, los resultados obtenidos (Tabla 2) mostraron que se obtuvo una ligera reducción en los valores de FRAP al final de la etapa oral respecto a la muestra no digerida. Después de la fase gástrica, los valores de FRAP aumentaron 24,77% respecto a los valores iniciales de los extractos de maqui. Este hecho estaba en concordancia con Gullón et al. (2015a). Los valores de FRAP obtenidos en la fracción "IN" fueron de 2,11 mg / g de muestra, lo que significa que se obtiene una potencia reductora menor.

La Tabla 2 muestra los valores de la actividad quelante de iones ferrosos (FIC) de los extractos de maquis digeridos. Al final de la digestión oral, los valores de FIC se redujeron 42,64%. Estos valores sugieren que los compuestos bioactivos con propiedades quelantes estaban fuertemente unidos a otros constituyentes de la matriz; como la fibra o proteínas y su liberación no se produjo de manera activa en esta etapa digestiva. En la etapa gástrica se obtuvo una reducción del 100% con respecto a la muestra no digerida, lo que significa que

las condiciones de pH y / o enzimas ejercían un efecto considerable sobre compuestos bioactivos con capacidad quelante. Sin embargo, al final de la digestión intestinal, la actividad quelante aumentó un 126,85% con respecto a la muestra no digerida. Este aumento en la capacidad quelante podría deberse a la liberación de varios compuestos como: ácidos fenólicos, flavonoides u otros constituyentes, tales como ascorbato, carbohidratos reductores, tocoferoles, carotenoides o pigmentos que podrían contribuir a la actividad quelante de la muestra digerida. La actividad antioxidante de las soluciones de extracto depende siempre de la composición y de la concentración de sus antioxidantes, principalmente compuestos polifenólicos. Genskowsky et al. (2016) mencionaron que las propiedades antioxidantes de los compuestos polifenólicos presentes en los frutos, en general, y en el maqui en particular, son complicadas para enlazarse a un compuesto o grupos específicos debido a su complejidad y variabilidad. Por lo tanto, la actividad antioxidante podría ser causada por los principales compuestos pre-presentados en maqui o un efecto sinérgico entre los compuestos principales y los menores. Por lo tanto, la Tabla 3 muestra las correlaciones entre el perfil polifenólico (TPC y TFC) y la actividad antioxidante en los extractos de baya maqui medida con ensayos ABTS, DPPH, FIC y FRAP, después de cada etapa (oral, gástrica e intestinal) de digestión gastrointestinal in vitro.

4. CONCLUSIONES

Esta es la primera vez que la bioaccesibilidad y la estabilidad de los compuestos polifenólicos del maqui han sido analizados a lo largo de las diferentes fases de la digestión gastrointestinal. Este trabajo demuestra que los compuestos polifenólicos presentes en maqui son liberados, principalmente, en las fases tempranas de la digestión gastrointestinal donde podrían ejercer la bioactividad, como compuestos antioxidantes, después de su absorción en la digestión gástrica. Sin embargo, la estabilidad, principalmente de compuestos de antocianinas, son afectados intensamente en la última fase de la digestión, probablemente modificando sus propiedades fisicoquímicas, lo que se refleja en sus propiedades antioxidantes y en la bioaccesibilidad. Más estudios son necesarios para comprender la estabilización de compuestos flavonoides y antocianinas producida a través de interacciones de la matriz alimentaria, a manera de ayudar a proporcionar niveles suficientes de este tipo de compuestos para la absorción durante la digestión gastrointestinal.

AUTORES:

Raquel Lucas-Gonzalez^a, Sergio Navarro-Coves^a, José A. Pérez-Álvarez^a, Juana Fernández-López^a, Loreto A. Muñoz^b, Manuel Viuda-Martos^a ✉

^aIPOA Research Group (UMH-1 and REVIV-Generalitat Valenciana), Agro-Food Technology Department, Escuela Politécnica Superior de Orihuela, Miguel Hernández University, Orihuela, Alicante, Spain.

^bUniversidad Central de Chile, Facultad de Ingeniería, Chile.

TEXTO ORIGINAL:

Lucas-Gonzalez, R., Navarro-Coves, S., Pérez-Álvarez, J. A., Fernández-López, J., Muñoz, L. A., & Viuda-Martos, M. (2016). *Assessment of polyphenolic profile stability and changes in the antioxidant potential of maqui berry (Aristotelia chilensis (Molina) Stuntz) during in vitro gastrointestinal digestion*. Industrial Crops and Products, 94, 774-782. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.057.

BIBLIOGRAFÍA

- Bermúdez-Soto, M. J., F. A. Tomás-Barberán and M. T. García-Conesa (2007). "Stability of polyphenols in chokeberry (*Aronia melanocarpa*) subjected to in vitro gastric and pancreatic digestion." *Food Chemistry* 102(3): 865-874.
- Blasa, M., M. Candiracci, A. Accorsi, M. P. Piacentini, M. C. Albertini and E. Piatti (2006). "Raw Millefiori honey is packed full of antioxidants." *Food Chemistry* 97(2): 217-222.
- Brand-Williams, W., M. E. Cuvelier and C. Berset (1995). "Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity." *LWT - Food Science and Technology* 28(1): 25-30.
- Brauch, J. E., M. Buchweitz, R. M. Schweiggert and R. Carle (2016). "Detailed analyses of fresh and dried maqui (*Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz) berries and juice." *Food Chemistry* 190: 308-316.
- Carter, P. (1971). "Spectrophotometric determination of serum iron at the submicrogram level with a new reagent (ferrozine)." *Analytical Biochemistry* 40(2): 450-458.
- Celep, E., M. Charehsaz, S. Akyüz, E. T. Acar and E. Yesilada (2015). "Effect of in vitro gastrointestinal digestion on the bioavailability of phenolic components and the antioxidant potentials of some Turkish fruit wines." *Food Research International* 78: 209-215.
- Céspedes, C. L., M. El-Hafidi, N. Pavon and J. Alarcon (2008). "Antioxidant and cardioprotective activities of phenolic extracts from fruits of Chilean blackberry *Aristotelia chilensis* (Elaeocarpaceae), Maqui." *Food Chemistry* 107(2): 820-829.
- Correa-Betanzo, J., E. Allen-Vercoe, J. McDonald, K. Schroeter, M. Corredig and G. Paliyath (2014). "Stability and biological activity of wild blueberry (*Vaccinium angustifolium*) polyphenols during simulated in vitro gastrointestinal digestion." *Food Chemistry* 165: 522-531.
- Chandrasekara, A. and F. Shahidi (2012). "Bioaccessibility and antioxidant potential of millet grain phenolics as affected by simulated in vitro digestion and microbial fermentation." *Journal of Functional Foods* 4(1): 226-237.
- Genskowsky, E., L. A. Puente, J. A. Pérez-Álvarez, J. Fernández-López, L. A. Muñoz and M. Viuda-Martos (2015). "Assessment of antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with maqui berry (*Aristotelia chilensis*)." *LWT - Food Science and Technology* 64(2): 1057-1062.
- Genskowsky, E., L. A. Puente, J. A. Pérez-Álvarez, J. Fernández-López, L. A. Muñoz and M. Viuda-Martos (2016). "Determination of polyphenolic profile, antioxidant activity and antibacterial properties of maqui [*Aristotelia chilensis* (Molina) Stuntz] a Chilean blackberry." *Journal of the Science of Food and Agriculture: n/a-n/a*.
- Gironés-Vilaplana, A., N. Baenas, D. Villano, H. Speisky, C. García-Viguera and D. A. Moreno (2014). "Evaluation of Latin-American fruits rich in phytochemicals with biological effects." *Journal of Functional Foods* 7: 599-608.
- Gullon, B., M. E. Pintado, X. Barber, J. Fernández-López, J. A. Pérez-Álvarez and M. Viuda-Martos (2015). "Bioaccessibility, changes in the antioxidant potential and colonic fermentation of date pits and apple bagasse flours obtained from co-products during simulated in vitro gastrointestinal digestion." *Food Research International* 78: 169-176.
- Gullon, B., M. E. Pintado, J. A. Pérez-Álvarez and M. Viuda-Martos (2016). "Assessment of polyphenolic profile and antibacterial activity of pomegranate peel (*Punica granatum*) flour obtained from co-product of juice extraction." *Food Control* 59: 94-98.
- Kris-Etherton, P. M., K. D. Hecker, A. Bonanome, S. M. Coval, A. E. Binkoski, K. F. Hilpert, A. E. Griel and T. D. Etherton (2002). "Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer." *The American Journal of Medicine* 113(9, Supplement 2): 71-88.
- Leite, A. V., L. G. Malta, M. F. Riccio, M. N. Eberlin, G. M. Pastore and M. R. Maróstica Júnior (2011). "Antioxidant Potential of Rat Plasma by Administration of Freeze-Dried Jaboticaba Peel (*Myrciaria jaboticaba* Vell Berg)." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(6): 2277-2283.
- Mosele, J. I., A. Macià, M.-P. Romero and M.-J. Motilva (2016). "Stability and metabolism of *Arbutus unedo* bioactive compounds (phenolics and antioxidants) under in vitro digestion and colonic fermentation." *Food Chemistry* 201: 120-130.
- Mosele, J. I., A. Macià, M.-P. Romero, M.-J. Motilva and L. Rubió (2015). "Application of in vitro gastrointestinal digestion and colonic fermentation models to pomegranate products (juice, pulp and peel extract) to study the stability and catabolism of phenolic compounds." *Journal of Functional Foods* 14: 529-540.
- Oyaizu, M. (1986). "Studies on Products of Browning Reaction Antioxidative Activities of Products of Browning Reaction Prepared from Glucosamine." *The Japanese Journal of Nutrition and Dietetics* 44(6): 307-315.
- Riaz, M., M. Zia-Ul-Haq and B. Saad (2016). *The Role of Anthocyanins in Health as Antioxidant, in Bone Health and as Heart Protecting Agents. Anthocyanins and Human Health: Biomolecular and therapeutic aspects*. Cham, Springer International Publishing: 87-107.
- Rodríguez-Roque, M. J., M. A. Rojas-Graü, P. Elez-Martínez and O. Martín-Belloso (2013). "Soy milk phenolic compounds, isoflavones and antioxidant activity as affected by in vitro gastrointestinal digestion." *Food Chemistry* 136(1): 206-212.
- Rubilar, M., C. Jara, Y. Poo, F. Acevedo, C. Gutierrez, J. Sineiro and C. Shene (2011). "Extracts of Maqui (*Aristotelia chilensis*) and Murta (*Ugni molinae* Turcz.): Sources of Antioxidant Compounds and α -Glucosidase/ α -Amylase Inhibitors." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(5): 1630-1637.
- Saura-Calixto, F., J. Serrano and I. Goñi (2007). "Intake and bioaccessibility of total polyphenols in a whole diet." *Food Chemistry* 101(2): 492-501.
- Schreckinger, M. E., J. Lotton, M. A. Lila and E. G. de Mejia (2010). "Berries from South America: A Comprehensive Review on Chemistry, Health Potential, and Commercialization." *Journal of Medicinal Food* 13(2): 233-246.

Tu pasión
es lo que Chile necesita

Admisión
UCEN
2017



77% De Carreras Acreditadas / **86%** De empleabilidad

Universidad Central. Vocación país



3 años acreditada
DESDE DICIEMBRE 2014
HASTA DICIEMBRE 2017

GESTIÓN INSTITUCIONAL / DOCENCIA DE PREGRADO

admisionucentral.cl



UNIVERSIDAD
CENTRAL

INDEPENDENCIA • PLURALISMO • COMPROMISO



UNA EXPERIENCIA DE “PODA” EN UN ALGORITMO

En este artículo se muestra una experiencia obtenida en la cátedra de Diseño y Análisis de Algoritmos, de la Carrera de Ingeniería Civil en Computación e Informática de la Universidad Central de Chile. En ella se toca entre otros temas, ideas fundamentales para la obtención de Algoritmos Eficientes. En esta ocasión el tema es BackTracking (búsqueda en profundidad, vuelta atrás), Branch And Bound (poda de ramificaciones) y Programación Dinámica, mediante el estudio de un caso clásico de uso de BackTracking.

Keywords: BackTracking, Branch And Bound, Programación Dinámica.

Dentro del estudio del análisis de un algoritmo, comúnmente nos encontramos con una solución mediante Backtracking, se han intentado muchas formas de mejoría, pero la mayoría son sólo mejoras parciales, es en este contexto que se presentan las posibilidades de hacer Poda, también conocida como Branch and Bound. Para una explicación detallada usaremos un problema matricial a modo de ejemplo, el cual se ha usado en varias oportunidades para mostrar a los estudiantes como se pueden implementar diversas mejoras usando poda, como idea base, sobre un algoritmo de búsqueda en profundidad, con el adicional que en esta oportunidad un estudiante aplicó Programación Dinámica exitosamente a este problema.

PROBLEMA

Problema: Dada una matriz numérica cualquiera, se desea encontrar el camino de menor costo desde un vértice de esta al vértice opuesto, considerando un avance con vecindad 4. El costo de pasar de una casilla a otra esta dado por la diferencia del contenido de ambas.

Una primera solución usando búsqueda en profundidad está dada por el algoritmo mostrado en la figura 1.

Este algoritmo genera durante su búsqueda todas las posibilidades de camino que tiene un largo menor a $N*N$, si bien resuelve el problema, su costo es exponencial $O(n^2)$.

Resulta evidente que la razón de esta demora está en que se repiten muchas veces, caminos que no pueden ser mejores, por pasar reiteradas veces por casillas repetidas. Una primera mejora sería entonces evitar que se pase más de una vez por una casilla. Esto tiene diversas posibilidades:

- Evitar que se retroceda a la casilla desde la que se viene en el paso anterior.
- Evitar que se vuelva a alguna casilla, por la

que se ha pasado en varios pasos anteriores.

Con esto se logra reducir considerablemente el largo de los caminos de búsqueda, al evitar la creación de ciclos, que sólo aumentan el costo. Para lograr esto se agrega a la búsqueda una matriz que mantenga recuerdo de las casillas por las que se ha pasado anteriormente a fin de evitar repeticiones. El algoritmo obtenido se muestra en la figura 2.

Con esta mejoría, se logra que el árbol generado en la búsqueda pase de 4 ramificaciones a un máximo de 3 y que además no pase dos veces por la misma casilla.

A esta altura el tiempo real de espera para el termino del algoritmo bajo a exponencial $O(n^n)$.

Después de intentar varias ideas se encuentran dos que significan un real aporte a la poda.

Estas son cambiar la pregunta de $(costoActual < mejorCosto)$ y la verificación de $noMeDvuelvo(i,j)$ a la entrada del algoritmo. Con esto nuestro algoritmo queda de acuerdo a lo mostrado en la figura 3.

Hasta aquí eran las mejoras obtenidas por los estudiantes del curso de Diseño y Análisis de Algoritmos de la carrera de Ingeniería Civil en Computación e informática, donde se había planteado este problema a modo de tarea. Como la ciencia de los algoritmos es dinámica y las buenas ideas no dejan de brotar, el alumno Ithan Moreira, de la Escuela de Ingeniería Civil en Computación e Informática, propuso una mejora considerable, “seguir intentando sólo caminos parciales, que son mejores que otros caminos ya intentados”, esto implica la idea de un “camino optimo está formado, por una serie de caminos intermedios también óptimos”. Nuestro algoritmo queda entonces tal como se observa en la figura 4.

En él se agregó una matriz llamada mejorParcial, la que usando el concepto de Progra-

mación Dinámica, guarda el mejor camino obtenido hasta esa casilla, cuando vuelve a pasar por esa casilla con un costo mayor, poda el avance y retorna a buscar otra alternativa, pero si llega a esta con un costo mejor, reemplaza ese valor por la mejor alternativa.

Adicionalmente la función $todavíaEsBueno(i,j, costoActual)$ permite reemplazar la verificación de $paso < N*N$ para evitar un camino muy largo, que incluya ciclos, reemplaza la verificación $costoActual < mejorCosto$, pues avanza probando mientras esta condición se cumple y la verificación de $noMeDvuelvo(i,j)$, pues resulta imposible obtener un camino de menor costo repitiendo alguna casilla en el camino (figura 5).

FIGURA 1

```

public void recorre(int i, int j , int costoActual, int paso)
{
    if ( estaDentro(i,j)&&(paso < N*N))
    {
        if ( (i == N-1) && ( j == N-1)&& (costoActual<mejorCosto )) {
            mejorCosto = costoActual ;
            System.out.println(" se mejora costo a:"+mejorCosto );
        }
        if ((i+1)<N) recorre(i+1,j,Math.abs(M[i][j]-M[i+1][j])+costoActual,paso + 1);
        if ((j+1)<N) recorre(i,j+1,Math.abs(M[i][j]-M[i][j+1])+costoActual,paso + 1);
        if ((i-1)>=0)recorre(i-1,j,Math.abs(M[i][j]-M[i-1][j])+costoActual,paso + 1);
        if ((j-1)>=0)recorre(i,j-1,Math.abs(M[i][j]-M[i][j-1])+costoActual,paso + 1);
    }
}

```

FIGURA 2

```

public void recorre(int i, int j , int costoActual, int paso)
{
    if ( estaDentro(i,j)&&(paso < N*N))
    {
        yaPasePorAqui[i][j] = 1 ;
        if ( (i == N-1) && ( j == N-1)&& (costoActual<mejorCosto )) {
            mejorCosto = costoActual ;
            guardaMejorCamino();
            System.out.println(" se mejora costo a:"+mejorCosto );
        }
        // la funcion noMeDevuelvo Evita que se visite unacasilaporsegundavez
        if (((i+1)<N) &&noMeDevuelvo(i+1,j)) recorre(i+1,j,Math.abs(M[i][j]-M[i+1][j])+costoActual,paso +1);
        if (((j+1)<N) &&noMeDevuelvo(i,j+1)) recorre(i,j+1,Math.abs(M[i][j]-M[i][j+1])+costoActual,paso +1);
        if (((i-1)>=0)&&noMeDevuelvo(i-1,j)) recorre(i-1,j,Math.abs(M[i][j]-M[i-1][j])+costoActual,paso +1);
        if (((j-1)>=0) && noMeDevuelvo(i,j-1))recorre(i,j-1,Math.abs(M[i][j]-M[i][j-1])+costoActual,paso +1);
        yaPasePorAqui[i][j] = 0 ;
    }
}
public boolean noMeDevuelvo(int i, int j) {
    return yaPasePorAqui[i][j]==0;
}

```

FIGURA 3

```

public void recorre(int i, int j , int costoActual, int paso) {
    if ( estaDentro(i,j)&&(paso < N*N)&& (costoActual<mejorCosto )&& noMeDevuelvo(i,j))
    {
        yaPasePorAqui[i][j] = 1 ;
        if ( (i == N-1) && ( j == N-1)) {
            mejorCosto = costoActual ;
            guardaMejorCamino();
            System.out.println(" se mejora costo a:"+mejorCosto );
        }
        if ((i+1)<N) recorre(i+1,j,Math.abs(M[i][j]-M[i+1][j])+costoActual,paso +1);
        if ((j+1)<N) recorre(i,j+1,Math.abs(M[i][j]-M[i][j+1])+costoActual,paso +1);
        if ((i-1)>=0) recorre(i-1,j,Math.abs(M[i][j]-M[i-1][j])+costoActual,paso +1);
        if ((j-1)>=0) recorre(i,j-1,Math.abs(M[i][j]-M[i][j-1])+costoActual,paso +1);
        yaPasePorAqui[i][j] = 0 ;
    }
}

```

FIGURA 4

```

public void recorre(int i, int j , int costoActual , int paso)
{
    if ( estaDentro(i,j)&&(paso < N*N)&& (todaviaEsBueno(i,j,costoActual)))
    {
        yaPasePorAqui[i][j] = 1 ;
        mejorParcial[i][j] = costoActual ; // guardo el mejorcosto, porahora
        if ( (i == N-1) && ( j == N-1)) {
            mejorCosto = costoActual ;
            guardaMejorCamino();
            System.out.println(" se mejora costo a:"+mejorCosto );
        }
        if ((i+1)<N) recorre(i+1,j,Math.abs(M[i][j]-M[i+1][j])+costoActual,paso +1);
        if ((j+1)<N) recorre(i,j+1,Math.abs(M[i][j]-M[i][j+1])+costoActual,paso +1);
        if ((i-1)>=0) recorre(i-1,j,Math.abs(M[i][j]-M[i-1][j])+costoActual,paso +1);
        if ((j-1)>=0) recorre(i,j-1,Math.abs(M[i][j]-M[i][j-1])+costoActual,paso +1);
        yaPasePorAqui[i][j] = 0 ;
    }
}

```

FIGURA 5

```

public boolean todaviaEsBueno(int i, int j , int costoActual) {
    return costoActual<mejorParcial[i][j] ;
}

```

CONCLUSIONES

Las mejoras obtenidas permitieron usar matrices más grandes, las primeras versiones no permitían en un tiempo razonable, encontrar resultados sobre matrices de 10x10, las segundas versiones permitieron llegar en 20 minutos a matrices 20x20, la versión final permite en 2 minutos obtener soluciones de matrices de 500x500, lo que se puede considerar como una mejora significativa. Pues el algoritmo que originalmente era de $O(4^n)$ luego del uso de programación dinámica llega a ser de $O(n^2)$.

APLICABILIDAD

En un trabajo futuro es posible aplicar este concepto a la obtención de una mejor ruta entre dos ciudades considerando como costo las alturas usadas en el terreno, bajo el principio de "el mejor camino es el más plano", es decir el que tiene la menor cantidad de cuestas posibles, que en algún momento llevan a la construcción de túneles.

BIBLIOGRAFÍA

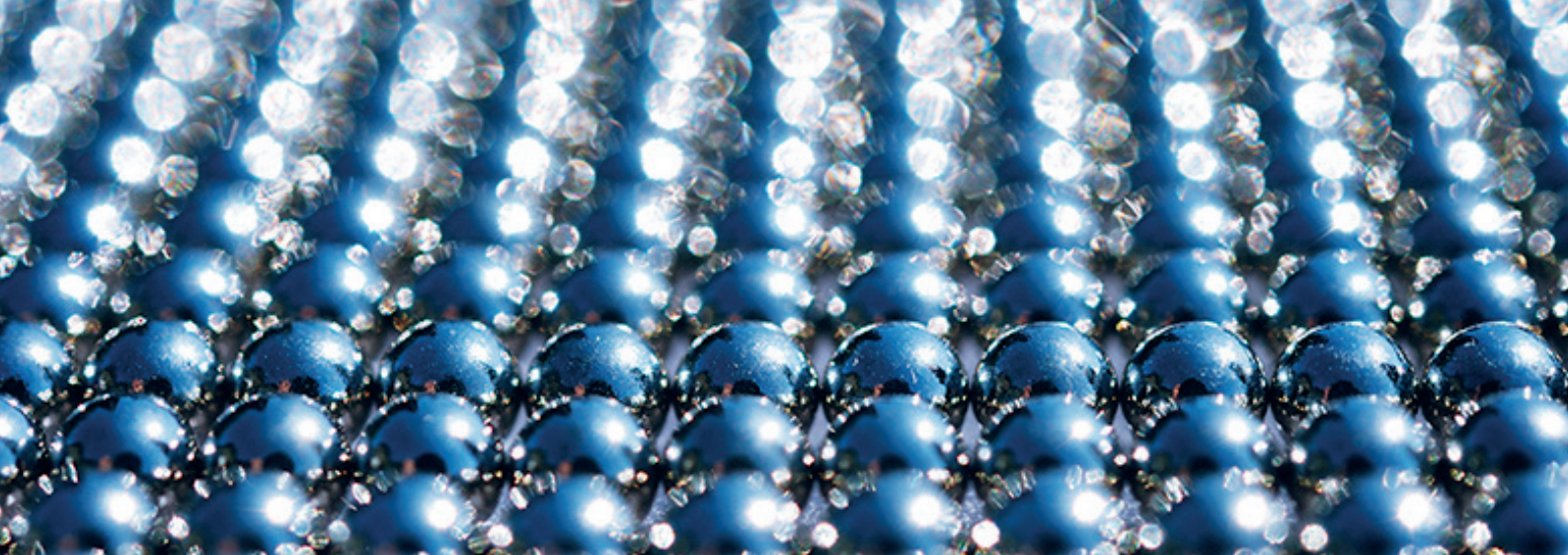
Gonzalez, I., P. Dreyse, D. Cortes-Arriagada, M. Sundararajan, C. Morgado, I. Brito, C. Roldan-Carmona, H. J. Bolink and B. Loeb (2015). "A comparative study of *Ir(III)* complexes with pyrazino[2,3-*f*][1,10] phenanthroline and pyrazino[2,3-*f*][4,7] phenanthroline ligands in light-emitting electrochemical cells (LECs)." *Dalton Transactions* 44(33): 14771-14781.

AUTOR:

Julio Andres Fuentealba Vivallo.

Escuela de Computación de Informática
Facultad de Ingeniería
Universidad Central

E-mail: julinspi@gmail.com ✉



MOLDEANDO METALES A ESCALA NANOMÉTRICA

Utilizando un molde a escala nanométrica se pueden moldear metales para que adopten una forma en particular. En este estudio se presenta una nueva técnica para obtener películas metálicas ultra-delgadas mediante la técnica de pulverización física de un metal (pulverización catódica en alto vacío o del inglés sputtering) y utilizando como molde el remanente de aluminio de membranas nano-porosas de aluminio anodizado. Utilizando una tasa de deposición alta del metal evaporado sobre el sustrato de aluminio anodizado, se puede crear una película delgada con baja adherencia, la cual se puede despegar para así obtener una lámina delgada con modulaciones como nanocolinas. La morfología de las películas con nanocolinas fue analizada por medio de microscopía de barrido de electrones (SEM – Scanning Electron Microscopy), confirmando así que la forma y ordenamiento del molde obtenido de la anodización de aluminio se traspassa a la película metálica. Adicionalmente, y como un ejemplo del uso de este tipo de sustrato, se ha depositado una película de metal magnético (Supermalloy) sobre el sustrato, para que adopte la forma de estas nanocolinas. Un resultado interesante que se encontró, es que cuando se aplica un campo magnético en la dirección perpendicular al plano, la película presenta un campo coercitivo (campo necesario para que la magnetización se anule) que crece proporcionalmente con el radio de curvatura de las nanocolinas. Este tipo de película magnéticamente blanda y con deformaciones, ofrece una nueva oportunidad para aplicaciones en sensores de campo magnético.

Moldear metales es una tarea que se ha practicado durante siglos, hoy en día las nuevas tecnologías nos permiten aplicar este principio para generar estructuras en la escala de los nanómetros. Estas estructuras las utilizamos como sustrato para generar películas muy delgadas fabricadas de material magnético y así otorgarles nuevas propiedades físicas.

Las películas delgadas de material metálico participan en un rango de aplicaciones muy amplio, ya sea en microelectrónica, dispositivos, maquinarias, herramientas, instrumentación médica y técnica, etc. Dentro de estas, se destacan las películas delgadas de plata (Ag) y cobre (Cu) por sus propiedades bactericidas y/o antibacterianas. Un forma de mejorar este tipo de películas, es modulándolas, ya que la superficie activa del metal se ve incrementada. Para esto se han utilizado diferentes técnicas para modular patrones en la superficie, las cuales han sido presentadas en este último tiempo. A pesar de que las películas continuas lisas han sido utilizadas para muchas aplicaciones [Elshabini, et. al. 1997], existen muchas ventajas en utilizar superficies curvas como sustrato [M. Albretch, et. al. 2005]. Por ejemplo, cuando hablamos de materiales magnéticos, las superficies curvas alteran las propiedades magnéticas de los siste-

mas depositados sobre estos, la propiedad más notable que se altera es: la anisotropía magnética, la cual es un factor importante al momento de determinar los procesos de reversión magnética. Además, los materiales auto-ensamblados o auto-organizados, representan una ruta económicamente más conveniente y más efectiva al momento de generar grandes áreas, comparados con los procesos de litografía óptica ó electrónica. Debido a que es más barato, escalable y se pueden fabricar en grandes áreas (del orden de centímetros cuadrados) este tipo de materiales ha sido intensamente estudiado para la industria de sensores, y dispositivos de grabación magnética de alta densidad.

Por una parte, se utilizan arreglos bidimensionales de partículas esféricas monodispersas de poliestireno como un sustrato para depositar películas de multicapas compuestas por una capa de Cobalto y una capa de Paladio Co/Pd [Albretch et. al. 2005 y Ulbricht et. al (2006)] y una capa de Cobalto y una capa de Platino Co/Pt [Eimuller et. al. 2008], además se han utilizado nanoesferas de sílica (óxido de silicio SiO₂) para depositar películas de multicapas compues-

tas de Hierro y Gadolinio Fe/Gd [Amaladass et. al. 2007, 2010]. Las nanoestructuras, para estos casos, están magnéticamente aisladas, son monodominios magnéticos, son monodispersas, y muestran una anisotropía magnética inducida por la forma esférica del sustrato. Por otro lado, Briones et. al. [Briones et. al. 2013] han estudiado películas delgadas de Cobalto Co depositadas sobre un sustrato polimérico (PDMS - polydimethylsiloxano) arrugado. Esta lámina elástica exhibe una modulación lateral del orden

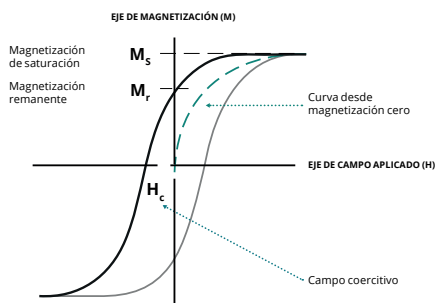
de los submicrómetros. Ellos observaron un mecanismo de magnetización más complejo que el mecanismo de magnetización coherente que presenta una película continua, además de una anisotropía uniaxial (con dirección preferencial en

una única dirección) natural en este tipo de sistemas.

Utilizando membranas nanoporosas de aluminio anodizado (AAO) se puede encontrar otra alternativa para obtener un medio con nanopatrones. Zhao et. al. prepararon arreglos de nanodots a partir de una membrana de AAO utilizada como sustrato [Zhao et. al. 2006]. En este caso el

Anodización de aluminio:

Se denomina anodización al proceso electro-lítico que hace crecer la capa de óxido natural en la superficie de una pieza metálica. Si este proceso se hace en un ácido que disuelva parcialmente al óxido de aluminio, la forma del óxido de aluminio que se obtiene es como la de un panal de abejas: con agujeros (poros) ordenados hexagonalmente.



Curva de histéresis: Si se aplica un campo externo a un material magnético, todos los momentos magnéticos estarán forzados a ir en la dirección del campo. Si se retira ese campo, queda una magnetización remanente, incluso sin campo externo aplicado. Para llevar la magnetización a cero nuevamente, se debe aplicar un campo magnético en la dirección opuesta a la dirección en la que se aplicó el campo magnético inicial. El campo magnético necesario para llevar la magnetización remanente a cero, se llama campo coercitivo. Los materiales que son muy duros magnéticamente hablando (con gran intensidad de momento magnético), tienen un campo coercitivo muy grande.

material se deposita directamente sobre los poros de la AAO por medio de evaporación de metales (sputtering o evaporación por e-beam (haz de electrones)).

En otro estudio, Rosa et. al. [Rosa et. al. 2009] utilizaron membranas de alúmina (con geometría controlada) como molde para poder replicar el orden de la alúmina en una superficie polimérica (PMMA - polimetilmetacrilato) por medio de litografía suave. El método se basa en aplicar un polímero en el aluminio remanente de una anodización; este aluminio contiene una estructura de nanovalles ordenados de forma hexagonal. Una vez que el polímero se ha curado se vuelve duro y permanece rígido. El siguiente paso, consta en sumergir todo el sistema en una solución química (0.10 M CuCl₂, 20% v/v HCl) que solo disuelve al aluminio, y así el polímero remanente queda con la impresión de nanocolinas por toda su superficie. Si se utiliza el mismo procedimiento pero se reemplaza el polímero por metal, como Plata Ag, por ejemplo, entonces se obtienen dos metales pegados (plata y aluminio), los

cuales no pueden ser despegados por el método descrito, ya que el ataque químico disolvería tanto al aluminio como a la plata.

Entonces, se requiere un método alternativo para modular metales. Adicionalmente, Rosa et. al. Depositaron una película de Cobalto Co en la superficie polimérica para obtener un compuesto de nanocolinas de PMMA/Co. Además depositaron multicapas de Cobalto y Cromo Co/Cr sobre la película de Cobalto Co. En ese trabajo, ellos encontraron que las propiedades magnéticas cambian en función de la periodicidad de los nanovalles en el aluminio.

Todos estos estudios consideran estructuras de Co, las cuales son interesantes debido a la larga anisotropía magnetocristalina que posee este material, la cual favorece en la mayoría de los casos la magnetización con dirección perpendicular (fase HCP) al plano de la película [Cho et. al. 2006, Ivanov et. al. 2013]. Hasta ahora no existe un reporte que investigue un material magnético blando sobre sustratos de nanocolinas, el cual entregue información solo de la contribución a la anisotropía debido a la forma (o a la deformación) impuesta por el sustrato sobre la película. Por ejemplo, un material magnéticamente blando, como lo es el Permalloy (una aleación de Níquel y Hierro Ni-Fe) que ha sido utilizada por décadas por la industria de la microelectrónica. Si se adhiere molibdeno Mo, cobre Cu o cromo Cr a esta aleación, y además se le realiza un tratamiento térmico (cercano a los 500°C), se produce un material llamado Supermalloy [English et. al. 1967, Ma et. al. 2014], un material que exhibe un bajo campo magnético coercitivo y una alta permeabilidad (120.000) [Neamtu

et. al. 2014]. Es decir, prácticamente no tiene una anisotropía.

Siguiendo estas ideas, en este trabajo hemos introducido un método nuevo para la modulación de películas metálicas delgadas. Utilizando una alta tasa de deposición durante la deposición del metal no-magnético sobre el molde de aluminio (con esto se produce una baja adhesión), se pueden separar

las dos superficies metálicas y con esto se puede imprimir el patrón del aluminio sobre el metal no-magnético, como oro Au, Plata Ag ó Cobre Cu, replicando así la simetría del aluminio anodizado (ver la figura 1 y 2). El sustrato de aluminio no sufre daños, así que puede volver a ser reutilizado si es necesario. Adicionalmente, se ha depositado Supermalloy sobre la estructura de nanocolinas obtenidas, y así se puede obtener una película con deformaciones impuestas por las nanocolinas del sustrato. Las propiedades magnéticas se investigaron por medio de magnetometría tipo magnetómetro de muestra vibrante (VSM

– Vibrating Sample Magnetometer) a temperatura ambiente y la morfología de las muestras fue estudiada por medio de un microscopio de barrido electrónico (SEM – scanning electron microscopy). Como el Supermalloy tiene

una alta permeabilidad, contrario a lo que pasa con el cobalto, este material tiene una muy baja anisotropía cristalina, entonces la anisotropía de forma será la responsable por los cambios en las propiedades magnéticas que se observen en los experimentos. Estos sustratos con nanopatrones ofrecen un grado de libertad extra al sistema el cual ofrece nuevas oportunidades al momento de hacer la ingeniería en la funcionalización de nano estructuras magnéticas.

Aluminio

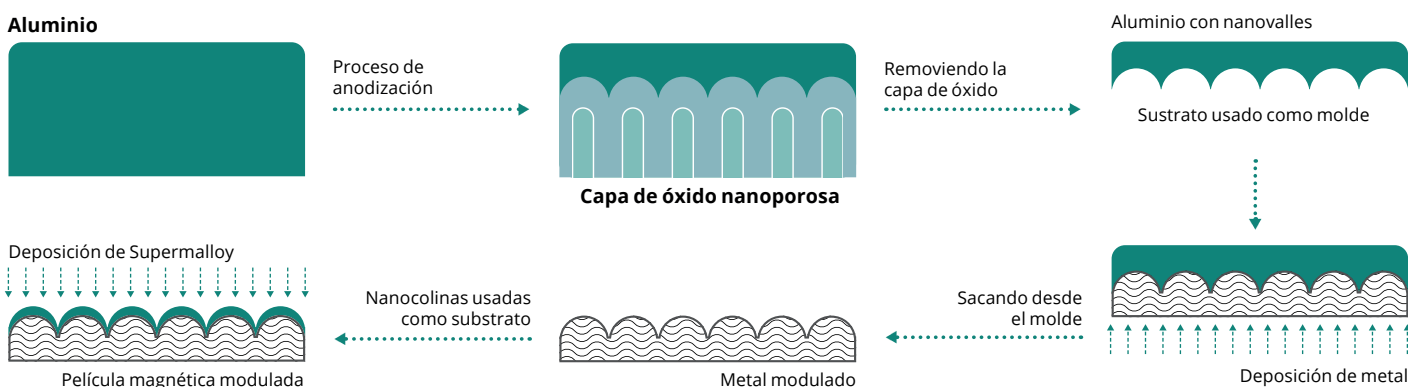


FIGURA1

Esquema de proceso de obtención de un sustrato metálico con modulación de nanocolinas y posterior depósito de un material magnético (Supermalloy). Desde arriba a la izquierda y siguiendo las flechas: (1) lámina de aluminio de alta pureza, (2) mediante el proceso de anodización se obtiene una membrana de alúmina porosa, (3) se remueve la membrana de alúmina porosa y se obtiene un aluminio con un patrón de nanovalles, (4) se deposita un material metálico y (6) se remueve de la superficie de aluminio para finalmente (6) depositarle una película magnética la cual tiene deformaciones como colinas.

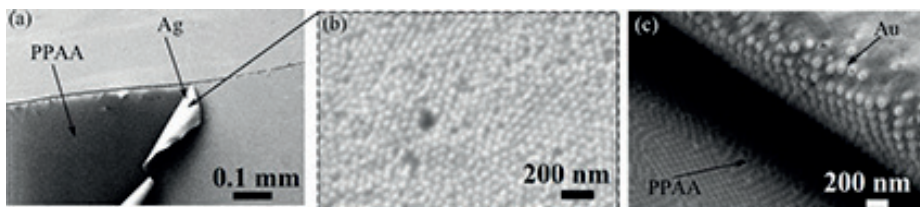


FIGURA 2

(a) Momento del despegado de una lámina metálica de plata Ag del sustrato con nanovalles del aluminio. (b) Se observan los elementos de nanocolinas de plata de la cara que estaba en contacto con el aluminio con nanovalles. (c) nanocolinas de oro despegándose de el sustrato de aluminio nanoestructurado.

2. Preparación de muestras y caracterización morfológica.

La manufactura de las muestras incluye los siguientes pasos:

2.1 Obteniendo un sustrato de aluminio con nanovalles:

Este primer paso consiste en la anodización de aluminio, por un periodo de 6 horas con diferentes voltajes, de una lámina de aluminio bajo diferentes soluciones ácidas (ácido fosfórico, ácido oxálico y ácido sulfúrico). Los detalles acerca de este método pueden ser encontrados en variadas publicaciones [Escrig et. al, 2008, Cortés et. al, 2009, Palma et. al. 2013]. Luego la alúmina se remueve selectivamente [Escrig et. al. 2008] para así obtener una muestra de aluminio con nanovalles ordenados hexagonalmente. Los parámetros geométricos de la membrana de alúmina quedan definidos por los parámetros utilizados en la anodización (solución ácida, voltaje, temperatura, tiempo).

2.2 Nano modulación de un material no-magnético: El aluminio nanoestructurado se utiliza como un molde para imprimir el patrón hacia una superficie metálica. Para esto se han depositado metales como Oro Au, Plata Ag y Cobre Cu en el aluminio. Todos los materiales tienen una alta pureza (99.99% de la compañía Kurt J. Lesker). Para obtener una baja adhesión entre los metales no-magnéticos depositados (debido a la diferencia de temperatura y diferente constricción entre ambos metales), hemos utilizado un una alta tasa de deposición (entre 59 y 127 nm por minuto, la cual es diferente para cada metal depositado). Esta tasa se obtiene colocando la muestra muy cercana a la fuente de evaporación de metales. Además, el hecho de que el sustrato esté tan cerca de la fuente de evaporación metálica, produce un calentamiento local que ayuda a la baja adhesión entre los metales.

2.2.1 Lámina de Oro nanoestructurada: Los parámetros utilizados para la deposición de oro sobre aluminio con nanovalles son: presión base de 0.15×10^{-6} mbar, un flujo de Ar de 15 sccm, una presión de trabajo de 6.67×10^{-3} mbar y una potencia de 50 W. Para una tasa de deposición de 59 nm/min se obtiene un espesor de 885 ± 35 nm depositando por un tiempo de 900 s.

2.2.2 Lámina de Cobre nanoestructurada: Los parámetros utilizados para la deposición de cobre sobre aluminio con nanovalles son: presión base de 0.15×10^{-6} mbar, un flujo de Ar de 20 sccm, una presión de trabajo

de 6.67×10^{-3} mbar y una potencia de 50 W. Para una tasa de deposición de 91 nm/min se obtiene un espesor de 912 ± 12 nm depositando por un tiempo de 600 s.

2.2.3 Lámina de plata nanoestructurada:

Los parámetros utilizados para la deposición de plata sobre aluminio con nanovalles son: presión base de 6.67×10^{-6} mbar, un flujo de Ar de 15 sccm, una presión de trabajo de 6.67×10^{-3} mbar y una potencia de 50 W. Para una tasa de deposición de 127 nm/min se obtiene un espesor de 633 ± 21 nm depositando por un tiempo de 300 s.

2.3 REMOVIENDO EL MATERIAL METÁLICO DEL SUBSTRATO

Se puede remover el sustrato metálico del aluminio fácilmente, solo pelando el material metálico de la superficie del aluminio. En nuestro caso utilizamos una cinta adhesiva sobre el material metálico y así el sustrato metálico que se despegue queda inmediatamente soportado sobre otra estructura. Entonces la lámina metálica presenta sobre su superficie una suave estructura de nanocolinas, con diferentes

r(nm)	D(nm)	t(nm)
25	55	60
25	73	60
55	135	60
60	150	60
155	321	60

TABLA 1

Parámetros geométricos para películas nanoestructuradas de supermalloy sobre nanoestructuras de colinas metálicas. Los datos muestran el radio r , de las nanocolinas metálicas de plata, la distancia entre las nanocolinas, D , y el espesor, t , del material magnético depositado.

parámetros geométricos (ver tabla 1).

La morfología de estos patrones impresos en la superficie metálica, se estudió por medio de microscopía de barrido de electrones, utilizando un microscopio MA10, la figura 2 muestra la morfología de una superficie de plata con nanocolinas de radio 155 nm y 321 nm de distancia entre centros de elementos, aquí se puede ver con claridad como la estructura metálica adopta la forma del sustrato.

El material nanoestructurado se utiliza como sustrato para depositar una lámina magnética continua de Supermalloy (con una composición de 80% de Níquel Ni, 5% de Molibdeno Mo y balanceada con Manganese Mn y Hierro Fe (HYMU 80) con 99% de pureza de la compañía Kurt J. Lesker). En todos los sustratos, con diferentes geometrías, se depositó el material magnético al mismo tiempo por medio de un sputtering asistido por un magnetron, utilizando una presión base de 9.6×10^{-6} mbar y una presión de argón Ar^+ de 4.0×10^{-3} mbar. El espesor depositado de la lámina es de $t=60$ nm, y además, para proteger al material magnético de la oxidación se depositaron 5 nm de espesor de Tántalo Ta.

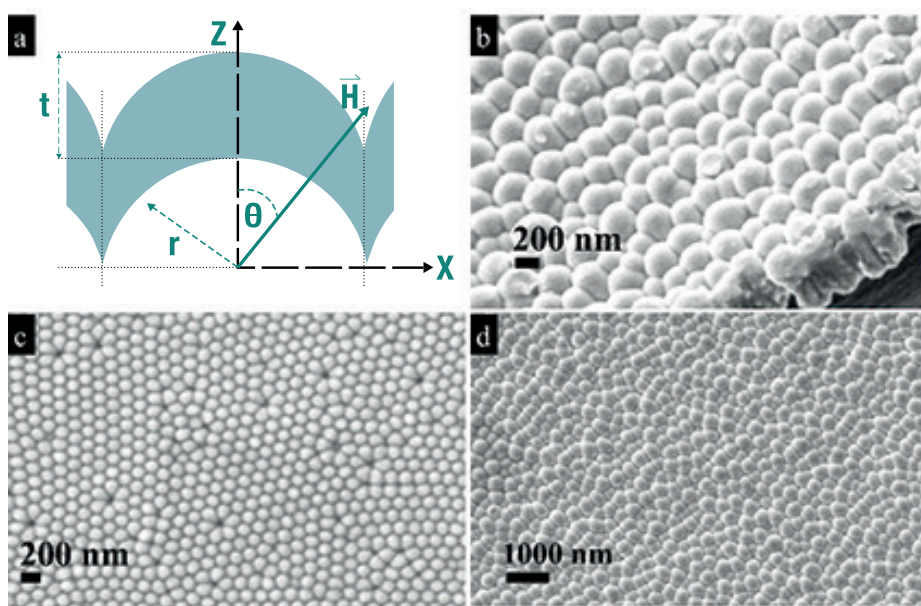
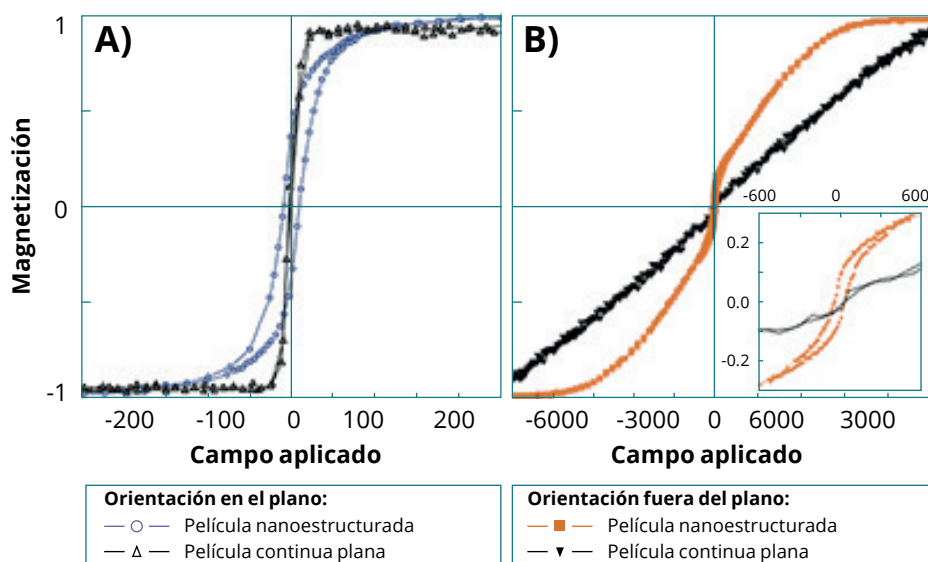


FIGURA 3

(a) Descripción geométrica de una vista lateral de una deformación en la lámina magnética. (b) imagen SEM de una estructura de plata con nanocolinas de 155 nm de radio y distancia entre elementos de 321 nm. (c) Imagen SEM de un film nanoestructurado de supermalloy con radio de 60 nm y distancia entre centros de 150 nm y (d) 155 nm de radio y distancia entre centros de 321 nm.



$r(\text{nm})$	$H_c^{\text{para}}(\text{Oe})$	$H_c^{\text{perp}}(\text{Oe})$
0	0,017	2,5
25	0,37	4,3
25	9,14	35,75
55	10,96	40,42
60	7,16	59,76
155	4,210	124,75

TABLA 2

Campos coercitivos para la película nanoestructurada de Supermalloy. Los datos muestran el radio r de la deformación, el campo coercitivo paralelo al plano de la película (H_c^{para}) y perpendicular a la película (H_c^{perp}).

FIGURA 4

Propiedades magnéticas de una película nanoestructurada de Supermalloy con radio de 55 nm y distancia entre centros de 135 nm. (a) Curvas de histéresis cuando el campo magnético externo se aplica en el plano de la película continua (triángulos negros) y en el plano de la película nanoestructurada (círculos azules). (b) Curvas de histéresis magnética cuando el campo magnético se aplica perpendicular al plano de la película continua (triángulos negros) y perpendicular al plano de la película nanoestructurada (cuadrados naranjos). La imagen que está insertada en la figura (b) corresponde a un acercamiento para observar la diferencia en las propiedades magnéticas de a película continua y la nanoestructurada.

Las figuras 2c y 2d muestran imágenes de un microscopio de barrido electrónico (SEM) para una película de Supermalloy sobre nanocolinas con radios de 60 y 155 nm respectivamente. Como se observa las imágenes revelan un ordenamiento hexagonal regular en el rango de los 2 micrómetros para las nanocolinas de 60 nm y el orden desaparece para las nanocolinas con diámetros de 155 nm. Estas diferencias se deben al proceso de anodización de cada muestra. Sin

embargo, se ve como la película de material magnético adopta la forma impuesta por el sustrato. Entonces el orden obtenido para $r=60\text{nm}$ permanece después de depositar la película magnética continua.

3. Caracterización magnética: Las curvas de magnetización se midieron utilizando un magnetómetro de gradiente de fuerza alternado (AGFM), donde el campo magnético externo aplicado para magnetizar la película se aplicó fuera del plano (0°) y en el

plano de la película continua (90°). La figura 3 muestra las curvas de magnetización para una película nanoestructurada de Supermalloy, con radio de las nanocolinas de 55 nm, y distancia entre centros de elementos de 135 nm. De la figura 3 (a) se puede observar que cuando el campo magnético se aplica en el plano del sustrato (90°), la muestra exhibe un incremento en el campo coercitivo comparado con el sustrato liso (sin nanoestructuras) (ver tabla 2).

Además, cuando el campo magnético se aplica perpendicular al plano de la película (0°), la curva de histéresis satura sus momentos magnéticos en la dirección del campo, así cuando la intensidad de campo magnético alcanza los 7 kOe y exhibe una forma tipo "S", con un campo coercitivo grande, comparado al caso cuando el campo magnético se aplica en el plano de la película. Esto puede ser atribuido a la existencia de una componente fuera del plano de la película.

Para investigar el efecto de la anisotropía de forma en las propiedades magnéticas de películas de Supermalloy en sustratos de plata Ag con nanocolinas, hemos resumido los resultados mostrando la variación del campo coercitivo y de la remanencia de la magnetización, en función del radio de las nanocolinas. Como el espesor de la película magnética es constante para todas las muestras, la variación en las propiedades magnéticas que se observa corresponde principalmente a la variación de la geometría impuesta por el sustrato de nanocolinas. Se observa que cuando el campo magnético se aplica en la dirección paralela al plano (90°), la coercividad permanece constante, independiente de el radio de las nanocolinas. Esto indica que si aplicamos un campo magnético externo en el plano de la muestra, el campo coercitivo de la muestra no varía con la existencia de las modulaciones. Este punto es importante ya que las películas preparadas por evaporación de metales, no son homogéneas y siempre presentan irregularidades e imperfecciones en la película. Concluimos entonces, que independientemente de las irregularidades el campo coercitivo de la muestra es similar al de una película magnética plana. Además la magnetización remanente exhibe un comportamiento no-monotónico, que alcanza un máximo cerca de los 60 nm. Este comportamiento se puede explicar desde el punto de vista de la interacción magnetostática entre las nanocolinas y de

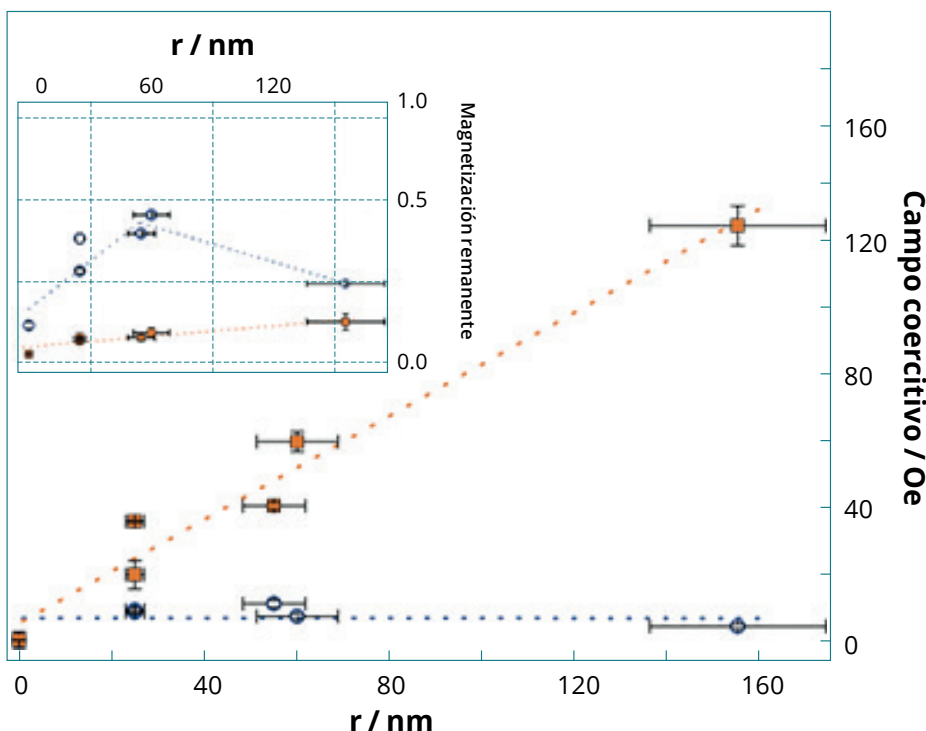


FIGURA 5

Campo coercitivo para películas magnéticas de Supermalloy en función del radio r de la deformación. La figura inserta en el gráfico mayor, corresponde al comportamiento de la magnetización remanente en función del radio de las nanocolinas. El campo magnético externo se aplicó en dirección perpendicular (cuadrados naranjos) y paralelo (círculos azules) al plano de la película. La línea punteada es solo una guía y no representa un ajuste matemático del comportamiento.

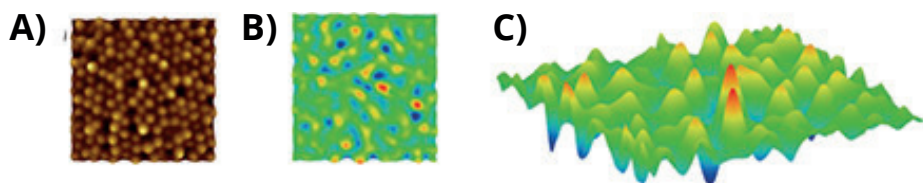


FIGURA 6

(a) Imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM – Atomic Force microscopy) de una muestra de nanocolinas. (b) Microscopía de fuerza magnética (MFM – Magnetic Force Microscopy) de una muestra con nanocolinas; las zonas rojas indican a la magnetización apuntando fuera de la página, las zonas azules muestran la magnetización de la muestra apuntando dentro de la página. (c) Vista en proyección de la imagen mostrada en (b).

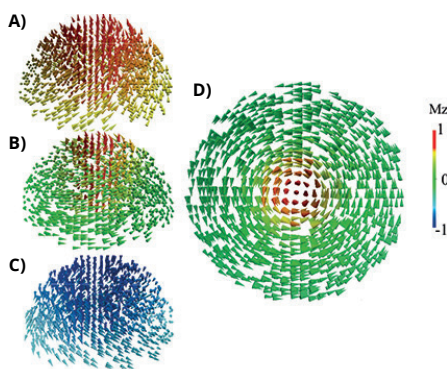


FIGURA 7

Simulaciones micromagnéticas de un elemento individual de nanocolina, donde cada vector con forma de cono representa un momento magnético en la muestra. El código de colores representa la dirección en la que apunta cada elemento. El color rojo representa un elemento apuntando en la dirección +Z, el color azul representa a un elemento apuntando en la dirección -Z. Desde (a) hasta (c) el elemento está en el proceso de invertir su magnetización, cuando el campo está siendo aplicado perpendicular al plano del elemento de nanocolina. (c) Vista superior de (b).

el desorden presente en la muestra [Palma et. al., patent application CL201503277].

Por otra parte, cuando el campo magnético se aplica en la dirección perpendicular a la muestra (0°). El campo coercitivo incrementa linealmente con el radio r de las nanocolinas. Este comportamiento no ha sido observado previamente debido al hecho de que en los estudios realizados en este tipo de estructura encontrado en la literatura [Rosa, et al. 2009, Cho et. al. 2006] se ha utilizado solo cobalto Co, el cual presenta una fuerte anisotropía cristalina, y se pierde el efecto de la anisotropía de forma de la muestra. En nuestro caso, el campo coercitivo puede ser manejado hasta 120 Oe eligiendo apropiadamente la geometría de la muestra. Es importante mencionar que $r=0$ nm corresponde a una película continua. La variación del campo coercitivo ocurre debido a que se varía el diámetro de las nanocolinas, y esto varía la altura de la deformación en la película magnética continua, lo cual contribuye al crecimiento perpendicular de la película, y a su vez contribuye a la anisotropía perpendicular al plano. Además es importante observar, que la magnetización remanente permanece constante cuando el campo magnético se aplica en la dirección perpendicular al plano.

4. CONCLUSIONES

En conclusión, hemos introducido un método para la modulación de películas metálicas por medio de evaporación de metales en alto vacío y utilizando un sustrato de alúmina porosa como sustrato [Palma et. al. patent application CL201503277]. Utilizando una alta tasa de deposición durante la deposición del metal no magnético en el patrón de aluminio, fue posible separar ambas superficies metálicas, y así imprimir un patrón a escala nanométrica en las películas metálicas (como oro Au, plata Ag, y cobre Cu). Hasta ahora la literatura solo ha mostrado la técnica con polímeros, PMMA, [Rosa et. al. 2009, Cho et. al. 2006], siendo esta a primera vez que se logra imprimir un patrón metálico directo desde la superficie de aluminio nanoestructurado. Además, fue estudiado por primera vez un material magnéticamente blando para conocer como afecta la deformación de nanocolinas a una película magnética, debido solamente a la anisotropía de forma. Por medio de microscopía de barrido electrónico SEM, fue posible confirmar que la película magnética continua adopta la forma de las nanocolinas. De las curvas de magnetización se observó que si el campo externo se aplica en dirección perpendicular al plano de la película magnética con nanocolinas, el campo coercitivo de la película incrementa linealmente con el radio. Con esto, la habilidad de poder manejar el campo coercitivo ajustando el radio de las nanocolinas, permite abrir nuevas oportunidades que pueden ser útiles para nuevas aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Elshabini, F.D. Barlow, *Thin-film technology handbook*, McGraw-Hill, New York, 1997.
- [2] M. Albrecht, G. Hu, I.L. Guhr, T.C. Ulbrich, J. Boneberg, P. Leiderer, G. Schatz, *Nat. Mater.* 4 (2005) 203.
- [3] T.C. Ulbrich, D. Makarov, G. Hu, I.L. Guhr, D. Suess, T. Schrefl, M. Albrecht, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 077202.
- [4] T. Eimuller, T.C. Ulbrich, E. Amaladass, I.L. Guhr, T. Tylliszczak, M. Albrecht, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 134415.
- [5] J. Briones, P. Toro, A. Encinas, L. Caballero, J.C. Denardin, F. Melo, E. Cerda, S. Robert, D. Lacour, F. Montaigne, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 072404.
- [6] S. Zhao, H. Roberge, A. Yelon, T. Veres, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12352.
- [7] E. Amaladass, B. Ludescher, G. Schutz, T. Tylliszczak, T. Eimuller, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 172514.
- [8] E. Amaladass, B. Ludescher, G. Schutz, T. Tylliszczak, M.-S. Lee, T. Eimuller, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 053911.
- [9] W.O. Rosa, M. Jaafar, A. Asenjo, M. Vazquez, *Nanotechnology* 20 (2009) 075301.

[10] W.O. Rosa, M. Jaafar, A. Asenjo, M. Vazquez, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07C108.

[11] W.O. Rosa, L. Martinez, M. Jaafar, A. Asenjo, M. Vazquez, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 103906.

[12] J. Cho, J. Hyun, J.H. Wu, S.P. Min, J.Y. Ko, Q.X. Soh, Y.K. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* 303 (2006) e281.

[13] Y.P. Ivanov, L.G. Vivas, A. Asenjo, A. Chuvillan, O. Chubykalo-Fesenko, M. Vazquez, *Europhys. Lett.* 102 (2013) 17009.

[14] A.T. English, G.Y. Chin, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 1183.

[15] F. Pfeifer, C. Radeloff, *J. Magn. Magn. Mater.* 19 (1980) 190.

[16] J. Ma, M. Qin, X. Wang, L. Zhang, L. Tian, X. Zhang, X. Li, X. Qu, *Powder Technol.* 253 (2014) 158–162.

[17] B.V. Neamtu, I. Chicinas, O. Isnard, I. Ciascai, F. Popa, T.F. Marinca, *J. Magn. Magn. Mater.* 353 (2014) 6.

[18] J. Escrib, R. Lavin, J.L. Palma, J.C. Denardin, D. Altbir, A. Cortes, H. Gomez, *Nanotechnology* 19 (2008) 075713.

[19] A. Cortes, G. Riveros, J.L. Palma, J.C. Denardin, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, Humberto Gomez, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 3.

[20] J.L. Palma, C. Gallardo, L. Spinu, J.M. Vargas, L.S. Dorneles, J.C. Denardin, J. Escrib, *J. Magn. Magn. Mater.* 344 (2013) 8–13.

[21] J.L. Palma, J.C. Denardin, J. Escrib, *Chile patent application No. CL201503277*

AUTORES:

J. L. Palma^{a,c}, J. C. Denardin^{b,c}, J. Escrib^{b,c}

^a Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Chile, Santa Isabel 1186, 8330601 Santiago, Chile.

^b Departamento de Física, Universidad de Santiago de Chile (USACH), Avda. Ecuador 3493, 9170124 Santiago, Chile.

^c Center for the Development of Nanoscience and Nanotechnology (CEDENNA), 9170124 Santiago, Chile.

TEXTO ORIGINAL:

La mayor parte de este artículo está publicado en Journal of Magnetism and Magnetic Materials de la editorial Elsevier, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.121>.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen el soporte del programa FONDECYT bajo los proyectos 1150952, 1140195 y 11150671, y el proyecto Basal FB0807.



LLEVAR A LA AUDIENCIA
EL ÁREA DE LA INGENIERÍA Y SU APOORTE
AL DESARROLLO DE LA COMUNIDAD

Escucha cada martes de:

16:00 a 17:00

107.1 FM RADIO.UCENTRAL.CL

INGENIERÍA AL SERVICIO DEL PAÍS

EMITIENDO LUZ DESDE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

Este informe es un completo estudio comparativo de las propiedades electroquímicas y fotoluminiscentes de dos complejos de Ir(III), $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$, los que se utilizan para la fabricación de celdas electroquímicas emisoras de luz (LEC). En la fabricación de dispositivos LEC con complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$, la emisión de luz se obtuvo con un valor máximo de luminancia igual a 177 cdm^{-2} , mientras que en el caso del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ no se observó luminancia. Con el análisis cristalográfico es posible observar que el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ presenta más interacciones intermolecular e intra-moleculares en comparación con $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$, lo que podría favorecer los procesos de apagamiento, y por consiguiente el aumento de la desactivación no radiativa.

Keywords: Complexes; Electrochemical; Emission; Light-emitting electrochemical cells LECs; Luminance; Photoluminescent.

Complejos de Ir(III) ciclometalados han sido ampliamente estudiados debido a las propiedades fotoisicas interesantes y aplicaciones tecnológicas como en el tinte sensibilizadores de celdas solares (DSSCs), [1,2] dispositivos ópticos no lineales (NLO), [3] diodos orgánicos emisores de luz (OLED), [4,5] y celdas electroquímicas emisores de luz (LEC). [5-8]

Capsula:

Un complejo, es un compuesto en el que los átomos, moléculas o fragmentos de moléculas denominado ligandos, forman enlaces con un átomo metálico. También son denominados compuestos de coordinación.

En particular, los LEC se fabrican con una sola capa de un complejo iónico de metal de transición (iTMC), intercalada entre dos electrodos, que promueve la inyección electrónica, el transporte de carga y la emisión de luz. A diferencia de los OLED, que se basan en una arquitectura de múltiples capas que deben cumplir estas funciones. [9,10] Además, los dispositivos de LEC trabajan con cátodos estable al aire, por lo tanto, la encapsulación no es necesariamente rigurosa. [11-13] Complejos ciclometalados de Ir(III) son conocidos por experimentar fuertes procesos de acoplamiento spin-órbita que permiten poblar estados excitados tripletes de spin-prohibido, que se mezclan con otros estado $^1\text{MLCT}$ (transferencia de carga de metal a ligando), para la obtención de alto rendimiento cuántico de emisión. [5] Esta característica tiene una influencia importante en la alta estabilidad química y física de este

tipo de sistemas Ir-iTMCs, siendo considerados como excelentes candidatos para el desarrollo de tecnologías LEC. [5,14,15]

Por otro lado, la longitud de onda de emisión de los complejos catiónicos Ir(III) se ve afectada significativamente por la naturaleza del ligando orgánico. Los ligandos ciclometalados y ancilares en complejos del tipo $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$: ligando ciclometalado y $\text{N}^{\wedge}\text{N}$: 2,2'-bipiridina como ligando ancilar), actúan de forma independiente con el fin de lograr la emisión del color deseado. [4,5] En general, sustituyentes que remuevan electrones del ligando $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ disminuyen la densidad electrónica del metal, produciendo estabilización del HOMO (orbital molecular ocupado más alto). Este efecto se ha logrado, por ejemplo, mediante la incorporación de sustituyentes con átomos de flúor. [16,17]

Alternativamente, el ligando $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ puede ser modificado con el fin de estabilizar o desestabilizar principalmente el LUMO (orbital molecular desocupado más bajo),

cambiando las distancias HOMO-LUMO y por lo tanto las energías de emisiones. [5]

En este trabajo se analizan dos isómeros de complejos ciclometalados de Ir(III) en términos de sus propiedades electroquímicas, fotofísica y comportamiento en dispositivos LEC.

Los complejos estudiados (véase la Figura 1) tienen la fórmula general $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$, donde F_2ppy : 2-(2,4-difluorofenil)piridina y $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ es [2,3-f]pirazino[1,10]fenantrolina (ppl) o bien [2,3-f]pirazino[4,7]fenantrolina (ppz). En combinación a los experimentos, cálculos teóricos se llevaron a cabo para entender la influencia de los ligandos ancilares en las propiedades electrónicas de los dos complejos de Ir(III). Se analizó la diferencia de energía y la influencia de la posición de nitrógenos en la estructura del ligando $\text{N}^{\wedge}\text{N}$. Además, se evaluó el rendimiento de estos complejos en los LEC, mostrando que el dispositivo basado en $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ presenta una considerable electroluminis-

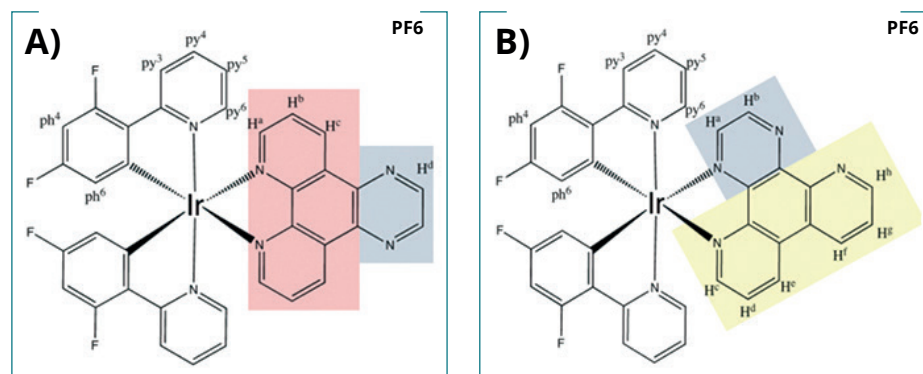


FIGURA 1

Estructuras químicas de los complejos Ir(III) estudiados. $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{PPL})][\text{PF}_6]$ (A) y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ (B). Zona roja: 1,10-fenantrolina. Zona amarilla: 4,7-fenantrolina y área azul: pirazina.

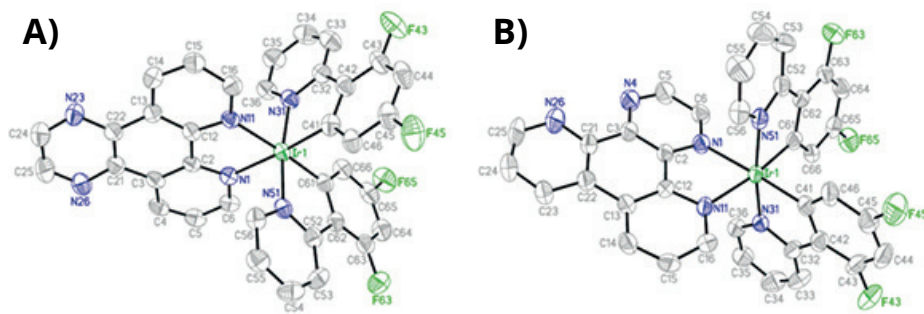


FIGURA 2
Estructuras de [Ir(F₂ppy)₂(ppl)][PF₆] (A) y [Ir(F₂ppy)₂(ppz)][PF₆] (B). Átomos de H se omitieron.

cencia, mientras que para los dispositivos que utilizan la [Ir(F₂ppy)₂(ppz)][PF₆] no se observó emisión de luz. De acuerdo con los estudios experimentales y teóricos, el comportamiento diferente en el dispositivo de LEC se atribuye a un efecto sinérgico entre el carácter de aceptor de electrones del ligando ppz y el mayor número de interacciones moleculares observados por cristalografía de rayos X para el complejo con este ligando. Basado en los resultados experimentales, se permite proponer que el complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppl)][PF₆] será un material luminiscente eficaz y prometedor para aplicaciones en iluminación artificial.

2. MATERIALES Y METODOS

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno. El ligando 2-(2,4-difluorofenil)piridina está disponible comercialmente, distribuido por Sigma-Aldrich. Los ligandos ppl y ppz se sintetizaron según bibliografía.[18-21] El dímeros ciclometalado de Ir(III) cloro-puente [Ir(F₂ppy)₂(μ-Cl)]₂ se sintetizaron siguiendo la ruta sintética descrita en literatura.[22, 23]

2.1. Síntesis de complejos

[Ir(F₂ppy)₂(ppl)][PF₆]. Un equivalente del precursor bimetálico de partida [Ir(F₂ppy)₂(μ-Cl)]₂ y 2,2 equivalentes del ligando ppl se disolvieron en 50 ml de MeOH/CH₂Cl₂ (3: 1). La mezcla se llevó a reflujo durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno en oscuridad. A continuación, la solución se enfrió a temperatura ambiente y el volumen de la solución se redujo en vacío. A continuación, se añadieron 500 ml de agua y se filtró la mezcla, a la solución obtenida, se añadieron 2 equivalentes de KPF₆, la obteniendo un precipitado amarillo. Este sólido se filtró y se lavó con agua, y luego se purificó por cromatografía en columna sobre sílice, eluyendo con acetona y después etanol. El producto se recrystalizó por difusión CH₂Cl₂ / éter dietílico. (Rendimiento de un 78%).

[Ir(F₂ppy)₂(ppz)][PF₆]. Un equivalente del precursor bimetálico de partida [Ir(F₂ppy)₂(μ-Cl)]₂ se disolvió en una mezcla de MeOH/CH₂Cl₂ (1:3) y se añadió por goteo una solución de 3 equivalentes de ligando ppz disuelto en 50 ml de MeOH/CH₂Cl₂ (1: 1). La mezcla se calentó a reflujo durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno y oscuridad. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se redujo a vacío y después se añadió 500 ml de agua. La mezcla se filtró y se añadieron 2,5 equivalentes de KPF₆ a la solución, obteniendo un precipitado amarillo. Este sólido se filtró y se lavó con agua, luego

se purificó por cromatografía en columna sobre alúmina, eluyendo con metanol. El producto se recrystalizó por difusión CH₂Cl₂ / éter dietílico (Rendimiento de un 39%).

2.2. Cristalografía

Cristales individuales adecuados de los complejos [Ir(F₂ppy)₂(PPL)][PF₆] y [Ir(F₂ppy)₂(-ppz)][PF₆] se seleccionan por medio de un microscopio de polarización. [24] La estructura se resolvió por métodos (SHELXS) y (SHELXL-97).[25]

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis y caracterización

Los productos finales (Figura 1 y 2) se caracterizaron completamente mediante espectroscopía de FT-IR, análisis elemental, espectroscopia UV-vis, RMN mono y bi-dimensional. El complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppz)][PF₆] se obtuvo en un rendimiento más bajo que el complejo análogo con el ligando de ppl. Este comportamiento se explica por la estructura del ligando ppz, que favorece la formación simultánea de complejos de mono y bi-metálicos. Por lo tanto, para obtener el complejo monometálico puro deseado que era necesario utilizar un procedimiento de columna de cromatografía rigurosa. Para ambos complejos, la caracterización por espectroscopia de infrarrojo muestra las bandas características del contraanión PF₆ alrededor de 843 y 557 cm⁻¹. La caracterización por espectroscopia ¹H-NMR muestra diferencias significativas entre los complejos [Ir(F₂ppy)₂(ppl)][PF₆] y [Ir(F₂ppy)₂(ppz)][PF₆]. El complejo con ligando ppl presenta una alta simetría y un patrón de división simple, mientras que en el complejo con el ligando ppz, presenta una pérdida de la simetría

lo que se observa por el desdoblamiento de las señales de cada protón. En el caso del complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppl)][PF₆], la señal de hidrógeno del anillo de pirazina aparece como un singlete a 9,36 ppm, mientras que para el complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppz)][PF₆] dos señales en 9,41 y 8,68 ppm, se observaron. La asignación de estos protones requiere experimentos COSY y mostraron claramente la correlación con los protones acoplados. La caracterización por difracción de rayos X confirma la síntesis exitosa de los complejos, ver figura 2.

3.2 Caracterización cristalográfica

Las estructuras correspondientes se representan en la Figura 2. Ambos complejos exhiben una geometría octaédrica ligeramente distorsionada alrededor del centro del iridio. En los ligandos quelantes F₂ppy, los anillos de piridina están en una disposición trans, similar a lo observado en los complejos heterolepticos similares Ir(III).[4,26-28] Los parámetros geométricos tales como las longitudes de los enlaces y los ángulos alrededor del átomo de Ir son similares al rango reportado para otros complejos análogos. [27,29-30]

La estructura cristalina de [Ir(F₂ppy)₂(ppl)][PF₆] se estabiliza mediante dos patrones de apilamiento: en forma de T y cara-cara.

En el caso del complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppz)]⁺, se encontró que la estructura cristalina se estabiliza mediante dos patrones fuertes de apilamiento: en forma de T y cara a cara. Demostrando distintos motivos de interacciones moleculares, donde el complejo con el ligando ppz consigue una estabilización de la estructura cristalina mediante una red de interacciones de hidrógeno y de apilamiento π-π entre anillos fenilos y pirazinas, como se muestra en la figura 3.

3.3 Propiedades electroquímicas

La Figura 4 muestra los voltamogramas cíclicos (CV) registrados para complejos [Ir(F₂ppy)₂(ppl)][PF₆] y [Ir(F₂ppy)₂(ppz)][PF₆] en solución de acetonitrilo usando Ag/AgCl como electrodo de referencia. La asignación de los procesos redox se llevó a cabo por comparación con los datos electroquímicos reportados para complejos similares Ir (III). [31-33] Los valores de los potenciales de oxidación/reducción se muestran en la Tabla.

Los voltamogramas cíclicos de los complejos muestran un perfil similar, donde es

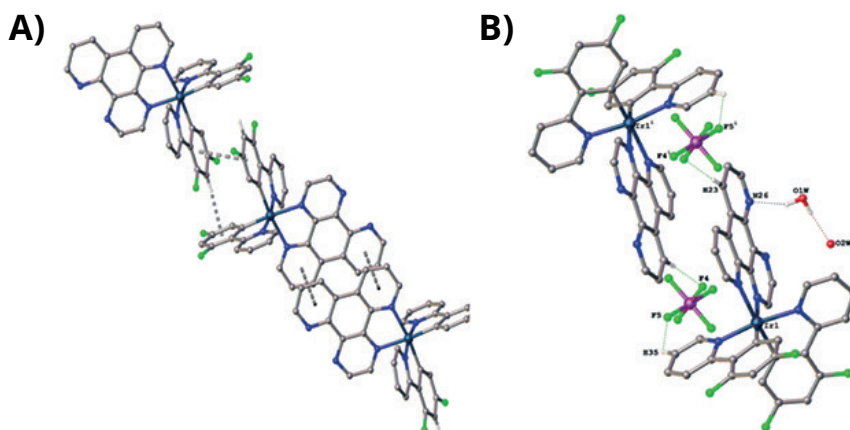


FIGURA 2
π-π Interacciones de apilamiento (A) y O-H...N, O-H...O y C-H...F interacciones de hidrógeno (B) de [Ir(F₂ppy)₂(ppz)]⁺. Los átomos de hidrógeno se omitieron.

Complex	$E(\text{Ir}^{4+/3+})^a/\text{V}$	$E(\text{L/L}')^a/\text{V}$	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}^b$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$		Φ		τ/ns^b	$kr(10^5)^d$	$k_{nr}(10^5)^d$
				Solución ^b	Film ^c	Solución ^b	Film ^c			
$[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$	1.63	-1.22	358 (13235)	519	543	0.49	0.20	887	3.6	7.6
$[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$	1.73	-0.93	360 (10112)	581	633	0.35	0.13	694	3.3	11.1

TABLA 1

Propiedades electroquímicas y fotofísicas de los complejos de Ir(III) ciclometalados. ^aMedición V.C, $E(\text{Ir}^{4+/3+})=1/2(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})$; $E(\text{L/L}')=E_{\text{pc}}$ de procesos de reducción; Acetonitrilo /TBAPF₆ 0,1 M, frente a Ag/AgCl. ^bAdquiridas en acetonitrilo a temperatura ambiente. ^cPelícula sólida fina con 4:1 complejo: BMIMPF₆. ^dCalculado a partir de datos de solución utilizando $kr = \Phi / \tau$ y $k_{nr} = 1 / \tau - kr$ [34,35].

posible observar un proceso redox cuasi-reversible a 1,63 y 1,73 V, para los complejos con el ligando ppl y ppz, respectivamente, que se pueden atribuir a la oxidación de metal Ir(IV)/Ir(III) con contribución de los orbitales π de los ligandos ciclometalados (C[^]N), como se ha descrito para este tipo de complejos.[5] De hecho, nuestros cálculos muestran que el HOMO de ambos complejos, están compuesto por orbitales "d" de Ir (36%) y " π " del F₂ppy (64%). Además, el proceso observado a potenciales negativos, a -1,22 y -0,93 V para los complejos de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ respectivamente, puede ser asociado con la reducción de los ligandos N[^]N. [5] El LUMO se determinó teóricamente, determinando una deslocalización principalmente en el fragmento fenantrolínico con contribución del anillo pirazínico; En el caso de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})]^+$, el LUMO se deslocaliza en una zona aromática (mezcla de regiones fenantrolínica y pirazínica) que contiene los tres átomos de N más estrechamente unidos al metal.

Obsérvese que los valores de los potenciales de oxidación para ambos complejos son muy similares debido a la misma naturaleza de las especies involucradas en este proceso. Sin embargo, el primer proceso de reducción para el complejo con el ligando ppz se observa a valores menos negativos en comparación con el complejo con ligando ppl, lo que sugiere que el comportamiento aceptor de electrones del ligando ppz provoca una estabilización del LUMO, lo que corrobora que el LUMO es usualmente localizado en el ligando ancilar neutro (N[^]N). Adicionalmente, la tendencia del gap HOMO-LUMO puede estimarse a partir del cálculo de la energía entre el potencial de oxidación y el potencial de reducción, obteniéndose 2,84 y 2,66 V para $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$, respectivamente. Tanto la tendencia del gap HOMO-LUMO como la estabilización del LUMO en el complejo basado en ppz están en concordancia cualitativa con los cálculos realizados como se muestra en la Figura 5.

3.4 Propiedades fotofísicas

Es el patrón de absorción característico de los complejos estudiados en acetonitrilo se evidencia en la Figura 6A, y las asignaciones se realizaron a partir de cálculos TD-DFT. Se observa que no hay una diferencia significativa en los espectros UV-Vis de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$. Las bandas de absorción en la región ultravioleta entre 250 y 290 nm se atribuyen a transiciones spin permitió centrada en el ligando ancilar (LC) ($\pi-\pi^*$), ppl y ppz. Estas bandas aparecen teóricamente, con fuertes osciladores a 262

y 263 nm para el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})]^+$, y a 277 nm para $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]^+$, encontrando un buen acuerdo con el espectro de absorción experimental.

Bandas débiles de absorción entre 350 y 410 nm, se asignan a una mezcla de ¹MLCT (transferencia de carga de metal a ligando) y ¹LLCT (transferencia de carga de ligando a ligando) similar a complejos de Ir(III), donde se involucran orbitales del Metal y F₂ppy hacia orbitales π^* de ppl o ppz (Figura 7); Específicamente, los estados excitados están involucrando orbitales fronteros que van desde HOMO⁻⁵ hasta LUMO⁻³. En particular, estas bandas aparecen experimentalmente centradas a 358 y 360 nm, para los complejos con el ppl y el ligando ppz, respectivamente. En el caso del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$, se observa un desplazamiento ligeramente al rojo de esta banda en comparación con el espectro del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$, lo que puede estar relacionado con el carácter aceptor de electrones del ligando ppz en comparación con el ligando ppl, observado y discutido a partir de medidas electroquímicas. Además, los cálculos de TD-DFT muestran que existen transiciones

de ¹MLCT y ¹ILCT (transferencia de carga intraligando) en esta región del espectro UV-Vis, donde un electrón es promovido al ligando F₂ppy.

Por otra parte, en este tipo de complejos, también es posible observar bandas por encima de 450 nm debido a la población de spin-prohibida directa de los estados excitados triplete, que son habilitados por el alto acoplamiento de spin-órbita del metal de iridio. Las bandas no se observan claramente en los espectros de los complejos en estudio debido a los coeficientes de extinción molares bajos (véase la figura 6A). Además, el cálculo de TD-DFT muestra que las transiciones HOMO-LUMO no están permitidas en los presentes compuestos.

En la Figura 6B se muestran los espectros de emisión de los complejos registrados a temperatura ambiente a partir de la solución de acetonitrilo desaireado y excitados en la banda ¹MLCT. La banda de emisión del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ se desplaza por 62 nm hacia menores energías en comparación con el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ (ver Tabla 1). El complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ presenta un rendimiento cuántico de

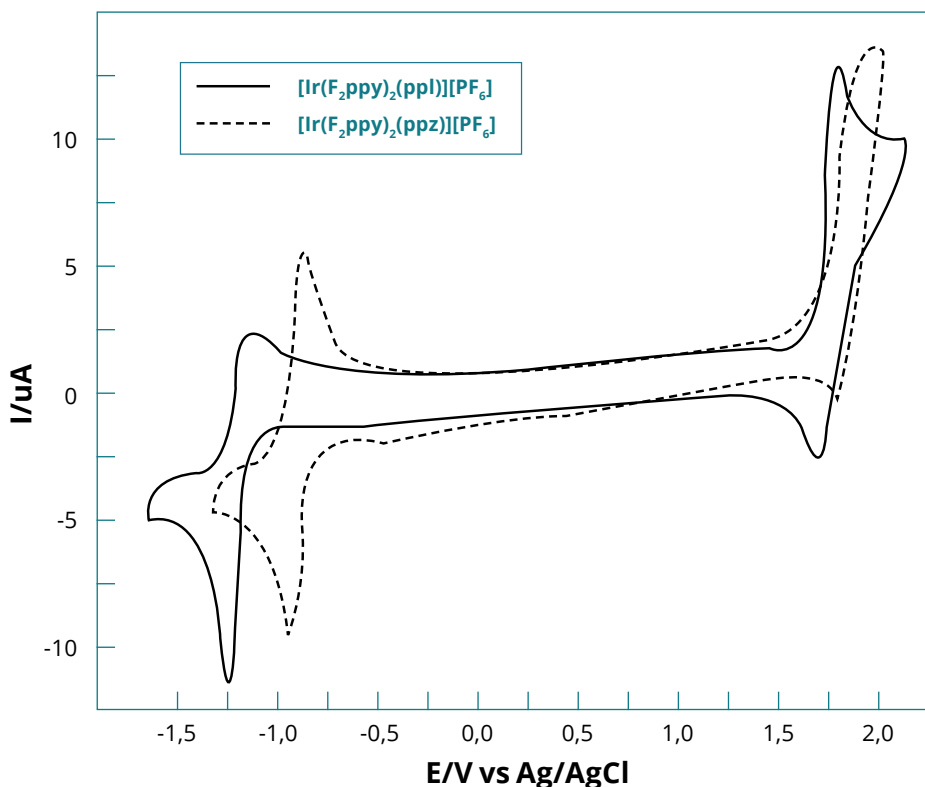


FIGURA 4

Perfiles voltamétricos registrados en solución de CH₃CN para complejos de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ (línea continua) y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ (línea de puntos) a 0,1 V s⁻¹.

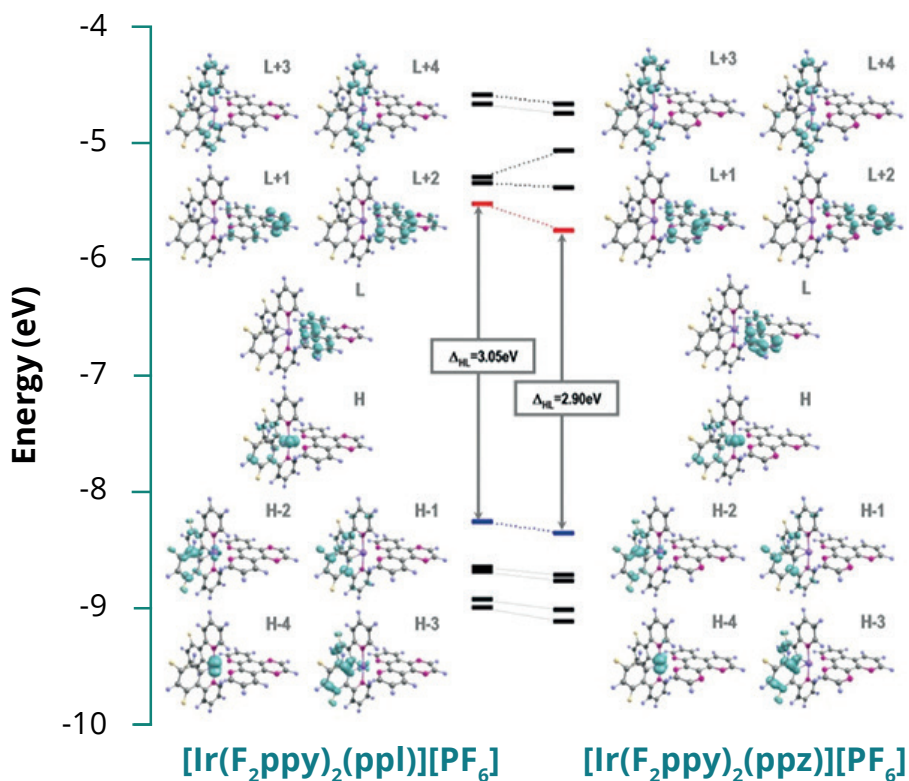


FIGURA 5

Densidades de los orbitales fronteras de Kohn-Sham de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})]^+$. H: HOMO; L: LUMO; ΔHL : H-L gap de energía.

fotoluminiscencia de 1,39 veces mayor que $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$, lo que evidentemente está asociado con la intensidad menor emisión observada de este último complejo. El comportamiento de estos complejos muestra la misma tendencia que los complejos análogos que contienen Ru(II) como metal de transición, por ejemplo, en caso de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]_2$ el complejo con el ligando ppz, la deslocalización de densidad electrónica desplazó la emisión a menores energías,[36] causando un incremento del valor de la constante knr (el knr de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ siendo 1,5 veces mayor que $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$). Este comportamiento se asocia con el valor más bajo registrado para el tiempo de vida del estado excitado del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ en comparación con el valor del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$, lo que esta en acuerdo con la predicción de la energy

gap law.[37]

Los espectros de emisión de los complejos en película sólida delgada también se obtuvieron mediante revestimiento por centrifugación de una solución en acetonitrilo para cada complejo, la que se encontraba mezclada con el líquido iónico BMIM- PF_6 en una relación molar 4:1 (véase la Figura 6C). La inclusión de un líquido iónico permite obtener el rendimiento de emisión de los complejos en una situación similar a las configuraciones del dispositivo LEC. Básicamente, el líquido iónico se incorpora para disminuir el tiempo de activación de los dispositivos LEC, tal como se describe en la literatura. [38] En comparación con sus espectros de emisión en solución, los espectros de emisión de los complejos $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ en películas sólidas finas, se desplazan hacia el rojo y muestran bandas anchas, como

se muestra en la Tabla 1, el rendimiento (Φ) en películas finas tienden a disminuir en comparación con el Φ en solución. Este comportamiento se relaciona con fuertes interacciones intermoleculares debido al estrecho empaquetamiento de las moléculas luminiscentes en las películas sólidas delgadas que promueven los procesos de auto-apagado.[39] El desplazamiento al rojo es muy pronunciado en el caso del complejo con el ligando ppz, una posible explicación a esta conducta podría ser el incremento de las interacciones inter e intramoleculares en este complejo, como se observó en la sección de rayos X.

La tendencia del más alto rendimiento Φ para el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ está en línea con el rendimiento observado en la solución. El Φ inferior observado para $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ en el sólido es concordante con la menor energía del estado del triple del emisor (energy gap law). La descripción desarrollada para las propiedades fotofísicas de los complejos Ir(III) estudiados está en buen acuerdo con los datos de literatura de este tipo de complejos.[40].

Las energías de emisión se calcularon en fase gaseosa por TD-DFT estando en buena relación en comparación con las mediciones experimentales en estado sólido. En los estados T1 relajados, las energías de las emisiones fosforescentes de ambos complejos aparecen ~30 nm desplazadas hacia el rojo desde la primera excitación singlete-triplete. Las energías de emisión se estimaron en 2,23 eV y 2,05 eV para $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})]^+$, respectivamente, las que están en de acuerdo con las mediciones obtenidas en estado sólido con valores de 2,28 y 2,05 eV, respectivamente. Además, la emisión a menor energía observadas para $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})]^+$ con respecto a $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})]^+$ sólo se debe a la naturaleza más estabilizada de los orbitales fronteras en el complejo basado en ppz. En resumen, los cálculos muestran que las emisiones de los complejos se producen sólo a partir del estado T1, a diferencia de los complejos Ir(III) reportados, donde la emisión ocurre por la mezcla de los cuatro primeros tripletes mas bajos, provocando la aparición de una emisión de rojo.[41] De esta forma se confirmó la mezcla de transiciones $^3\text{MLCT}$ y $^3\text{LLCT}$ para el estado T1 a partir de su distribución de densidad de

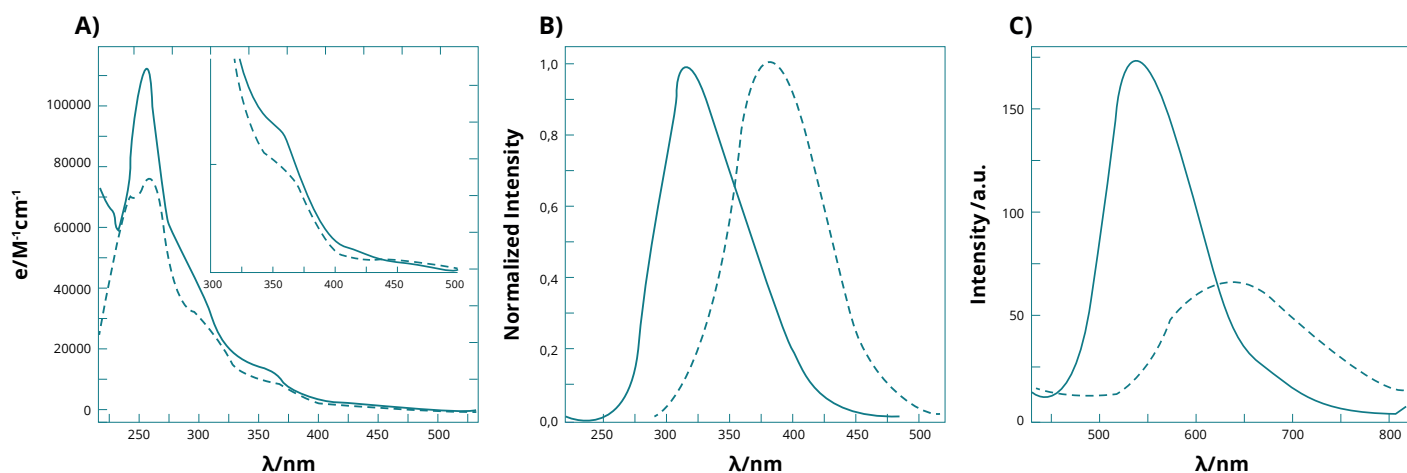


FIGURA 6

(A) Absorción (inserción: 300-500 nm) y (B) Espectro de emisión, en acetonitrilo a temperatura ambiente. (C) Espectro de emisión en películas finas que contienen 25% de BMIMPF₆. $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ (línea continua) y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ (línea discontinua).

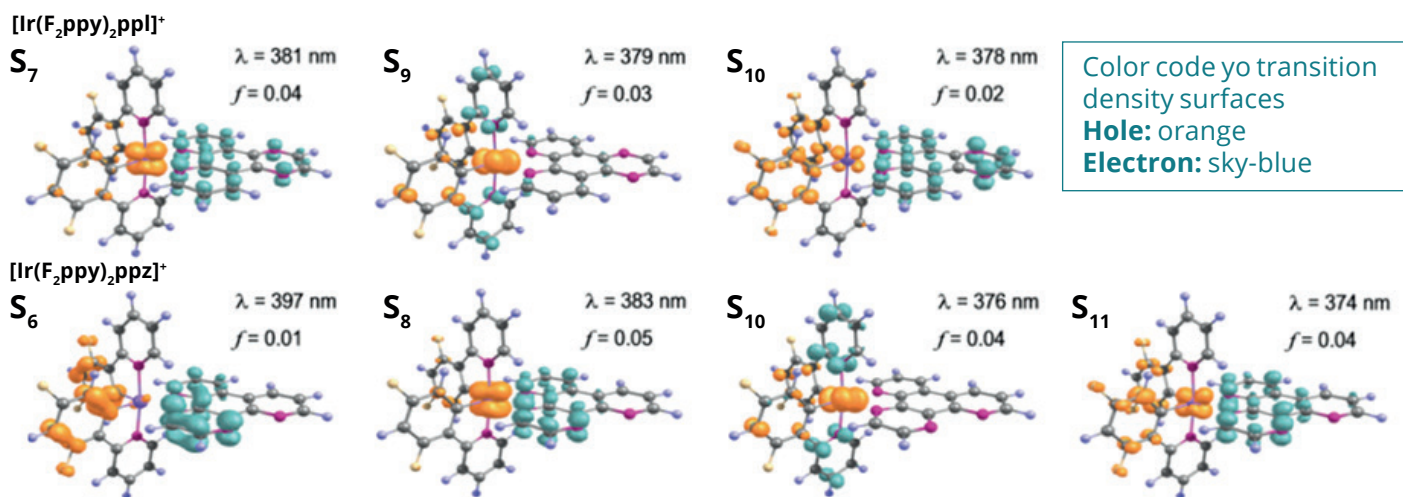


FIGURA 7

Densidad de superficies de la transición, representando las distribuciones electrón-hueco de las transiciones singlete permitido (S_i) entre 360 y 400 nm de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$. λ: longitud de onda; F: Fuerza del oscilador.

espín (Figura 8); Para $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})^+$, las densidades de espín por fragmento fueron 0,52 (Ir), 0,40 (F_2ppy) y 1,08 (ppl); Mientras que para $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})^+$ fueron 0,50 (Ir), 0,43 (F_2ppy) y 1,07 (ppz).

3.5 Propiedades Electroluminiscentes

Los dispositivos LEC se fabricaron mediante revestimiento por centrifugación de los complejos sobre una capa de inyección de agujeros adecuada, depositada previamente sobre un sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño indio (ITO). Antes de la deposición de la capa emisora, se depositó sobre el ánodo ITO, una capa de 100 nm de poli-(3,4-etilendioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) con la finalidad de aumentar el rendimiento y la reproducibilidad de trabajo de los dispositivos. La capa emisora de 80 nm se preparó disolviendo el complejo correspondiente en una solución líquida iónica hexafluorofosfato 1-butyl-3-metilimidazolio (BMIM- PF_6) en una relación molar de 4 a 1 de acetonitrilo. El líquido iónico se utilizó para aumentar la conductividad iónica de la capa activa y para reducir el tiempo de activación de los dispositivos.[42] El cátodo de aluminio se fabricó mediante evaporación térmica bajo alto vacío, obteniendo una capa de 70 nm. Los LECs fueron operados bajo condiciones inertes aplicando métodos de corriente pulsada con una densidad de corriente media de 100 Am^{-2} usando un ciclo de trabajo de 50% [43] y monitorizando simultáneamente

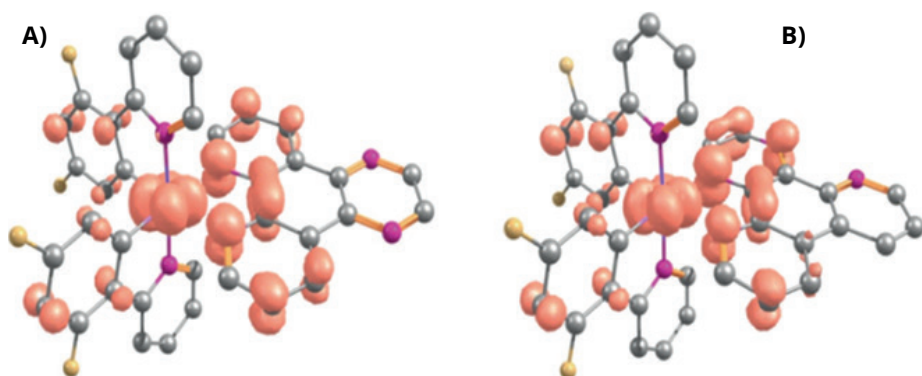


FIGURA 8

Isosuperficies de distribución de densidad de espín en el estado T_1 relajado de $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})^+$ (A) y $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})^+$ (B). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos.

el voltaje y la luminancia.

Para el dispositivo LEC, ITO/PEDOT:PSS/ $\text{Ir}:\text{BMIM-}\text{PF}_6(4:1)/\text{Al}$, se observó la emisión de luz empleando complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$, ver figura 9. El LEC que emplea el complejo $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})[\text{PF}_6]$ prácticamente no mostró emisión de luz. Este comportamiento está de acuerdo con los estudios luminiscentes en solución y en la película sólida donde el bajo rendimiento cuántico para el complejo con el ligando ppz, indica que el carácter más atrayente de electrones del ligando ppz genera la estabilización del LUMO, lo que sumado al observado en la estructura cristalina, las interacciones inter e intramoleculares presentes en el complejo con el ligando ppz son mayores que las del complejo con ppl, favoreciendo por tanto, la desactivación no radiativa y causando un efecto negativo rendimiento y comportamiento general de un dispositivo LEC.

El LEC que emplea el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ mostró un aumento rápido de la luminancia para el cual se alcanzó un máximo después de aproximadamente 1,6 minutos. Los valores de la eficiencia cuántica externa (EQE) para este LEC se muestran en la Tabla 2.

Los espectros electroluminiscentes LEC de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$, exhiben electroluminiscencia verde con los máximos situados en aproximadamente 554 nm. Este espectro está desplazado al rojo con respecto a los espectros de emisión en película sólida delgada. Por lo tanto, este desplazamiento

en rojo está relacionado con un cambio en la composición de la película más que debido a la forma de excitación utilizada. Las coordenadas CIE (Comisión Internacional de Iluminación) determinadas a partir de espectros electroluminiscentes son (0.39, 0.56).

En comparación con complejos relacionados, [44] utilizando condiciones similares (complejo: líquido iónico, 4:1), los máximos de luminancia y los tiempos de activación del $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ reportados en este trabajo son mejores, mostrándose como una promesa como material luminiscente para posibles aplicaciones de LEC.

CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó el efecto de la posición de los nitrógenos fenantrolínicos en la estructura del ligando ancilar en dos complejos ciclometalados de Ir(III) isómeros entre sí. En particular, los complejos del tipo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$, donde $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ son ligandos [2,3-f] pirazino [1,10]-fenantrolina (ppl) y [2,3-f pirazino] [4,7] fenantrolina (ppz), se analizaron en términos de sus propiedades electroquímicas y fotofísicas en el marco de un completo análisis experimental y cálculos teóricos por DFT. Según los espectros de emisión, tanto en solución como en película sólida, se encontró que el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ tiene mayor rendimiento cuántico y mayor tiempo de vida del estado excitado comparado

t_{on}/h	0,03
Luminance/ cdm^{-2}	177
$t_{1/2}/\text{h}$	0.22
Efficacy/ cdA^{-1}	1.57
Power efficiency/ lmW^{-1}	0.61
EQE	0.46

TABLA 2

Comportamiento en un dispositivo LEC del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$.

con $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$. El comportamiento demostrado por este último complejo basado en ppz, se explica por el carácter aceptor de electrones de este ligando, provocando la estabilización del LUMO, promoviendo una disminución del gap HOMO-LUMO y favoreciendo la desactivación no-radiativa, lo que está en concordancia con la energy gap law. Además, ambos complejos se evaluaron para aplicaciones de LEC, obteniendo emisión de luz sólo en el caso de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$. En el caso del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$, la ausencia de luminancia se atribuyó tanto a la estabilización LUMO como a interacciones intra e intermoleculares las que conducen a la desactivación no radiativa. En consecuencia, estos 2 efectos sinérgicos contribuyen a un pobre rendimiento de LEC.

El LEC con el complejo con ligando ppl destaca por un tiempo de encendido muy corto, lo cual es una característica importante a considerar al elegir un material luminiscente para la fabricación de LEC.

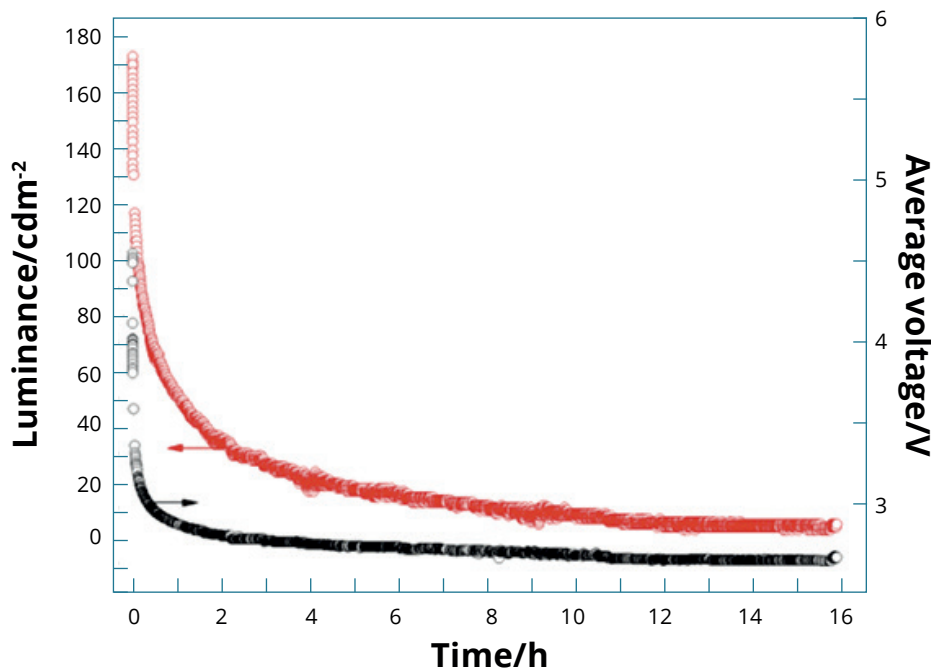


FIGURA 9

Luminancia (rojo) y voltaje promedio (negro) para la caracterización del dispositivo LEC con una densidad de corriente promedio de 100 Am^{-2} usando un ciclo de trabajo de 50%, [60] para el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$.

BIBLIOGRAFÍA

1. Z. Ning, Q. Zhang, W. Wua, H. Tian, J. *Organomet. Chem.*, 2009, 694, 2705.
2. E. Baranoff, J.-H. Yum, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, J. *Organomet. Chem.*, 2009, 694, 2661.
3. A. Valore, A. Colombo, C. Dragonetti, S. Righetto, D. Roberto, R. Ugo, F. De Angelis, S. Fantacci, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 2414.
4. S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 4304.
5. R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 8178.
6. M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 7970.
7. L. He, J. Qiao, I. Duan, G. Dong, D. Zhang, L. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 2950.
8. Y. You, Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12438.
9. J. D. Slinker, J. Rivnay, J. S. Moskowitz, J. B. Parker, S. Bernhard, H. D. Abruña, G. G. Malliaras, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 2976.
10. T. Hu, L. He, L. Duan, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 4206.
11. H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, P. Gaviña, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 5966.
12. P. Matyba, K. Maturova, M. Kemerink, N. D. Robinson, L. Edman, *Nat. Mater.*, 2009, 8, 672.
13. K. M. Maness, R. H. Terrill, T. J. Meyer, R. W. Murray, R. M. Wightman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 10609.
14. Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science*, 1995, 269, 1086.
15. C. Ulbricht, B. Beyer, C. Friebe, A. Winter, U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 4418.
16. F. De Angelis, S. Fantacci, N. Evans, C. Klein, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, K. Kalyanasundaram, H. J. Bolink, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 5989.
17. L. He, J. Qiao, I. Duan, G. Dong, D. Zhang, L. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 2950.

18. J. G. Collins, A. D. Sleeman, J. R. Aldrich-Wright, I. Greguric, T. Hambley, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 3133.
19. A. Francois, R. Díaz, A. Ramírez, B. Loeb, M. Barrera, I. Crivelli, *Polyhedron*, 2013, 52, 62.
20. P. Schmidt, J. Druey, *Helv. Chim. Acta*, 1957, 42, 350.
21. C. Abeywickrama, A. D. Baker, *J. Org. Chem.*, 2004, 69, 7741.
22. M. Lowry, J. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. Pasca, G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 5712.
23. G. Ge, X. Yu, H. Guo, F. Wang, D. Zou, *Synth. Met.*, 2009, 159, 1178.
24. Stoe & Cie (2001). X-Area and X-RED. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
25. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, 64, 112.
26. E. Baranoff, I. Jung, R. Scopelliti, E. Solari, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 6860.
27. S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 1704.
28. R. S. Vadavi, H. Kim, K. M. Lee, T. Kim, J. Lee, Y. S. Lee, M. H. Lee, *Organometallics*, 2012, 31, 31.
29. R. M. Edkins, A. Wriglesworth, K. Fucks, S. L. Bettington, A. Beeby, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 9672.
30. E. Baranoff, B. F. E. Curchod, J. Frey, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 215.
31. F. Neve, A. Crispini, S. Campagna, S. Serroni, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 2250.
32. Y. Ohsawa, S. Sprouse, K. A. King, M. K. DeArmond, K. W. Hanck, R. J. Watts, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 1047.
33. P. Didier, I. Ortman, A. Kirsch-De Mesmaeker, R. J. Watts, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 5239.
34. C. Bronner, M. Veiga, A. Guenet, L. De Cola, M. W. Hosseini, C. A. Strassert, S. A. Baudron, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 4041.
35. F. Kessler, R. D. Costa, D. Di Censo, R. Scopelliti, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Meier, W. Sarfert, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 180.

36. M. Arias, J. Concepción, I. Crivelli, A. Delgadillo, R. Díaz, A. Francois, F. Gajardo, R. López, A. M. Leiva, B. Loeb, *Chem. Phys.*, 2006, 326, 54.
37. G. F. Strouse, J. R. Schoonover, R. Duesing, S. Boyde, W. E. Jones, Jr., T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 413.
38. R. D. Costa, A. Pertegás, E. Ortí, H. J. Bolink, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 1288.
39. L. He, L. Duan, J. Qiao, R. Wang, P. Wei, L. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18, 2123.
40. S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*; Springer: 2007, p 117.
41. H. Bolink, L. Cappelli, S. Cheylan, E. Coronado, R. D. Costa, N. Lardiés, M. K. Nazeeruddin, E. Ortí, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 5032.
42. S. T. Parker, J. D. Slinker, M. S. Lowry, M. P. Cox, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 3187.
43. D. Tordera, S. Meier, M. Lenes, R. D. Costa, E. Ortí, W. Sarfert, H. J. Bolink, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 897.
44. R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Graber, S. Schaffner, M. Neuburger, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 3456.

AUTORES:

Iván Gozález Pavez^{a, b}

^aUniversidad Central de Chile, Facultad de Ciencias de la Salud.

^bPontificia Universidad Católica.

Corresponding author:

ivan.gonzalez@ucentral.cl ✉

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por Proyectos FONDECYT N°1110991; FONDECYT N°3160285 y N°11130221, the Generalitat Valenciana (Prometeo/2012/053) (Prometeo / 2012/053), proyectos USM N° 131439 y N°131319. Beca de doctorado de CONICYT y a la subvención ICM N° 120082. Los autores reconocen al Dr. Mauricio Isaacs, al Dr. Marco Soto-Arriaza y a Francisco Castillo de la Pontificia Universidad Católica de Chile por la ayuda en las mediciones y discusiones experimentales.

TEXTO ORIGINAL

Gonzalez, I., P. Dreyse, D. Cortes-Arriagada, M. Sundararajan, C. Morgado, I. Brito, C. Roldan-Carmona, H. J. Bolink and B. Loeb (2015). "A comparative study of Ir(III) complexes with pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline and pyrazino[2,3-f][4,7]phenanthroline ligands in light-emitting electrochemical cells (LECs)." *Dalton Transactions* 44(33): 14771-14781.

MICRO ESTACIÓN DE MONITOREO AMBIENTAL

Basada en la interfaz arduino para medición de UV.

Se construyó una estación de monitoreo de parámetros ambientales, autónoma basada a la interfaz ARDUINO UNO. Estación capaz de monitorear temperatura, humedad relativa y radiación ultravioleta en tiempo real. El instrumento de medición presenta entre sus características principales la portabilidad debido a su pequeño volumen, el bajo costo para un equipo de sus características, y la versatilidad propia para la ubicación de la estación en cualquier superficie sólida.

Keywords: Arduino; Humedad Relativa; Open Source; Monitoreo; STEM; Temperatura; Ultra-Violeta.

La radiación del tipo ultravioleta (UV) es una de las principales fuentes de radiación a las cuales de manera natural se encuentra expuesta la población, esto debido a que la mayor parte de ella procede desde la luz solar. Entre las consecuencias de la exposición a radiación UV se encuentra el envejecimiento prematuro de la piel, el incremento del riesgo de cáncer y melanoma malignos. Investigaciones también vinculan la exposición a la radiación UV en el desarrollo de cataratas y otros daños a la vista, además de la interrupción de las funciones del sistema inmune (Balk SJ, et al, 2011). Este tipo de radiación posee una longitud de onda, que se encuentra entre los 400nm y 10nm, fuera del espectro de luz visible (450nm a 750nm aproximadamente), la longitud de onda menor implica un grado energético mayor, pero no observable a simple vista, de la radiación que llega del Sol precisamente una parte del espectro no visible, corresponde a radiación UV.

El cáncer más común en Estados Unidos es el cáncer de piel, de hecho, en este país se diagnostican más cánceres de piel al año que todos los demás cánceres combinados, según la American Cancer Society. En las últimas décadas, el número de casos de cáncer de piel ha estado aumentando donde la mayoría de los tipos de cáncer de piel son causados por una exposición excesiva a radiación UV. En Chile entre las tres regiones con mayor mortandad de cáncer a la piel se encuentran Antofagasta con 3,2 casos por cada cien mil habitantes, en segundo lugar Valparaíso con 2,01 casos por cada cien mil habitantes, donde una de las hipótesis es que la gente se expone más los días nublados debido a la vaguada costera, siendo que vaguada solo baja entre un 5 y 10% de la radiación. Y en tercer lugar Santiago, con 1,04 muertes por cáncer a la

piel por cada cien mil habitantes. Por otra parte el tamaño del agujero de la capa de ozono resulta ser el cuarto más grande en los últimos 35 años, y se pronostica el 2016 la mayor radiación UV de los últimos 8 años (Gramsh, 2015).

Por estas razones se asumió la tarea del diseño y construcción de un micro-sistema de monitoreo ambiental, donde entres sus parámetros midiera radiación UV, esto con la finalidad de informar a la población sobre la radiación a la cual se encuentra expuesta, y promover el autocuidado. La micro-estación de monitoreo se construyó en base a la interfaz ARDUINO UNO, principalmente por su versatilidad, facilidad de programación y ser una plataforma de código abierto.

La interfaz ARDUINO, corresponde a una placa de trabajo compuesta por 14 pines digitales que pueden ser entradas o salidas (IO), 6 entradas análogas y 6 salidas análogas (pines digitales que pueden ser programadas para este tipo de salida). ARDUINO se puede utilizar para desarrollar

objetos interactivos independientes o puede conectarse con algún software del Equipo (como Flash, Processing, Matlab o Python). En la construcción de un proyecto las placas pueden montarse a mano o comprarlas pre ensambladas; el código abierto IDE (Integrated Development Environment) se puede descargar de forma gratuita de la página oficial de arduino (Banzi, 2011). ARDUINO utiliza el microprocesador de 8-bit ATMEGA328P de 20MHz en el encapsulado 28P, y soporta temperaturas de operación entre -40°C a 85°C. La alimentación de la interfaz debe ser entre 5V y 9V.

En la placa ARDUINO se montó sensores para la medición de parámetros atmosféricos en tiempo real; temperatura, humedad relativa y radiación UVB, construyendo una micro estación de monitoreo de 100cm² y 10cm de altura, con autonomía por medio de batería recargable, y dispuesta físicamente al interior de un case impreso en 3D. El diseño y construcción de estaciones de monitoreo ambiental basada en ARDUINOS, ha sido mencionado en varios trabajos por

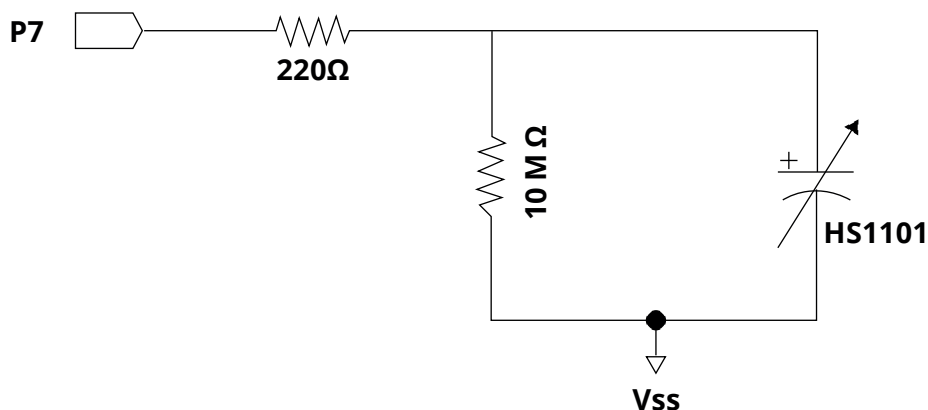


FIGURA 1

Conexión de resistencias para sensor HS1101 recomendada de datasheet.

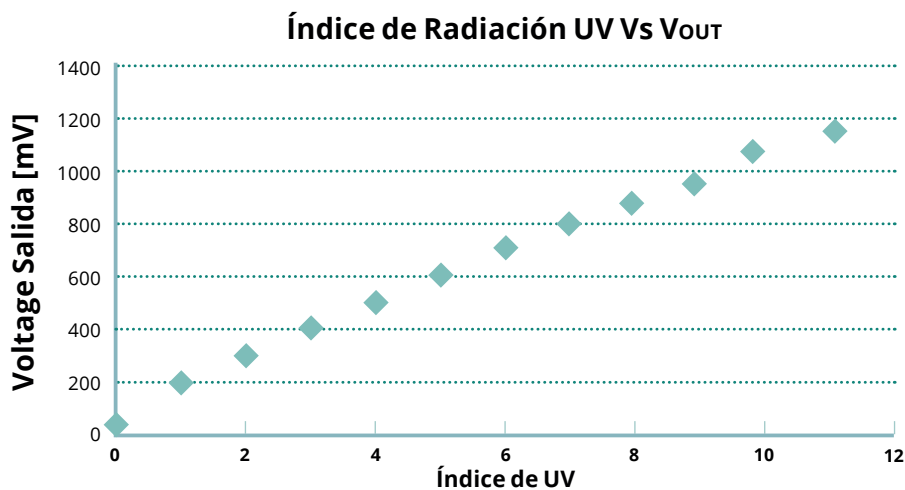


FIGURA 2

Relación lineal entre voltaje de salida del sensor GUA-S12S y el índice de radiación solar UV.

su versatilidad, tamaño y principalmente por las características que ofrece los proyectos de código abierto (Gertz & Di Justo, 2012; Krishnamurthi K. et al, 2015; Katyal1 A. et al, 2016; Dipak V. et al, 2016).

MATERIALES Y METODOS

Sensores para ARDUINO

La micro estación de monitoreo posee tres sensores, que muestran los datos en tiempo real en una pantalla de lcd. Para medir temperatura se utilizó el sensor TMP36, para humedad relativa se utilizó el sensor capacitivo HS1101, y para medir UV se utilizó el GUA-S12SD.

Sensor de Temperatura TMP36

El sensor de temperatura TMP36, es un sensor cuya salida análoga de tensión es directamente proporcional a la temperatura. Este sensor no requiere ningún tipo de calibración externa para proporcionar una precisión típica de $\pm 1^\circ\text{C}$ a $+ 25^\circ\text{C}$. La temperatura en grados Celsius, se obtiene a partir de la lectura análoga del sensor:

$$T = \left(\frac{\text{lectura} * 5}{1024} \right) * 100 - 5$$

Se caracteriza por tener baja impedancia de salida y salida lineal. El dispositivo está diseñado para un funcionamiento único de suministro de 2,7V a 5,5V. La corriente de alimentación funciona por debajo de los 50 mA, proporcionando un calentamiento muy bajo de menos de $0,1^\circ\text{C}$ en el aire inmóvil, soporta temperaturas entre $- 40^\circ\text{C}$ a $+ 125^\circ\text{C}$, proporcionando una salida de 750 mV a 25°C .

Sensor de Humedad Relativa HS1101

Este es un sensor capacitivo capaz de medir humedad relativa, está diseñado para volúmenes grandes y aplicaciones de bajo costo; esto se puede dar a entender en ejemplos como estación locales de monitoreo, oficinas automatizadas, cabinas de aviones, sistemas de mandos de procesos industriales. Necesita alimentación de 5V a 10V, y resulta ser uno de los sensores más utilizado en aplicaciones donde la compensación de humedad es necesaria.

La conexión entre el sensor HS1101 y el microprocesador Arduino se realiza mediante dos resistencias de 220Ω y $10M\Omega$, propuestos en datasheet del sensor, ver Figura 1.

Sensor de Radiación UV GUA-S12SD

El módulo de radiación UV está basado en el chip GUA-S12SD, el cual es un fotodiodo de tipo Schottky hecho de nitruro de galio optimizado para el funcionamiento en modo fotovoltaico, cuya longitud de onda de detección se ubica entre 240 a 370 nm. Este tiene como salida un voltaje análogo ya calibrado, cuyo valor varía con la intensidad de luz.

El sensor necesita una alimentación de 3.3V a 5.5V con un consumo de 5mA. La lectura de los índices UV se puede hacer de dos maneras, tanto con la lectura directa del valor análogo entregado por el sensor, como por la conversión de este valor a mV. Esta conversión se logra determinando:

$$\text{Voltaje}_{\text{sensor}} = \frac{\text{Lectura}_{\text{sensor}} * \text{Voltaje}_{\text{alimentación}}}{1024}$$

El valor del índice UV es directamente proporcional al voltaje de salida del sensor, como se muestra en la Figura 2.

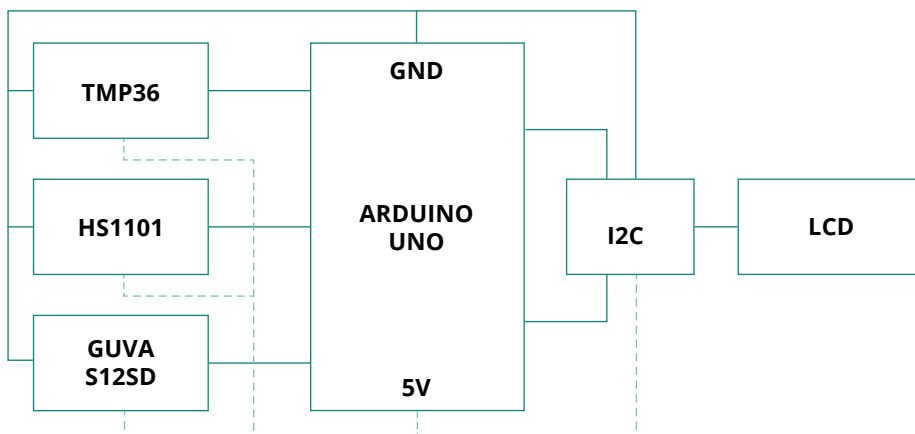


FIGURA 3

Esquema estación de monitoreo, sensores de temperatura TMP36, de humedad relativa HS1101, y de radiación ultravioleta GUA-S12SD.

Construido el circuito con los sensores sobre la placa de arduino, se conectó una pantalla lcd de 2x16 para visualizar los registros a monitorear, esta pantalla se ensambló al arduino por medio de un bus de comunicaciones en serie I2C, de esta manera utilizamos solo dos líneas para la transmisión de datos, una para los propios datos y por otra la señal de reloj. Un esquema del montaje de las estación se muestra en la Figura 3.

Estación de Monitoreo

El prototipo del case de la estación de monitoreo, se construyó en acrílico solo para fines didácticos, lo que permite la observación de los elementos básicos del circuito, y despertar la curiosidad implícita de los estudiantes sobre los procesos que se desarrollan al interior de la estación para lograr efectuar las mediciones, el acrílico además permite cubrir del polvo y ayudar a conservar de elementos externos al circuito.

La Figura 4 muestra la disposición de los componentes al interior del case, y una fotografía real del prototipo de la estación de monitoreo.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La estación de monitoreo, cumple con las especificaciones de tamaño, considera la exposición en cualquier superficie sólida, y solo necesita de una batería recargable en el caso de autonomía, esto no resta que pueda quedar permanente en un lugar solo con un transformador a 5V a 9V.

El case prototipo se construyó en acrílico solo con fines didácticos, ya que la operación de muestreo si bien arroja resultados correctos en el caso de las mediciones de los sensores, el arduino posee restricciones de temperatura de funcionamiento, al igual que la batería, un tiempo de exposición prolongado podría dañar ambos componentes. En este sentido las nuevos prototipos de case, son en impresora 3D de color blanco, aún en prueba.

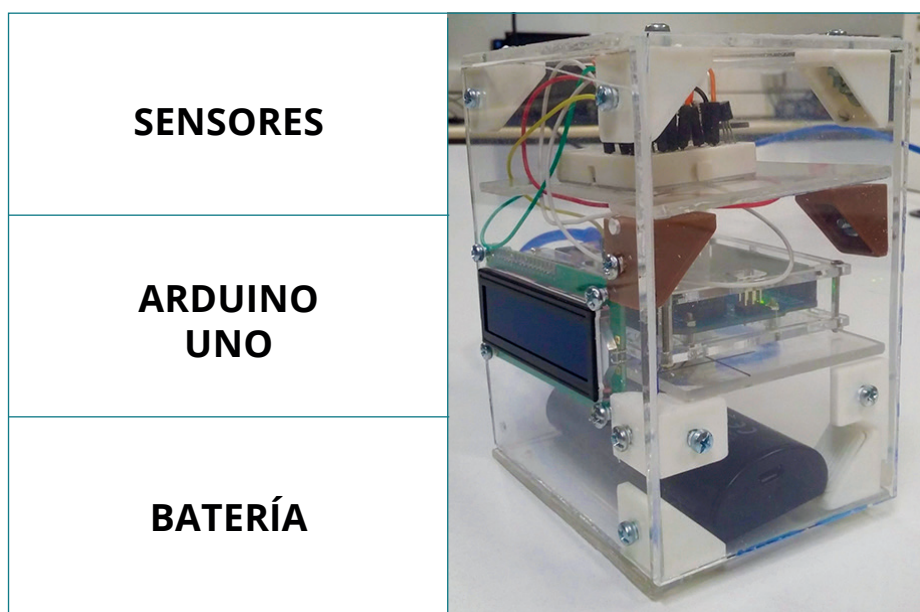


FIGURA 4

a) Disposición de elementos del circuito al interior del case, b) fotografía de la estación de monitoreo.

CONCLUSIONES

La estación de monitoreo construida, posee un fin principalmente didáctico, donde se mezclan diversas habilidades a desarrollar por parte de los estudiantes, por ello podemos describirla como recomendable herramienta de código abierto, que puede ser útil en la enseñanza media como superior, despliega un conjunto de habilidades y desarrollo formativo académico en distintas áreas de las ciencias, de las tecnologías, ingeniería y matemáticas (STEM), pero además de manera tangencial, permite al menos una reflexión sobre el autocuidado de la exposición a radiación ultravioleta proveniente del Sol.

BIBLIOGRAFÍA

Balk SJ, et al. 2011. Ultraviolet radiation: a hazard to children and adolescents (Technical report). *Pediatrics*; Volume 127, Issue 3. DOI 10.1542/peds.2010-3501

Banzi M. 2011. *Getting Started with Arduino*. O'Reilly, USA.

Dipak V, and Ajj D. 2016. Weather Monitoring Station: A Review. *IJERA Volume 6, Issue 6*, 55-60. ISSN : 2248-9622

Gertz E. & Di Justo P. *Environmental Monitoring with Arduino*. O'Reilly, USA 2012

Gramsch E. 2015. *Informe de Radiación UV y cáncer de piel en Chile 2015*. Corporación Nacional del Cáncer (CONAC)

Katyal A, Yadav R, and Pandey M. 2016. Wireless Arduino Based Weather Station. *IJARCCCE Volume 5, Issue 4*, 274-276. DOI 10.17148/IJARCCCE.2016.5470

Krishnamurthi K, Thapa S., Kothari L, and Prakash A. 2015. Arduino Based Weather Monitoring System. *IJERGS Volume 3, Issue 2*, 452-458. ISSN 2091-2730

AUTORES:

L. Campos^a, M. Muñoz^a and N. Sepulveda^a.

^aUniversidad Central, Santa Isabel 1186, Santiago, Chile.

Corresponding author:
nelson.sepulveda@uccentral.cl ✉

AGRADECIMIENTOS:

Agradecemos a la Escuela de Computación e Informática y al Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Central por haber facilitado sensores y elementos útiles para el desarrollo de los prototipos de las estaciones de monitoreo.

También se agradece a la Escuela de Industrias por el espacio de trabajo en el laboratorio de investigación Junior.

NOTICIAS



EXITOSAS II JORNADAS CHILENAS DE LA CONSTRUCCIÓN

Entre el 5 y 6 de octubre se llevaron a cabo las exposiciones que dieron vida a las Jornadas de la Construcción 2016, de la Escuela de Obras Civiles y Construcción.

Cinco interesantes Conferencias, además de Charlas técnicas relevantes para el área de la Construcción, marcaron el desarrollo de esta segunda instancia que tuvo su nacimiento en el año 2014 y, este 2016 se repite, debido al apoyo de importantes empresas del rubro.



FING Y FACSALUD REALIZAN SEMINARIO DE INVESTIGACIÓN

Docentes e Investigadores de las Facultades de Ingeniería y Salud, presentaron sus líneas de investigación de manera de generar redes colaborativas.

La Facultad de Ingeniería organizó el Primer Seminario de Difusión de la Investigación, donde académicos e investigadores de Ingeniería y Facsalud, compartieron experiencias y líneas de estudio.



DECANA DE FING FIRMA CONVENIO CON MUNICIPIO DE MARÍA PINTO

Una firma protocolar, selló el acuerdo entre la Facultad de Ingeniería y la Municipalidad de María Pinto, que tiene como objetivo contribuir al mejoramiento de la comuna en los ámbitos de Gestión e Innovación.



INGENIERÍA APLICADA A LA SIMULACIÓN DE PROCESOS DE NEGOCIOS

En el presente artículo se presenta una propuesta metodológica que permite modelar y simular de manera detallada, rápida y confiable un proceso actual de una organización y, de esta manera generar alternativas de solución viables, a través de la comparación de escenarios simulados, seleccionando aquella alternativa de solución que aporta significativamente al incremento de la productividad organizacional.

Keywords: Methodology, Simulation, Process.

En todo tipo de organizaciones, ya sean éstas productivas o de servicios, constantemente se están monitoreando los indicadores claves de desempeño de los principales procesos de negocio. Cuando los indicadores no se encuentran dentro de los niveles deseados se presenta un problema en la organización. Dado lo anterior, el responsable del proceso debe tomar decisiones acerca de cómo mejorar el desempeño del mismo, para ello, el responsable y su equipo de trabajo, deben generar constantes cambios en la forma de desarrollo de las actividades, ya sea modificando la secuencia de desarrollo de las tareas, eliminando y/o agregando pasos o incorporando nuevas tecnologías en los procesos.

Muchas de las soluciones que se pueden generar podrían ser muy costosas y, dado que las empresas no tienen los recursos suficientes para probarlas sin tener una certeza de que funcionarán según lo esperado, se requiere una estrategia alternativa para evaluar estas propuestas de solución. En este sentido, la simulación computacional de las posibles soluciones es una estrategia viable, de bajo costo, y efectiva para el logro de los objetivos organizacionales.

El presente artículo tiene como propósito presentar una propuesta metodológica para simular procesos de negocios con la finalidad de evaluar el impacto que tendrán posibles cambios en los procesos de una organización. La propuesta metodológica se sustenta en el trabajo desarrollado en los últimos 3 años en la carrera de Ingeniería Civil Industrial, de la Escuela de Industrias, de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Chile, a través de la aplicación en diferentes proyectos de simulación asociados a empresas reales de la ciudad de Santiago de Chile y desarrollados por alumnos de la carrera mencionada en el marco de la asignatura Modelos y Simulación.

La importancia de esta metodología radica en presentar los pasos a desarrollar a fin de disminuir y/o evitar errores en el proceso de realización de una la simulación, que busca

poder servir de apoyo al proceso de toma de decisiones, permitiendo medir los efectos que pueda tener una o varias propuestas de mejora para los procesos existentes, sin tener la necesidad de implementar los cambios de manera real en la organización.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Objetivo y justificación de la propuesta metodológica

El objetivo de la presente propuesta metodológica es guiar al responsable del proceso y a su equipo de trabajo, en el desarrollo de una simulación exitosa de sus procesos, incorporando las buenas prácticas que surgieron de las lecciones aprendidas, fruto de la aplicación de la misma en un número significativo de proyectos de simulación.

La propuesta metodológica que se presenta en este documento, es de utilidad tanto para guiar a profesores en el desarrollo de cursos de simulación, a estudiantes en la ejecución de sus proyectos de simulación y a profesionales que requieran de esta herramienta para apoyar el proceso de toma de decisiones.

2.2. Análisis de las metodologías existentes y de sus deficiencias

Existen muchas definiciones de simulación, pero en general todos los autores concuerdan en que una simulación está compuesta por un modelo teórico (representación del sistema real) que se incorpora en algún software (por ejemplo Arena, Promodel, entre otros) para obtener resultados de la situación real modelada, de manera de representar el funcionamiento actual del sistema en estudio a través de una computadora. Igualmente, existe consenso entre los autores respecto de que un modelo de simulación es una representación aproximada del sistema real que contempla los principales factores y variables que son relevantes para su estudio y no incorpora detalles irrelevantes del sistema real, ya que si así fuera, la simulación sería muy compleja y costosa.

Existen muchas metodologías descritas por distintos autores como Kelton & Sadowski; Gar-

cía Dunna, García Reyes, & Cárdenas Barrón y Heizer & Render pero todas se presenta de manera genérica y sólo indicando los principales aspectos de la simulación, sin detallar los pasos e indicar las buenas prácticas, lo que provoca problemas en el desarrollo de las simulaciones.

2.3. Propuesta metodológica

La propuesta metodológica que se describe a continuación y, que se muestra en la figura 1 y 2, se hace cargo de las deficiencias de las metodologías actuales y describe en detalle el desarrollo de la simulación en dos fases, en la Fase 1 se diseña y construye el modelo a simular y en la Fase 2 se construyen los escenarios y se analizan los resultados que permiten generar la propuesta de solución definitiva al problema.

FASE 1: Diseño y construcción del modelo a simular.

Identificar el problema

Se debe hacer una revisión contante de los indicadores de desempeño de los procesos, los que se miden de forma periódica y en el caso de no cumplir con el estándar definido se deben tomar las medidas necesarias para mejorar el indicador y cumplir los objetivos organizacionales. Una vez que se identifica el indicador deficiente se establece el área problema y su alcance.

Delimitación del sistema

Importante es acotar el proceso a simular identificando claramente el evento de inicio y de fin. Luego, se define el objetivo del proyecto que está asociado con la mejora a la productividad. Junto con esto se debe establecer la o las entidades involucradas en este proceso.

Formular y construir el modelo

Se debe realizar el levantamiento de la situación actual del proceso, estableciendo el detalle del funcionamiento y representando éste en un diagrama de flujo (modelo conceptual). Una vez establecido este modelo se identifican los recursos asociados a cada uno de los subprocesos internos para posteriormente construir este modelo en el software de simulación que se utilizará.

Recolección de datos

En este momento es necesario recolectar los

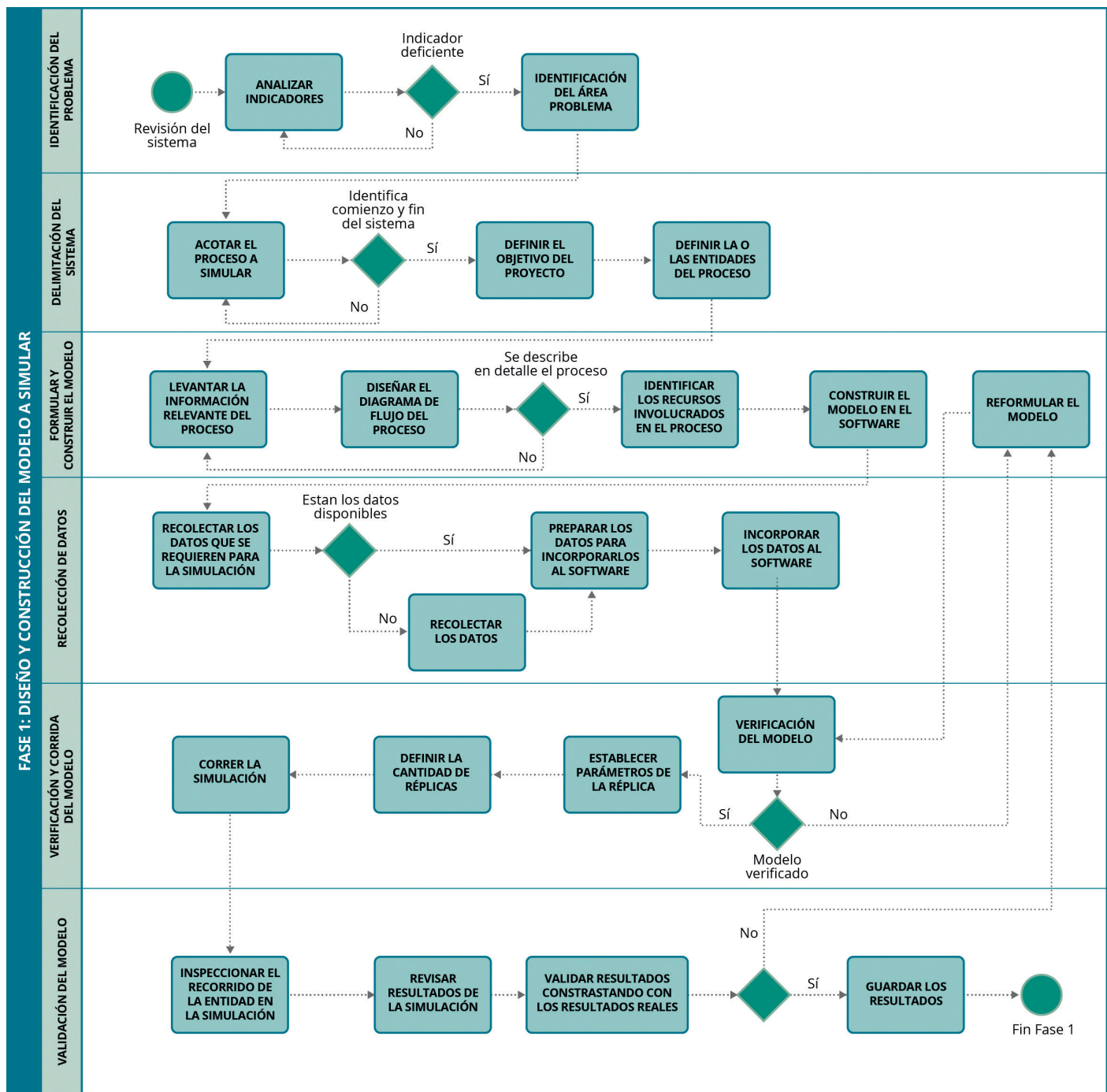


FIGURA 1

Diagrama de metodología de simulación fase 1.

datos necesarios para incorporarlos al software, acá se pueden dar dos situaciones, que estén los datos o que no estén los datos, en caso de no tener los datos estos deben ser medidos y/o recolectados en terreno, en ambos casos se deben preparar los datos para ingresarlos al software.

Verificación y corrida del modelo

Se debe verificar el modelo revisando que tenga la secuencia lógica de funcionamiento y se incorporen correctamente sus componentes internos. Lo anterior se puede hacer revisando el modelo con los involucrados en el proceso y, en el caso de existir un error en la verificación se debe reformular el modelo en el software. Una vez verificado el modelo, se deben establecer los parámetros de cada réplica que se simulará, que incluye como mínimo establecer la condición de parada de la simulación que puede ser un tiempo establecido o alguna condición que se defina en función del nivel de detalle de la etapa del proyecto. Establecidos los parámetros

se debe definir la cantidad de réplicas que se correrán de manera de tener un resultado estadísticamente confiable para finalmente ejecutar la simulación en el software.

Validación del modelo

La validación se realiza con una inspección visual del flujo de la entidad en la simulación, verificando que siga la lógica de recorrido que pasa en la realidad, una vez verificado esto se revisan los resultados de las réplicas, las que deben ser coherentes y ajustadas con los resultados reales de desempeño del proceso en su condición actual.

FASE 2: Construcción de escenarios y análisis de resultados.

Analizar los puntos críticos

La fase 2 se inicia con el input de la simulación realizada en la fase 1, analizando los resultados e identificando los puntos críticos del proceso, básicamente buscando cuellos de botella, mal uso de los recursos, entre otros. Una vez establecidos los puntos críticos se deben

identificar las causas raíces que generan estos puntos críticos, para posteriormente en caso de haber muchas causas, seleccionar aquellas que se considerarán para fundamentar los cambios y así generar las propuestas de mejora. En este paso se pueden utilizar las herramientas básicas de Gestión de Calidad tales como: diagramas causa efecto, los 5 por qué y diagramas de Pareto.

Modelar propuestas de mejora

En general se pueden establecer varias opciones de mejora para los procesos, y es en esta etapa que se deben generar las simulaciones de las distintas alternativas de solución. En esta etapa se definen los nuevos parámetros de funcionamiento, los que se incorporan al modelo. Para cada una de las alternativas simuladas se deben guardar los resultados de la simulación además de verificar si hay algunas propuestas que pueden ser fusionadas como un nuevo escenario.

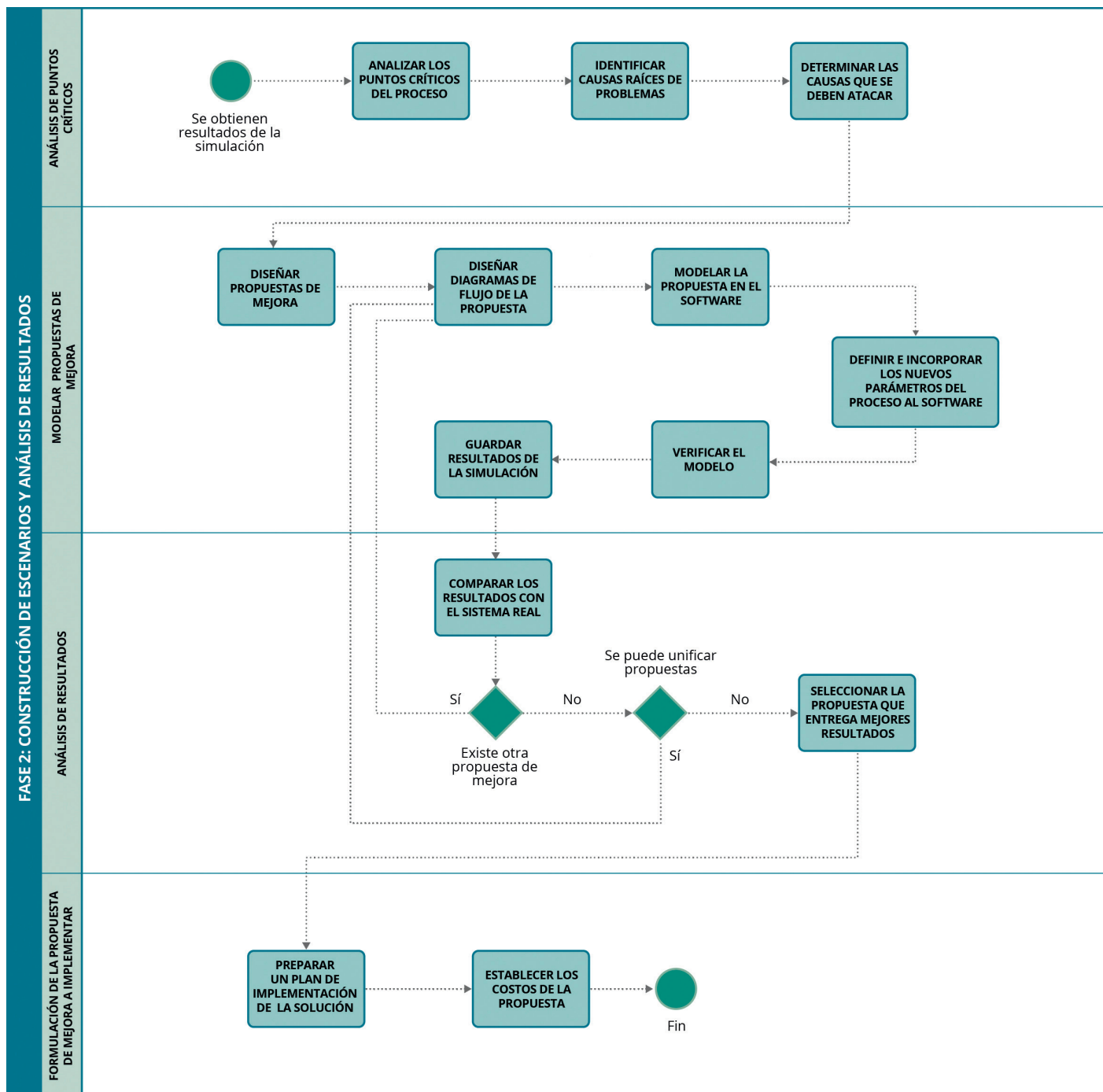


FIGURA 2

Diagrama de metodología de simulación fase 2.

Analizar los resultados

Se analizan los resultados de los diversos escenarios y se comparan con la situación actual para luego seleccionar la propuesta de mejora definitiva que sea viable y permita el aumento significativo de la productividad en la organización.

Formular la propuesta de mejora a implementar

Finalmente se prepara un plan de implementación, estableciendo plazos, costos y responsables asociados a la implementación de la solución.

3. REFLEXIONES

Los principales beneficios de la propuesta metodológica son los siguientes: a) Permite estudiar un proceso de manera rigurosa. b) Permite acortar los tiempos de realización de una simulación, al ordenar los pasos en una

secuencia lógica a seguir. c) Permite modelar y simular de manera rápida el modelo actual y modelos propuestos.

4. CONCLUSIONES

La presente propuesta metodológica para modelar y simular procesos es el resultado de un trabajo en equipo, iterativo, participativo y reflexivo a través de discusiones y aportes de los autores con los equipos de estudiantes que trabajaron en proyectos asociados a empresas reales, logrando propuestas viables de solución asociadas a incremento en la productividad.

BIBLIOGRAFÍA

García Dunna, E., García Reyes, H., & Cárdenas Barrón, L. (2006). *Simulación y análisis de sistemas con ProModel*. México: Pearson Educación.

Heizer, J., & Render, B. (2001). *Dirección de la Producción-Decisiones Operativas*. Madrid: Prentice-Hall.

Hillier, F., & Lieberman, G. (1997). *Introducción a la Investigación de Operaciones*. México: McGraw-Hill.

Kelton, W., & Sadowski, R. (2008). *Simulación con software Arena*. México: McGraw-Hill.

AUTORES:

Aldo Cea R., Sebastián Baeza D.,
^aEscuela de Industrias. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Chile

aldo.cea@ucentral.cl

sebastian.baeza@ucentral.cl

AGRADECIMIENTOS:

Agradecemos a la dirección de la Escuela de Industrias de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Chile.



CARRERAS DE PREGRADO

**Ingeniería Civil en Obras Civiles
Ingeniería en Construcción
Ingeniería Civil Industrial
Ingeniería Civil en Computación e Informática
Geología
Ingeniería Civil en Minas**

EDUCACIÓN CONTINUA

**Prosecución de estudios en Ingeniería Civil Industrial (Santiago-La Serena)
Prosecución de estudios en Ingeniería en Construcción
Ingeniería Civil en Obras Civiles vespertina**



ELIMINANDO LO ORGÁNICO DE TU BASURA

Y la obtención de Biogás como una ayuda al problema energético.

La digestión anaeróbica, es un tratamiento que permite eliminar la materia orgánica de los residuos y al mismo tiempo generar un gas que puede ser utilizado como biocombustible. Debido a lo anterior, a las necesidades crecientes de energía, y al aumento sostenible de los residuos generados por la sociedad, hace que esta tecnología sea muy apreciada a nivel mundial. Sin embargo, los digestores que se han desarrollado son muy lentos, tomando entre 20-45 días en su proceso, o bien, los de alta eficiencia son muy caros para implementarlos a nivel industrial y/o municipal. En este trabajo se muestran datos sobre el funcionamiento de un prototipo de laboratorio de un digestor anaeróbico multicámara en desarrollo en la facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Chile, que fue tratado con mezclas líquidas y semisólidas de alta concentración orgánica (10000 y 24300 mg O₂/l de DBO₅) con tratamiento por 20 días, o bien, tratado con soluciones líquidas de baja carga orgánica (1200 mg O₂/l de DBO₅) pero con un solo día de tratamiento. En todos los resultados se evidencia una buena capacidad de eliminación de la materia orgánica, pero los resultados son mejores a 20 días de tratamiento que con un día, a pesar de tener concentraciones orgánicas 20 veces mayores. Pese a lo anterior, se observa una proyección muy positiva de esta tecnología.

Keywords: Biogás; Digestión anaeróbica; Eficiencia; Prototipo; Residuos líquidos y semisólidos.

La digestión anaeróbica de residuos, es un proceso que se ha estado realizando en el mundo desde ya varias décadas. Los primeros digestores rurales domiciliarios comenzaron en 1860 en la India y desde ahí se han implementado en gran cantidad en India y China. Actualmente, varios países europeos han implementado digestores a nivel industrial y rural para tratamiento de residuos y para generación de energía. En Chile su implementación ha sido lenta, pero destacan proyectos como el de obtención de gas combustible a partir de lodos en planta de tratamiento de aguas servidas en la Farfana (<https://www.aguasandinas.cl/noticias/novedades/aguas-andinas-y-metrogas-inauguran-planta-de-biogas>) y producción de energía eléctrica a desde un relleno sanitario en Til til (<http://www.kdm.cl/energia>).

INTRODUCCIÓN

La digestión anaeróbica es un proceso microbiológico, realizado por un consorcio de bacterias que trabajan en secuencia, transformando sustancias químicas orgánicas complejas, en pequeñas estructuras químicas gaseosas que forman una mezcla combustible llamada Biogás. Por esta razón, Hay un interés creciente a nivel mundial en

tratar los residuos orgánicos con este tipo de tecnología, lo que disminuye la cantidad de residuos y produce biocombustibles en el proceso.

Este es un proceso microbiológico que ocurre en cuatro etapas claramente establecidas: (Lastella et. Al., 2002, Weiss et.al., 2008)

a) Hidrólisis de macromoléculas orgánicas hasta unidades de menor masa molar.

b) Acidogénesis ó fermentación, donde transforman los monómeros ó moléculas orgánicas de baja masa molar en ácidos orgánicos volátiles como ácido butírico, ácido propiónico, ácido succínico, alcoholes y agua.

c) Acetogénesis, donde los ácidos volátiles derivados de la fermentación anterior son transformados a hidrógeno, dióxido de carbono y acetato.

d) Metanogénesis, proceso en el cual se produce metano a partir de acetato y dióxido de carbono e hidrógeno molecular (ver figura 1).

Debido a que la digestión anaerobia es microbiológica, el proceso se ve profundamente afectado por una serie de factores que deben tomarse en cuenta para diseñar un proceso de digestión anaerobia, como: pH, temperatura, concentraciones de nutrientes y sustancias tóxicas.

a) El pH es un factor relevante a considerar, pues toda la digestión ocurre a un pH entre 6,5 y 8; pero un pH bajo 6 o sobre 8,5 inhiben completamente el proceso. La hidrólisis y fermentación trabajan a un pH óptimo de entre 5.5 y 6,5, y debido a que en esta etapa se genera gran cantidad de ácidos orgánicos incluso se puede alcanzar un pH 4. La presencia de bacterias acetogénicas y metanogénicas, disminuyen los ácidos orgánicos, disminuyendo la acidez pudiendo subir el pH hasta valores cercanos a 7. Por otro lado, las bacterias metanogénicas trabajan de forma óptima a un pH entre 6,8-7,2, y un pH bajo 6,5 puede incluso detener la síntesis de metano. Por esta razón, es clave el manejo de acidez en el medio, normalmente el mismo proceso amortigua el pH del sistema, pero si se desea darle eficiencia a la digestión, se deben considerar diferentes requerimientos de pH para cada parte del proceso. (Weiland P., 2010; Parawira et Al., 2005).

b) Con respecto a la temperatura, la síntesis de biogás puede realizarse en condiciones mesófilas (35°-42°C) o termófilas (45°-60°C), dependiendo del grupo de microorganismos metanogénicos que se disponga, pero es importante mantener esta temperatura durante el proceso. Las bacterias hidrolíticas-fermentadoras trabajan de forma óptima en condiciones mesófilas, sin embargo, existen microorganismos metanogénicos mesófilos y otros termófilos.

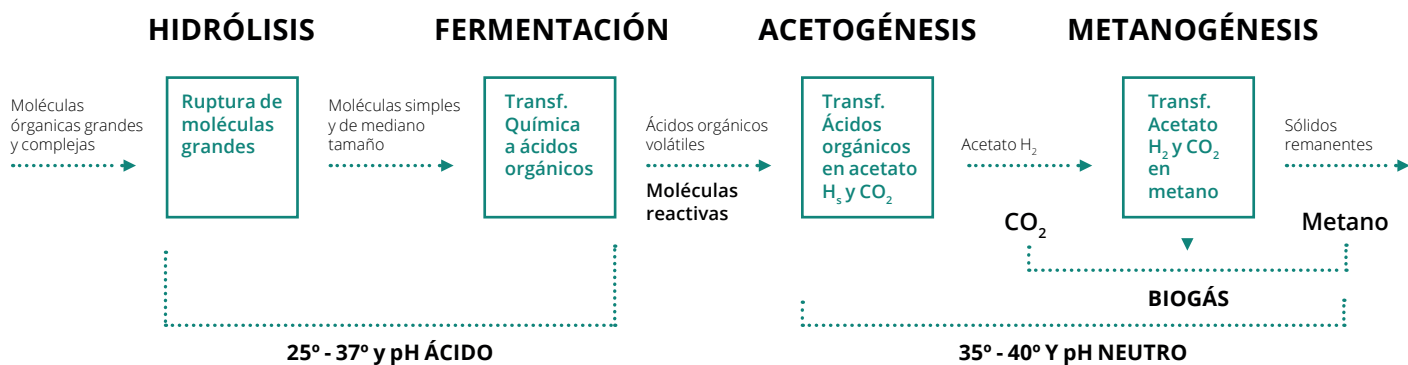


FIGURA 1

Diagrama de las cuatro etapas de la digestión anaeróbica, indicando además condiciones de pH y temperatura óptimas para cada etapa. Fuente: Elaboración Propia.

Los microorganismos mesófilos son menos sensibles a cambios de temperatura, permitiendo variaciones térmicas de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ sin afectar la síntesis de metano, además por ser condiciones menos estrictas, es más sencillo mantener estas condiciones en laboratorio y más aún, a nivel industrial. Los microorganismos metanogénicos termófilos son mucho más sensibles a cambios de temperatura, lo que implica un mayor esfuerzo para mantener las temperaturas termófilas de forma estable. El hecho que las condiciones termófilas son mucho más altas que las condiciones ambientales exige un mayor gasto energético en lograr y mantener estas condiciones, lo que complica el diseño de digestores termófilos industriales, sin embargo, las condiciones termófilas han demostrado un mayor rendimiento y calidad del biogás generado, por lo tanto, las condiciones termófilas presentan varios beneficios como: a) mayor contenido de metano en el biogás, b) mayor velocidad del proceso, c) mayor velocidad de transferencia de masa, d) puede ser operada a mayor velocidad de carga, e) la alta temperatura tiene un efecto sanitizante (Weiss et. Al., 2008; Bombardiere et. Al., 2007).

c) En relación a los nutrientes requeridos por la microbiota, se ha determinado una composición óptima de carbono (C): Nitrógeno (N) de 30:1, donde mayores cantidades de nitrógeno pueden afectar aumentando los niveles de amonio inhibiendo el proceso y menores cantidades de N no aportan los nutrientes mínimos para la sobrevivencia de la microbiota. Para mantener esta proporción, los azúcares ó carbohidratos aportan C y las proteínas aportan N. También se necesita fósforo y azufre en una razón de C:P:S de 600:5:1. Además, se requieren otros elementos en cantidades muy pequeñas como hierro, níquel, cobalto, selenio, molibdeno y tungsteno. De estos los más importantes a tener presente es el Hierro con necesidad de entre 1-10 mg/l y níquel, necesario para la metanogénesis con un rango de 0,05-0,06 mg/l. En general, las aguas residuales habitacionales y los lodos no tienen estos elementos por lo que normalmente no son un factor limitante del proceso, pero hay que preocuparse de este punto para RILES (Weiland P., 2010).

Como se dijo anteriormente, la digestión anaerobia es un proceso muy atractivo y eficiente para el tratamiento de residuos, pues

genera Biogás, el cual puede ser transformado en energía. Sin embargo, este proceso tiene ciertas limitaciones y deficiencias en comparación con otros métodos de tratamiento de residuos. La principal desventaja es el tiempo que toma al proceso completo, el cual según la temperatura a la que se mantenga, puede variar entre 20-45 días en ocurrir, lo que implica que las plantas de tratamiento anaeróbicas deben ser muy grandes para permitir alojar hasta 45 días de residuo en todo momento. Si a esto le sumamos, que al ser un proceso biológico, los digestores deben tener control de temperatura, agitación, pH y nutrientes, permitir sobrecarga microbiológica y mantener condiciones anoxidas, una planta de digestión anaeróbica es una planta que puede costar varias veces más que otro sistema de tratamiento de residuos. Debido a lo anterior, la investigación a nivel mundial se centra en el aumento de la eficiencia de la digestión, en el aumento de la calidad del biogás (aumento en el porcentaje de gas metano) y en disminuir los costos del proceso. (Bagi Z.

et. Al, 2007; Kovacs K. et. Al., 2004; Parawira W. et. Al. 2005).

Es de creciente interés, entonces, el poder desarrollar digestores anaeróbicos pequeños pero sustentables y para esto hay que aumentar la eficiencia de la digestión al máximo, pero logrando abaratar los costos de implementación para extender la digestión anaeróbica de residuos a escalas industriales pequeñas para pequeñas industrias o incluso zonas rurales en tratamientos agroindustriales locales.

En la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Chile, se ha estado trabajando en el diseño de un digestor anaeróbico económico y altamente eficiente, para tratamiento de residuos líquidos (con concentraciones de sólidos inferiores a 10 g/l) y residuos semisólidos (con concentraciones de sólidos entre 10-200 g/l). Para el diseño de este digestor, se han considerado una serie de características a cumplir:

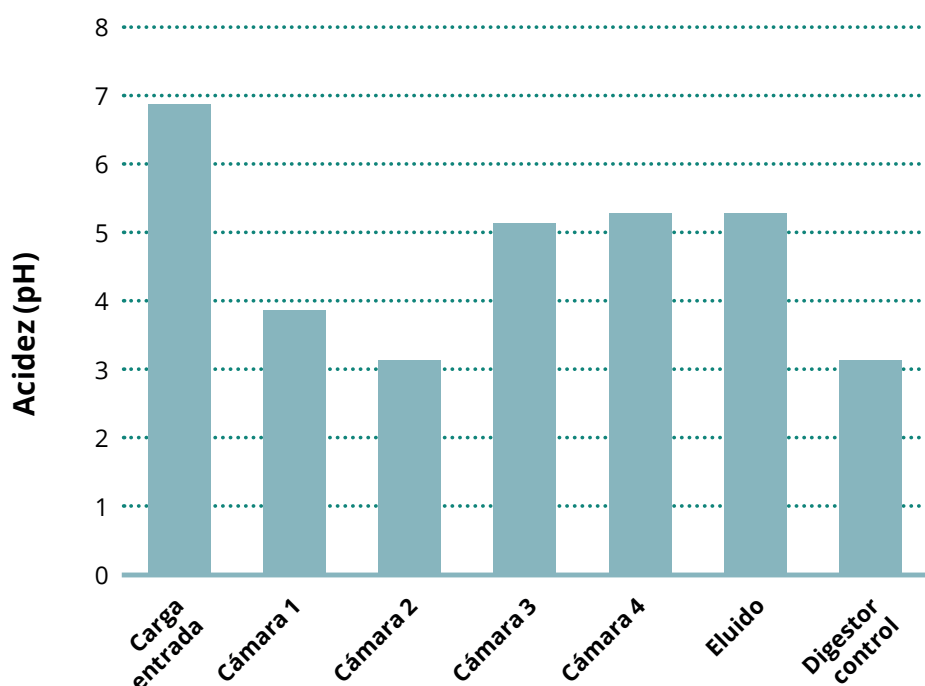
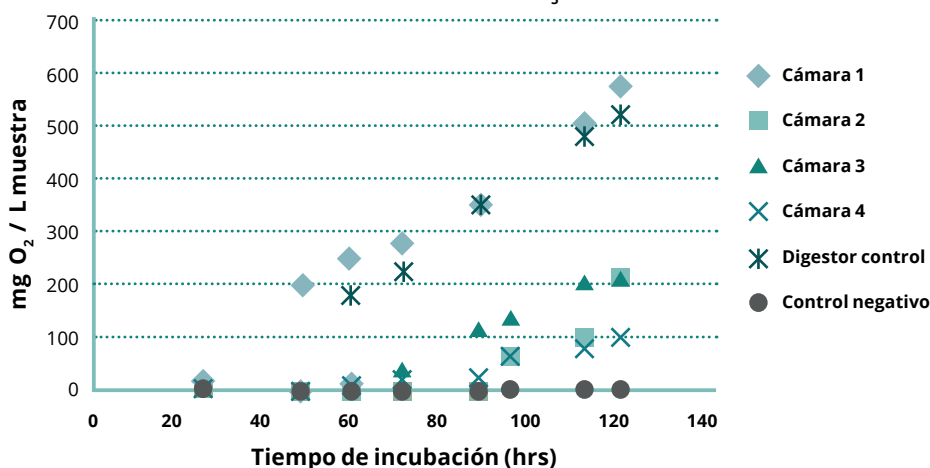


FIGURA 2

Cambio en la acidez de cada cámara del digestor multicámara y control que indica que en cámara 2 hay mayor acidez y cámara 3 hay disminución de esta lo que implica una eliminación de ácidos volátiles.

Análisis de la disminución del contenido orgánico en las cámaras del digestor por técnica de DBO₅



	Tiempo (horas)							
	24	48	61	72	88	96	111	120
Cámara 1	27	194	248	275	351	405	513	573
Cámara 2	0	0	0	0	10	64	96	220
Cámara 3	0	0	16	59	124	156	205	227
Cámara 4	0	0	16	32	53	69	80	91
Digestor Control	0	0	173	232	351	400	481	524
Control Negativo	0	0	0	0	0	0	5	5

FIGURA 3

Gráfico y tabla que muestra la DBO a distintos tiempos hasta 5 días (DBO₅), medido en miligramos de O₂ absorbido por cada litro de muestra (mg O₂ / L muestra) de los sobrenadantes de las cuatro cámaras del digestor multicámara y el sobrenadante del digestor control. Se puede observar que la DBO de la cámara 1 llega hasta 5000 mg O₂ / l, valor similar que lo observado en el digestor control (línea negra y marcas celestes). Luego aparece la curva roja de la cámara 2, sin embargo se observa que los puntos no se ajustan correctamente a esta curva logarítmica y podría ser que los valores de esta cámara también se acercan a los valores de la cámara 1.

1) Permitir tratamiento de residuos líquidos con sólidos suspendidos y separar ambos para lograr tratarlos con tiempos de residencia diferentes.

2) Acortar al máximo el tiempo de residencia de la fase líquida, aunque la fase sólida permanezca más tiempo en el digestor.

3) Separar las etapas microbiológicas en cámaras distintas, para mantener condiciones óptimas en cada caso, (primeras dos etapas a pH ácido y temperatura diferente que últimas etapas que además requieren pH neutro).

4) Lograr generar un Biogás de alta calidad. Esto implica una concentración de metano de al menos 70%.

5) Generar un sistema de superficies internas donde las bacterias crezcan y no se intercambien en el proceso. El objetivo es en un futuro trabajar con bacterias seleccionadas o incluso transformadas genéticamente para aumentar la eficiencia, pero que estas bacterias no se intercambien con bacterias que puedan venir en el residuo.

6) Lograr eliminación del contenido orgánico de la fase líquida en un 90%.

7) Eliminar el contenido de la fase sólida en al menos un 80%.

8) Confeccionar el digestor a escala de laboratorio con materiales económicos para que la construcción de un digestor a escala

industrial tenga un bajo costo de construcción

A partir de estas características se diseñaron varios prototipos, lo cuales fueron optimizándose, hasta llegar al digestor actual que aún se encuentra en experimentación y a escala de laboratorio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Digestor anaeróbico multicámara: El digestor anaeróbico multicámara, es un sistema de 4 cámaras de polietileno de 750 ml de volumen cada cámara. La parte superior es abovedada para juntar el gas formado y asegurar escapes hacia los gasómetros por una manguera superior. Cada cámara, posee partículas al interior tipo poliméricas o gravilla tamizada, para permitir que las bacterias se adhieran a su superficie y au-

menten superficie de contacto con el residuo. Los tamaños del tamiz o partículas poliméricas, varían según la cámara. La entrada del afluente hacia cada cámara es inferior y la salida del efluente es superior, por lo que el paso de la muestra por el biofiltro es ascendente y lento con flujo ordenado. En la tapa de la bóveda, junto a la manguera de extracción de gases, hay entradas para toma de muestras y pH.

Digestor control: Como digestor control se usó un modelo de digestor tipo mezcla completa, que es el tipo de digestores más comunes que se están utilizando a nivel industrial en Chile. Para este digestor, se ocupó un Matraz Kitazato de 5 l y en la tapa de goma en la entrada superior, se fabricó e instaló un intercambiador de calor tipo serpentín, con un tubo de aluminio de 1 cm de diámetro de 1 m de largo, enrollado para lograr mantener temperatura de trabajo. Este kitazato, se mantuvo agitando con un imán de 5 cm de longitud con agitador magnético sin temperatura y agitación baja. En la tapa también se dejó una salida de gases hacia un gasómetro, una entrada de muestras que consistió en un tubo de aluminio con el extremo abierto en el fondo del matraz, de forma que la carga de la muestra siempre llegue a la parte inferior y finalmente, una toma de muestras y pH en la parte superior.

2.3. Muestras de carga: Fueron tres muestras diferentes que se experimentaron, para observar comportamiento del digestor frente a diferentes tipos de residuos. La primera muestra, que correspondió a un modelo de residuo con alta carga orgánica, con sólido suspendido y sólido disuelto, se preparó con una mezcla de colado de guagua de pollo con verduras marca Nestlé y azúcar. La mezcla se realizó de tal forma de mantener una relación de C:N de 30:1. El volumen total del digestor fue de 5 Litros, por lo tanto se cargó un volumen de 250 ml diarios de una mezcla de 40 g sólido/litro, lo que correspondió a una demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días (DBO₅) de 24300 mg O₂/l. Una segunda muestra ensayada que solo tuvo como objetivo un residuo líquido sin sólidos decantables, de alta carga orgánica. Se preparó con leche líquida entera marca Sople y azúcar, los que mantuvieron también una relación de

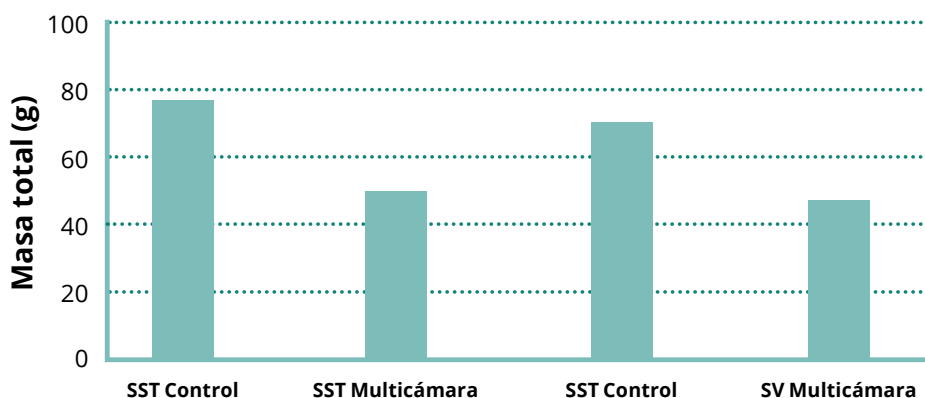
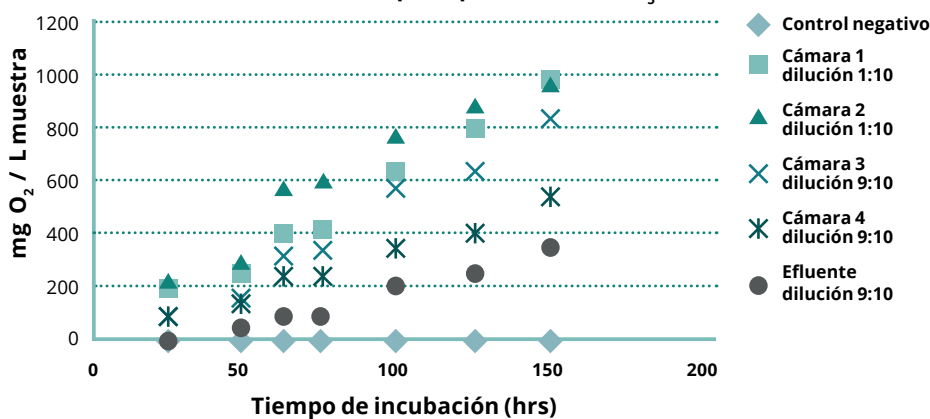


FIGURA 4

Masa en gramos de los SST y SV de los digestores control y multicámara de los sólidos decantados por 40 días del experimento. Se logra ver una disminución marcada de los sólidos totales y sólidos volátiles del digestor multicámara con respecto al digestor control (de mezcla completa)

Análisis de la disminución del contenido orgánico por el digestor multicámara, en residuo líquido por método DBO₅



	Tiempo (horas)							
	24	26	48	60	72	96	120	144
Control negativo	0	0	0	0	0	0	0	0
Cámara 1 dilución 1:10	0	171	257	402	435	612	788	972
Cámara 2 dilución 1:10	16	205	318	535	578	767	902	951
Cámara 3 dilución 9:10	0	75	161	322	354	542	652	821
Cámara 4 dilución 9:10	0	86	145	232	243	335	410	524
Efluente dilución 9:10	0	32	59	118	124	200	254	340

FIGURA 5

Gráfico y tabla que muestra la DBO₅ (mg O₂ / L muestra) de los sobrenadantes de las cuatro cámaras del digestor multicámara para la digestión de residuos líquidos con leche/azúcar. Se puede observar que la DBO₅ de la cámara 1 llega hasta 9500 mg O₂/l, valor similar que lo observado en el ensayo anterior que cuantifica el contenido orgánico disponible total de la muestra. Hay que llamar la atención que este gráfico muestra resultados de muestras con diferente dilución, las muestras de las cámaras 1 y 2 tiene una dilución de 1:10, sin embargo las muestras de las cámaras 3, 4 y del efluente final del digestor su dilución es solo 9:10. (Esta dilución es porque en el procedimiento hubo que agregar 10 ml de agua de acequia como carga microbiológica del ensayo DBO).

C:N de 30:1, y una carga orgánica en DBO₅ 10000 mg O₂/l. Estos dos tipos de modelo de residuos, se entregaron al digestor en volúmenes que permitieron un tiempo de residencia de los residuos líquidos de 20 días, por lo tanto, la carga diaria fue de 175 ml. Finalmente, se preparó una mezcla de bajo contenido orgánico pero solo en sólidos disueltos. En vez de leche y azúcar como la muestra anterior, se cambió con una mezcla de extracto de carne, peptona de carne y cloruro de sodio (medio de crecimiento bacteriano nutritivo pero diluido). El cambio en la muestra se debió a que con leche y azúcar, observamos algo de coagulación en macromoléculas de la leche y se quiso evitar esto cambiando la mezcla. Esta última mezcla, tuvo una DBO₅ de 1200 mg O₂/l y como el tiempo de residencia fue de un solo día, las cargas diarias fueron de 3,5 l. La incubación en el digestor multicámara y control, fue a temperatura de 36°C ± 1 °C.

2.4. Demanda Bioquímica de oxígeno a 5 días (DBO₅): La determinación de DBO, se realizó en un sistema para determinar DBO marca Velp científica. Se tomó una alícuota de la muestra, y según la carga orgánica contenida, se debió diluir ya que el equipo tiene un límite máximo de detección de 1000 mg O₂/l. La muestra se complementó con Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ y tampón fosfato, llevando todo a pH 6,5-7,5. Finalmente, se sembró con bacterias aeróbicas y para esto se usó agua de acequia tomada en el sector rural de santa Sara en comuna de Lampa. La siembra fue inoculando un 10% del volumen como agua de acequia. Finalmente, se agrega un receptáculo con KOH sólido en escamas

para eliminar CO₂ y se selló la botella con sensores de presión Velp científica. Todo se incubó por 5 días, tomando mediciones cada 24 horas a 20 °C con agitación constante.

2.5. Determinación de sólidos sedimentables totales, sólidos totales y sólidos volátiles totales.

Sólidos secos totales (SST): Se extrajo y masó 20 ml de alícuota. Se seco en estufa de secado a 90°C por 20 horas (hasta que residuo secó completamente. Esto se comprobó tomando masa e incubando en estufa de secado y comprobando que masa ya no cambió en balanza analítica).

Sólidos suspendidos (SS): Se tomó una alícuota de 20 ml y se masó en tubos Falcon de 15 ml. Se centrifugó a 6000 xG y eliminó sobrenadante. El precipitado se secó a 120°C por 30 minutos. Masa se determinó en balanza analítica.

Sólidos volátiles totales (SV): Luego de determinar sólidos secos totales o sólidos decantables secos, cada muestra seca se incubó a 550 °C por 3 horas, determinando finalmente la masa de la ceniza remanente. Los sólidos volátiles se determinan al restar la masa de la ceniza a la masa de SST.

3. RESULTADOS

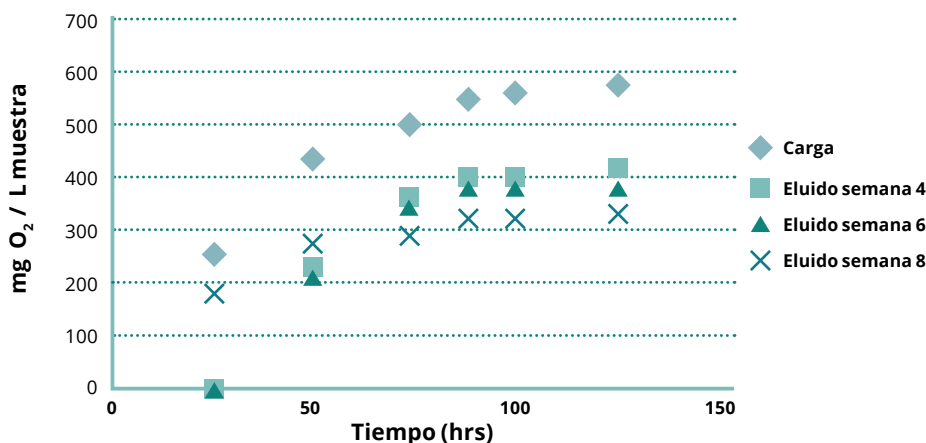
3.1 Separación de los procesos microbiológicos anaeróbicos en cámaras diferentes: El digestor multicámara se ensayó en un comienzo con una mezcla con alto contenido orgánico, una DBO₅ de 24300 mg

O₂/l. Esta mezcla incluyó material orgánico disuelto y sólidos suspendidos y el tiempo de residencia de la fase líquida fue de 20 días y la de la fase sólida fue de 40 días. Cada digestor: control y multicámara, se sembró con bacterias derivadas de excremento de vaca. Luego se administró residuo por 45 días para estabilizar ambos digestores a 37°C constante. Después de la estabilización, se comenzó el ensayo el cual duró 40 días.

La primera observación sobre el digestor multicámara, fue que al evaluar acidez de cada cámara, mostró diferentes pH. Ya en la primera cámara se apreció un pH muy ácido de 3,7 lo que implica que hubo una fermentación intensa en esta cámara. La cámara 2 mostró un pH aún más bajo, de 3,2 y un olor a ácidos orgánicos volátiles muy fuertes que indican que la fermentación fue mayor en esta segunda cámara. La cámara 3 aumentó mucho el pH, llegando a 5,3, lo que implica una importante disminución de ácidos orgánicos volátiles, todo lo cual fue corroborado por titulación con base fuerte. El olor a ácido orgánico también disminuyó importantemente. Finalmente, la cámara 4 mostró un pH de 5,4, lo que muestra que en esta cámara ya no se continuó disminuyendo los ácidos volátiles. Sin embargo, en esta cuarta cámara, se generó gas metano, el cual pudo corroborarse al encenderse con un encendedor. Este gas solo se produjo en la cámara 4, por otro lado, en la cámara 3 si hay presencia de gases, pero este gas no se encendió. Todo lo anterior sugiere que las bacterias separaron sus procesos donde las primeras dos cámaras concentran bacterias reductoras y fermentadoras y la tercera claramente concentra las bacterias acetogénicas y solo aparecieron bacterias metanogénicas en la última cámara. Cuando se observó el digestor control, este al estar en una sola cámara, mostró un único pH, de 3,3. En este caso se tomaron muestras a diferentes alturas del digestor, pero el pH fue homogéneo en este (Figura 2).

3.2 Eliminación de materia orgánica de residuos con alta carga orgánica con tiempos de residencia de 20 días: A continuación se determinó la capacidad de este digestor para eliminar materia orgánica del residuo. Para esto, se determinó el contenido orgánico de la fase líquida por DBO₅ y de la fase sólida por sólidos secos totales y sólidos volátiles. El gráfico muestra la DBO de muestras diluidas 10 veces, por lo que la DBO₅ final hay que multiplicarla por 10. Tal como se observa en el gráfico, a pesar de que el residuo total presentó una DBO₅ de 24000 mg O₂/l, ya en el sobrenadante de la cámara 1 la DBO₅ solo fue de 6000 mg O₂/l, y en la cámara 4 la DBO₅ bajo a menos de 1000 mg O₂/l, lo que implica una reducción mayor al 80% del contenido orgánico entre la primera cámara y la cuarta. Por otro lado, El digestor control, muestra una DBO₅ igual que la contenida en la cámara 1 del digestor multicámara (figura 3).

Al analizar la fase sólida decantada en la cámara 1 del digestor multicámara o del digestor control, se determinó que los sólidos secos totales del digestor control correspondieron a 77,25 g totales, de los cuales



	Tiempo (horas)						
	18	24	48	72	88	96	120
Carga	124	254	432	502	540	551	578
Eluido semana 4	5	5	225	365	397	402	418
Eluido semana 6	10	10	210	351	373	373	383
Eluido semana 8	80	182	273	290	316	322	333

FIGURA 6

Análisis de la disminución de DBO₅ por tratamiento de residuos con un día de retención en el digestor multicámara con cargas iniciales de residuo líquido con 1200 mg O₂/l. Cada muestra tiene una dilución de 1:2, por lo que la DBO que aparece en los gráficos, hay que multiplicarla por dos para tener el valor real. El gráfico muestra que a medida que pasan las semanas de funcionamiento del digestor, este está aún estabilizándose y mejorando el proceso, logrando una reducción desde una DBO₅ de 1200 hasta 700 mg O₂/l.

72,28 g correspondieron a sólidos volátiles. Sin embargo, en el digestor multicámara, los sólidos secos totales correspondieron a 50,4g, donde los sólidos volátiles correspondieron a 46,88 g. Todo lo anterior muestra que el digestor multicámara, logra una reducción del 34,8 % de los sólidos totales decantados con respecto al digestor control, y a una disminución del 35.1% de los sólidos volátiles en comparación al digestor control. Todos los resultados, indican que a estas condiciones, el digestor de mezcla completa, se satura y la digestión anaeróbica se detiene, pero por otro lado, el digestor multicámara muestra robustez en su función, logrando soportar cargas orgánicas elevadas y evidenciando una gran eliminación de materia orgánica en la fase líquida aunque aún no una adecuada eliminación de carga orgánica de la fase sólida. Otra observación es que este digestor muestra evidencia de separación de los procesos microbiológicos de la digestión anaeróbica en las cuatro cámaras. Los sólidos decantados, solo se encontraron en la cámara 1 y el hecho que estos hayan disminuido, indican que existió actividad reductora, además fermentación. En la cámara 2 aumenta la fermentación y acidogénesis, aunque no podemos descartar actividad reductora. En la cámara 3 el aumento drástico del pH demuestra disminución de ácidos orgánicos volátiles, lo que debería ocurrir por acetogénesis. El hecho de que exista una disminución de DBO₅ y aparición de gas combustible en la cámara 4, además de no cambiar pH con respecto a cámara 3, indica que acá hay una actividad mayoritariamente metanogénica (Figura 4).

Como se observó que a pesar de que la carga inicial fue de 24000 mg O₂/l, gran parte de la materia orgánica decantó, quedando una carga orgánica disuelta de solo 6000 mg O₂/l, se quiso generar otro tipo de muestra

a ensayar, con una mayor concentración orgánica disuelta, pero sin sólido decantable. En este segundo ensayo, se preparó una solución de agua, leche entera y azúcar, manteniendo la relación C:N de 30:1. En esta carga se logró una DBO₅ de 10000 mg O₂/l. y se estabilizó el sistema por un mes, para luego se comenzó el experimento. Cuando se analizaron las cámaras, la Cámara 1 mostró un pH 3.1, consecuente con el ensayo anterior, solo que acá toda la materia orgánica estaba disuelta, por lo tanto, la fermentación fue mayor. La cámara 2 con pH 2.9, sigue mostrando una mayor acidogénesis en la segunda cámara. La tercera cámara tuvo un pH de 5.3, consecuente con los resultados anteriores, donde en la tercera cámara hay una eliminación marcada de ácidos orgánicos volátiles. La cámara 4 mostró un pH de 5,8, y en este caso se observa que en cámara 4 continuo disminuyendo en ácido del medio.

Al observar la DBO₅, se observa que las cámaras 1 y 2 las cuales están diluidas 10 veces para el ensayo DBO, muestran valores de 10000 mgO₂/l, lo que es consecuente con la carga inicial. Sin embargo, la cámara 4 que no tienen una mayor dilución, sino 9:10, disminuye marcadamente la DBO₅, llegando en la cámara 4 a 450 mg O₂/l (9/10 de 500 mg O₂/l) y en el eluido, o lo que sale fuera del digestor de 267 mg O₂/l, es decir una disminución del 97 % de la DBO₅. Sin embargo, hay que aclarar que estos ensayos tienen un tiempo de residencia o en este caso tiempo de retención hidráulico de 20 días, lo que muestra un proceso eficiente pero muy lento (Figura 5).

3.3 Eliminación de contenido orgánico en residuos de baja carga orgánica pero con tiempos de residencia de un día: Finalmente, se desea probar el efecto de residuos con bajas cargas orgánicas similares a las aguas servidas domiciliarias para evaluar este digestor, para el tratamiento de aguas

residuales domiciliarias o municipales. Debido a que las aguas residuales domiciliarias son tratadas por bacterias aeróbicas que permiten tiempos de residencias bajos para la fase líquida o línea de aguas, menores a un día, se quiso probar el funcionamiento de este digestor para un residuo con sólidos disueltos y una DBO₅ de 1000 mg O₂/l pero con solo un día de incubación en el digestor.

Para la carga, se utilizó extracto de carne y peptona de carne (derivado de medios de cultivo microbiológico) pero asegurando DBO₅ constante que resulto en 1200 mg O₂/l. Luego de una estabilización de dos meses, con esta carga y tiempo de residencia de 1 día, se comenzó el ensayo. Con esta carga, los pH de las cámaras fueron muy diferentes a lo observado en ensayos anteriores. La Cámara 1 mostro un pH de 6.7, pH similar al de la cámara 2. Sin embargo la cámara 3 mostró un pH de 6,98 y la cámara 4 un pH de 7,12. Esto sugiere que al igual que en ensayos anteriores, la reducción y acidogénesis, sigue ocurriendo en las primeras dos cámaras, y la acetogénesis y metanogénesis en la tercera y cuarta cámara.

El análisis de la DBO₅, muestra que el digestor luego de tres meses de experimento, posterior a la estabilización del digestor, aún se está ajustando. Al primer mes del experimento, el digestor logró un 27% de reducción de DBO₅. Luego de seis semanas de funcionamiento, el digestor alcanzó una reducción del 33% en la DBO₅. Finalmente, luego de ocho semanas de ensayo, el digestor logró un 42,6% de reducción de la DBO₅ (Figura 6).

En estos ensayos y luego de los tres meses de estabilización y los dos meses del ensayo, se logró obtener biogás derivado de cada una de las cámaras siguiendo la producción por dos semanas. La cámara 1 no generó gas. La cámara 2, generó gas con un promedio de 95 ml/día. La cámara 3 generó un promedio de 30 ml/día y la cámara 4 generó un promedio de 185 ml de gas/día. Se determinó el poder calorífico de los diferentes gases y no se apreciaron diferencias entre los gases derivados de la cámara 2, 3 y la 4.

DISCUSIÓN

El digestor multicámara, es un proyecto de innovación que aún se está optimizando en la facultad y tiene dos objetivos a corto plazo. El primero es dar una solución a problemas de tratamiento de aguas servidas municipales en zonas rurales. Estas zonas no están cubiertas en políticas de saneamiento y cualquier planta de tratamiento tiene altos costos de construcción y mantenimiento, que deben cubrir municipalidades o de forma particular, y por lo tanto, estas zonas tienen baja cobertura de saneamiento. Por esto se está diseñando un digestor que pueda hacerse cargo de aguas servidas, las que contienen un bajo volumen de sólido sedimentable y un gran volumen de agua con carga orgánica baja disuelta de entre 500-1500 mg O₂/l, que además, por el alto volumen debe tratarse rápidamente. Debido

a esto se logró diseñar un digestor que logró separar la fase sólida y la fase líquida y aún más, tratar ambas con tiempos distintos. Los resultados muestran que se ha logrado un tratamiento de la fase líquida con cargas orgánicas de 1200 mg O₂/l de DBO₅, pero aún el tratamiento es poco eficiente. Tal como se observa en los resultados, este digestor trabaja con cuatro cámaras diferentes, que han evidenciado tener una actividad microbiológica diferente cada una. Esto implica que este digestor puede ser estudiado de forma modular, es decir, tratar cada cámara como etapa del proceso de digestión anaeróbica, y por lo tanto, identificar etapas limitantes para finalmente eliminar este cuello de botella del proceso. Se ha descrito que de las cuatro etapas de la digestión anaeróbica, la etapa de reducción puede ser limitante (Rosenkranz F. 2013). Esto calza con los resultados obtenidos. En los primeros ensayos, a pesar de tener cargas orgánicas altas, la eliminación de la ateria orgánica fue muy eficiente, debido a que el tiempo de residencia fue de 20 días. Esto implica que la muestra mantuvo contacto con las bacterias anaeróbicas por todo ese tiempo. Cuando el tiempo de residencia bajo a un día, bajo inmediatamente la eficiencia, a pesar de que la disminución de la materia orgánica fue de 10-20 veces. Esto implica que el problema no fue de concentración de materia orgánica sino de velocidad del proceso microbiológico. Con esto no queda claro si el problema de velocidad de reacción fue de una etapa microbiológica o de todas las bacterias, pero por observaciones en laboratorio, donde en momentos de carga de materia orgánica en digestores, rápidamente se mueve el líquido interior entre cámaras y comienza de forma automática la producción de biogás, pero no se observa una acidificación del residuo tan rápida en la cámara 1. Lo anterior implica que la parte más lenta está entre el residuo inicial y la transformación de este a ácidos orgánicos y no en acetogénesis y metanogénesis. Si se logra evidenciar completamente que la etapa inicial es la limitante, la cual se concentra en la cámara 1, podríamos superar este problema incluyendo una segunda o incluso una tercera cámara 1 en paralelo, que converjan sus efluentes a una única cámara 2. Lo que aumentaría la eficiencia del proceso sin cambiar completamente el volumen del digestor. Resolviendo este aspecto de eficiencia, se puede tener una solución factible y muy necesaria en zonas rurales. Anteriormente se ha evaluado el beneficio económico en la construcción de este digestor en comparación con los sistemas tradicionales, por lo que ya existe evidencia de la factibilidad económica de implementación de este digestor en zonas rurales (Fernandez C. y Gonzalez R., 2014)

El segundo objetivo con este digestor, es lograr un digestor anaeróbico transportable y de fácil instalación para utilización en diversas industrias con RILES de alta carga orgánica. El digestor anaeróbico multicámara, al funcionar además como sistema modular, puede ser transportado por parte y de fácil instalación al ser construidos con recipientes de polietileno de diferentes volúmenes según la necesidad. Esto permite construir las

plantas de tratamiento en la fábrica y luego, llevarla desarmada a la zona de utilización, lo que tiene varias ventajas. Otro aspecto interesante es que al ser un sistema modular, si una de las cámaras falla, no se debe detener el proceso por mucho tiempo, y se puede simplemente intercambiar la cámara en falla por otra en funcionamiento. Para tener este digestor multicámara modular transportable, se deben realizar algunos nuevos ensayos, pero ya se observa que este digestor permite altas cargas orgánicas y permite tratamiento de residuos líquidos o residuos semisólidos con una muy buena eficiencia en el tratamiento.

BIBLIOGRAFÍA

Bagi Z., Acs N., Bálint B., Horvath L., Dobó K., Perei K., Rakhely G., Kovacs K. (2007) *Biotechnological intensification of biogas production. Applied of Microbiology and Biotechnology*. 76, pags. 476- 482. DOI:10.1007/s00253-007-1009-6

Bombardiere J. Espinoza-Solares T. Domaschko M. y Chatfield M. (2007) *Thermophilic anaerobic digester performance under different feed-loading frequency. Applied Biochemistry and Biotechnology*. 136-140, 765-776. DOI:10.1007/s12010-007-9096-5

Fernandez C. y Gonzalez R. (2014). *Estudio técnico-económico para la implementación de un biodigestor anaeróbico que reduzca lodos en planta de tratamiento de aguas servidas en Melipilla. Memoria de grado para título de Ingeniero Civil industrial, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Chile.*

Kovacs K., Kovacs A., Moratic G., Bagi Z., Czanasdi G., Perei K., Balint B., Balogh J., Fulop A., Mészáros L., Toth A., Dávid R., Latinovics D., Vara A., Rakhely G. (2004) *Improvement of Bio Hydrogen production and intensification of Biogas formation. Reviews in Environmental Sciences and Bio Technology* N° 3. 321-330. DOI: 10.1007/s11157-004-7460-2

Lastella G., Testa C., Cornacchia G., Notornicola M., Voltasio F. & Kumar Sharma V. (2002) *Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. Energy Conversion and Management*. 3, 63-75. DOI: 10.1016/S0196-8904(01)00011-5

Parawira W., Murto M., Read J.S. & Mattiasson B. *Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. Process Biotechnology* 40, 2945-2952. (2005) DOI: 10.1016/j.procbio.2005.01.010

Rosenkranz Fernandez, F. (2013). *Estudio del comportamiento de reactores anaeróbicos de tipo ASBR frente a compuestos de difícil degradación y/o efectos negativos. Tesis de grado de doctor para doctorado en bioquímica y doctorado en Ingeniería química y ambiental. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso y Universidad de Santiago de Compostela.*

Weiland P. *Biogas production: current state and perspectives. Applied Microbiology and Biotechnology*. 85, 849-860. (2010) DOI: 10.1007/s00253-009-2246-7

Weiss A., Jérôme V., Freitag R. y Mayer H.K. *University of the resident microbiota in a thermophilic municipal biogas plant. Applied Microbiology and Biotechnology* 81, 163- 173. (2008) DOI: 10.1007/s00253-008-1717-6

AUTORES:

K. Muñoz^a, K. Kanzua^a, B. Montedónico^a, Bastián Díaz^a y S.P. Cárdenas^a.

^aEscuela de Industrias, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Chile.

^bFacultad de Ingeniería, Universidad Central de Chile.

Corresponding author: scardenasm@ucentral.cl

AGRADECIMIENTOS:

Este proyecto se pudo llevar a cabo gracias al financiamiento por el Concurso Interno de Investigación 2012 y el Concurso Interno de Investigación 2013, ambos de la dirección de Investigación de la Universidad Central de Chile.



ANÁLISIS ENERGÉTICO DE UNA VIVIENDA

Hoy en día existen dos formas habituales para analizar la energía demandada por los edificios. Estos son análisis de desempeño dinámico o estacionario. El primero utiliza varios tipos de software en la evaluación del rendimiento energético de los edificios y el segundo utiliza fórmulas basadas en el principio de superposición de fenómenos. Cualquiera que sea el caso a utilizar en la evaluación, en ambos es necesario un profundo entendimiento sobre parámetros físicos de la vivienda. Con el propósito de simplificar el análisis de la demanda de energía, ya sea para mejorar la comprensión de las personas o para prescindir de software de simulación o de los modelos matemáticos complejos utilizados en varios estudios, el presente artículo muestra un análisis estacionario simplificado en la determinación de la energía demandada para calefacción en una vivienda construida con paneles termo estructurales para su comparación con su modelación dinámica. Los resultados con el modelo dinámico, para el caso de estudio, muestran una variación de sólo el 5,13% con respecto a la modelización estacionaria simplificada.

Keywords: Energy demand, Energy housing, Simplified analysis, Stationary analysis.

El sector residencial juega un rol fundamental al momento de analizar el potencial en la reducción del uso y consumo de energía y emisiones de CO_2 al ambiente. De acuerdo a investigaciones en torno al confort térmico y a las implicaciones del consumo de energía en edificios, los edificios representan alrededor del 40% del consumo mundial de energía y contribuyen con más del 30% de las emisiones de CO_2 . Donde una gran parte de esta energía se utiliza para el confort térmico en edificios (Yang, Yan, & Lam, 2014). El potencial de ahorro que podría alcanzar este sector en Chile al año 2020, considerando los diferentes programas delineados en el Plan de Acción de Eficiencia Energética (PAEE20), se estima en un 19,7%, equivalente a 9.860 GWh¹ (Agencia Chilena de Eficiencia Energética AChEE, 2016). Consecuentemente, determinar el consumo y conocer los parámetros del cual depende la demanda de energía en la generación de las condiciones de confort térmico en las viviendas es clave en la aplicación tecnológica vinculada para minimizar el consumo de energía y emisiones de CO_2 al medio ambiente.

Según Blender 2015 (Blender 2015), todavía se requiere mucho trabajo en detalle para que el resultado logre realmente “mejorar la calidad de vida de la población” y “reducir el consumo de energía y la contaminación al interior como al exterior de la vivienda”. En este contexto, el presente documento busca determinar la demanda de energía en una vivienda construida en base a muros

estructurados en paneles aislantes (Structural Insulated Panel). Esto, con el propósito de comprender las variables y los aspectos vinculados a la eficiencia energética en viviendas a partir de un análisis estacionario simplificado contrastado con un modelo de análisis más complejo. Para este propósito se han generado los siguientes objetivos específicos: a) Analizar el equilibrio energético en viviendas y las principales variables físicas consideradas en ello, b) Diferenciar las metodologías estacionaria y dinámica en la determinación de la demanda de energía y c) Presentar un caso de estudio a partir del cual se pueda analizar el desempeño energético de una vivienda bajo un modelo estacionario simplificado en contraste con uno dinámico.

2. METODOLOGÍA

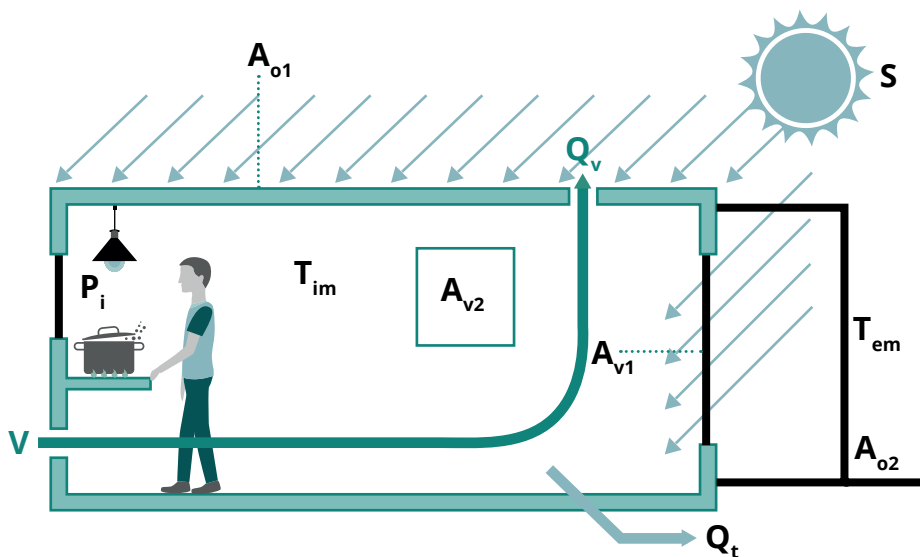
En primer lugar se estudiará la teoría vinculada a la medición de la demanda de energía en viviendas a partir del principio de equilibrio térmico entre espacios separados por elementos de cerramiento bajo régimen estacionario y dinámico. Esto será abordado en el apartado 2. Conocida la teoría vinculada a la determinación de la demanda de energía, medida en kWh/m^2 , se determinará la cantidad de energía requerida para generar las condiciones de confort térmico en invierno (calefacción) en una vivienda construida con paneles SIP (Structural Insulated Panel) bajo régimen dinámico. Luego se contrastará este resultado con el obtenido bajo régimen estacionario simplificado, tomando

como base la normativa Chilena. Esto será abordado en los apartados 3 y 4.

Se espera que los resultados no presenten una diferencia importante debido a que se trata de un material liviano, es decir, de menor inercia térmica por absorción en contraste a materiales tradicionales como son el hormigón o la albañilería.

3. BALANCE ENERGÉTICO EN VIVIENDAS

El confort térmico de un espacio habitacional depende básicamente de las características de envoltente de la vivienda (La envoltente de la vivienda corresponde a los cerramientos: cielo, muros, ventanas, etc.) que separan los recintos habitables del ambiente exterior) y de la severidad climática donde está se emplace. Dado las diferencias de presión y temperaturas entre el ambiente exterior e interior de la vivienda, para diferentes momentos, se producirá una transferencia de energía. Así, la vivienda puede ser esquematizada como un sistema de entradas y salidas de energía a través de su envoltente, cuya dirección y sentido dependerán del elemento de envoltente y del gradiente de temperaturas entre el exterior y el interior. En otras palabras, el equilibrio térmico quedará determinado por la regulación y control de las pérdidas o ganancias de energía a través de la envoltente de la vivienda. Las ganancias y pérdidas que equilibrarán este sistema se explican a partir de la figura 1.



$$S_{co} = \sum (f_o * A_o * \alpha * U * R_{se} * E_s / 24) \text{ [W]} \quad (\text{Ecuación 5}).$$

S_{co} es la potencia media derivada de la energía solar incidente E_s (Wh/m² día) sobre las superficies A_o (en m²) de los cerramientos opacos de la vivienda (techumbre, muros, otros), donde la transmisión de energía se ve restringida por las características del elemento constructivo. Siendo α (en %) el coeficiente de absorción del elemento (claros reflectan más), R_{se} la resistencia superficial exterior en (m²°C/W) y el factor de reducción solar o sombra f_o en %.

$$Q_v = 0,34 * V * N * (T_{im} - T_{em}) \text{ [W]} \quad (\text{Ecuación 6}).$$

Q_v corresponde a la potencia media derivada de la pérdida de energía por infiltraciones de aire o por ventilación necesaria en la conservación de las condiciones de confort higrotérmico (El confort higrotérmico depende básicamente de la temperatura y humedad relativa dentro de un espacio habitacional). La que dependen del gradiente térmico medio ($T_{im} - T_{em}$) en °C. La normativa chilena adopta para el caudal la unidad m³/h por volumen de vivienda V (m³), definiendo N como el número de renovaciones de aire dentro de la vivienda por cada hora y su unidad será h⁻¹.

$$Q_t = \{ \sum (U * A_o) + \sum (U * A_v) + \sum (K * L) \} * (T_{im} - T_{em}) \text{ [W]} \quad (\text{Ecuación 7}).$$

Q_t es la potencia o flujo de energía transmitido a través de los elementos de la envolvente derivado de la gradiente térmica entre el exterior e interior de la vivienda. Considerando en ello, principalmente, la transmitancia térmica (U) de los elementos en W/m²°C y las pérdidas a través de los puentes térmicos (Elementos de la envolvente o cerramiento de la vivienda donde el flujo de calor es por unidad de longitud, se usa este concepto en elementos donde prevalece la longitud del elemento. Por ejemplo, los cimientos una vivienda, losa entrepisos, marcos de ventanas, etc). Donde K es la transmitancia térmica lineal en W/m°C y L la longitud del elemento constructivo respectivo. La expresión $\{ \sum (U * A_o) + \sum$

FIGURA 1

Parámetros influyentes en la determinación de la temperatura interior media T_{im} en una vivienda. Fuente: (Lavigne, 2003).

En invierno, las ganancias quedan definidas por las cargas solares (S) sobre las áreas de cerramientos opacos A_{oi} o sobre áreas de elementos traslúcidos A_{vi} (ventanas) y, por ganancias internas P_i derivadas de la energía desprendida por personas, artefactos eléctricos o equipamiento. Las pérdidas se producen por las infiltraciones o renovaciones de aire Q_v y por pérdidas de energía a través de los elementos de envolvente (opacos y traslúcidos) Q_t , ambas directamente proporcionales al gradiente térmico entre el exterior e interior de la vivienda. Consecuentemente, para cualquier momento, el Balance Energético (BE) queda definido por la siguiente expresión:

$$BE = S \pm P_i \pm Q_v \pm Q_t \quad (\text{Ecuación 1}).$$

3.1. Cálculo de Demanda a partir de régimen estacionario.

De acuerdo a Lavigne (2003), cuando se enfrenta a un problema que exhibe parámetros que varían de modo periódico alrededor de un valor medio, como lo son los parámetros que influyen sobre el estado térmico de un edificio para un periodo de 24 horas, entonces se aplica el principio de superposición. Este principio reemplaza un problema complejo por dos problemas más simples que se encuentran superpuestos, es decir, un problema de régimen permanente en el marco de los valores medios y un problema dinámico periódico. Por consiguiente, si se considera la temperatura interior, vinculada al confort térmico, esta oscilará alrededor de temperatura interior media T_{im} con media amplitud superior A_{isup} situada por arriba de T_{im} , por lo que la temperatura máxima interior será $T_{im} + A_{isup}$ mientras que la temperatura mínima será $T_{im} - A_{iinf}$ como se muestra en la figura 2.

A partir de este principio, se puede conocer con suficiente precisión T_{im} en función de los valores medios definidos para los parámetros que influyen sobre la temperatura interior (ver figura 1). Por otro lado, y para invierno, la ecuación 1 se puede reescribir

como: $P_i + S_{cv} + S_{co} = Q_v + Q_t$ (Ecuación 2); desprendiéndose las siguientes expresiones:

$$P_i = (E_i * S_{viv}) / 24 \text{ [W]} \quad (\text{Ecuación 3})$$

P_i (W) es la potencia media generada por las personas, artefactos eléctricos u otros equipamientos al interior de las viviendas que es transmitida al espacio por convección y radiación. P_i es directamente proporcional a las horas de uso de la vivienda y al número de personas que la habitan y se suelen utilizar cargas diarias medias interiores E_i (Wh/m² día) normalizadas de ocupación sensible y latente (para días hábiles y no hábiles) y para iluminación y equipamiento, donde S_{viv} corresponde a la superficie de la vivienda en m².

$$S_{cv} = \sum (f_v * A_v * FS * E_s / 24) \text{ [W]} \quad (\text{Ecuación 4}).$$

S_{cv} es la potencia media derivada de la energía solar incidente E_s (Wh/m² día) sobre las superficies A_v (en m²) de los cerramientos traslúcidos o vidriados de la vivienda (ventanas), cuyo valor se ve restringido por la cantidad de energía (%) que logra atravesar el elemento traslucido (FS = factor solar) y el factor de reducción solar o sombra f_v en %.

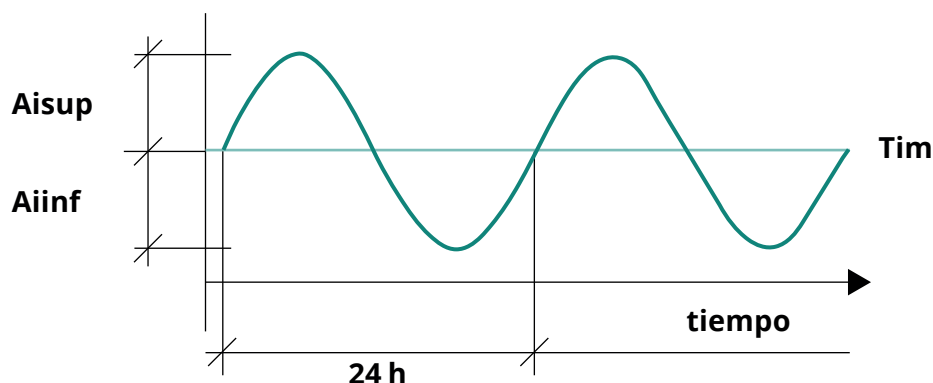


FIGURA 2

Oscilación de la temperatura interior alrededor de T_{im} . Fuente: Lavigne 2003.

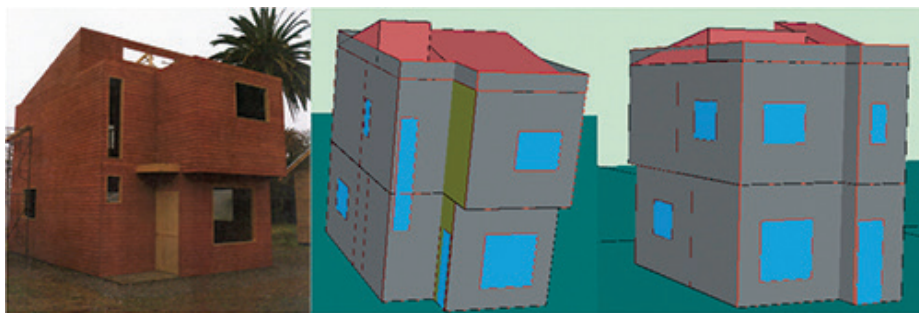


FIGURA 3

Vivienda Biocasa Modular Termo Estructural. Vistas de la construcción y modelación 3D en software CTE_v2.0. Fuente: (Alarcón & Hernández, 2011).

$(U^*A_v) + \sum(K^*L)$ representa la transferencia global U_g de la vivienda (en $W/^{\circ}C$). Consecuentemente, y luego de un proceso algebraico de reemplazo, la ecuación 2 se puede reescribir como sigue:

$$(T_{im} - T_{em}) = (P_i + S_{cv} + S_{cp}) / (0,34 * V * N + U_g) \quad (\text{Ecuación 8}).$$

De este modo, y bajo condiciones de equilibrio energético, para una temperatura promedio interior deseada (T_{im}) se puede obtener la potencia P_i requerida en W, y en el tiempo, la energía demandada en kWh; que al independizarla del tamaño de la vivienda es dividida por la superficie en m^2 . Consecuentemente, la demanda es mediada en kWh/m^2 dentro del tiempo de análisis (generalmente kWh/m^2 al año).

3.2. Cálculo de demanda a partir de Software de Simulación: Determinar el nivel energético presente el interior de una vivienda, en un determinado instante y en espacios habitacionales distintos, no es algo sencillo. Esto responde al estudio dinámico de las variables que se definen en la figura 1. Por ende, resulta necesario e indispensable el uso de programas informáticos de simulación que faciliten dicha tarea, como lo son: Energy Plus o eQUEST (DOE-2), TRNSYS, DesignBuilder, EDSL Tas, entre otros. En época de invierno, o cuando las temperaturas interior y exterior tienden a permanecer más menos constantes, se puede determinar el estado energético interior de la vivienda bajo

régimen permanente sin alejarse mucho de la realidad (LAVIGNE, 2003).

Sin embargo, en análisis de rendimientos energéticos de diferentes edificios combinando análisis estacionarios y dinámicos muestran que las diferencias en los edificios están relacionadas no sólo con las características arquitectónicas y estructurales (posibles contactos con el suelo o espacios alrededor del edificio), sino que también tienen en cuenta las propiedades de la estructura inercial en las variaciones anuales de la demanda de energía. (Evangelisti, Battista, Guattari, Basilicata, & de Lieto Vollaro, 2014). Esto se vincula a los aspectos de efusividad y difusividad planteados por Lavigne (2003), que dan origen a dos tipos de inercia, una inercia de transmisión que utiliza más bien materiales livianos que resultan aislantes y una inercia por absorción que utiliza materiales efusivos que, siendo minerales, resultan pesados, pero cuya acción se debe principalmente a su superficie de intercambio con las superficies de las particiones interiores también de efusividad importante.

Así, cuando la variación inercial es importante (piense en un muro de adobe de gran espesor) la evaluación con enfoques estáticos y simplificados son poco representativos de un desempeño real de la construcción, especialmente durante el verano. Los códigos estacionarios no son capaces de reproducir fielmente el comportamiento energético del edificio, con una posible imprecisa certificación energética del edificio. Resultados de análisis de energía semi-estacionarios deben

contrastarse con uno dinámico en estudios más acuciosos, pues investigaciones han demostrado que en viviendas con inercia térmica importante se sobre estima entre un 25% y 30% el consumo energético de un edificio en la generación de confort térmico en invierno (Evangelisti, Battista, Guattari, Basilicata, & de Lieto Vollaro, 2014)

4. CASO DE ESTUDIO CON SIMPLIFICACIÓN DE PARÁMETROS

4.1. Descripción de la vivienda: La vivienda de estudio corresponde a una vivienda social denominada "Vivienda Biocasa Modular Termo Estructural". Esta vivienda fue diseñada para responder a la reconstrucción post sismo 27 de febrero de 2010 y presenta un costo de construcción aproximado de 400 UF. La vivienda está certificada por la División Técnica de Estudios del MINVU y, por tanto, atribuye a subsidio CSP (Este subsidio de Construcción en Sitio Propio (CSP) permite elegir el modelo de la vivienda que cada beneficiario desea construir a partir de un catálogo de proyectos de las diferentes empresas constructoras, previamente certificado por con el SERVIU o la División Técnica de Estudios (DITEC) del MINVU). La vivienda de 57 m^2 en dos pisos está construida en base a muros y tabiques termo estructurales con tecnología S.I.P. (Structural Insulated Panel) de $U = 0,51 W/m^2/^{\circ}C$, ventanas de vidrioado monolítico con $U = 5,8 W/m^2/^{\circ}C$, puertas de madera de $U = 3,4 W/m^2/^{\circ}C$ y presenta un cielo aislado de $U = 0,47 W/m^2/^{\circ}C$, y está emplazada en la VI Región, Zona Térmica 3 (Zonificación térmica conforme a reglamentación térmica de la O.G.U.C. Art. 4.1.10. Las áreas de ventanas con orientación al norte suman 5 m^2 , con orientación al sur suman 4 m^2 , con orientación al este suman 1,7 m^2 y al oeste suman 2,4 m^2 . Las superficies de las elevaciones con orientación al norte y sur son de 24 m^2 y al este y oeste son 39 m^2 . El área de la puerta principal (este) es de 1,7 m^2 y al sur 1,6 m^2 . El sobrecimiento es de hormigón armado y recorre una longitud de 22,4 m. La vivienda en dos pisos genera un volumen de 285 m^3 y la losa de entepiso corresponde a un envigado de madera. No es considerada en los análisis, pues se asume que no existe transferencia entre el piso superior e inferior debido a que presentan igual temperatura).

CÓDIGO
1.2.G.18

Muro de Hormigón Armado de 200mm, con aislante interior de poliestireno expandido.

A. Único valor de Resistencia (R_t) y Transmitancia (U) Térmica para la solución constructiva

RESISTENCIA TÉRMICA (R_t):	-($m^2 * K/W$)	TRANSMITANCIA TERMINA (U)	--- ($W/m^2 * K$)
-----------------------------------	------------------	----------------------------------	---------------------

B. En caso que se modifique el espesor del material aislante manteniendo el resto de la configuración constructiva

	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7
R_t ($m^2 * K/W$)	0.53	0.53	0.65	0.65	0.65	1.01	1.74
U ($W/m^2 * K$)	1.87	1.87	1.52	1.52	1.52	0.98	0.57
Espesor Aislante (mm)	10	10	15	15	15	30	60

TABLA 1

Transmitancias térmicas para diferentes espesores de aislamiento en un muro de hormigón codificada 1.2.G.A8 en el Listado Oficial de Soluciones Constructivas para Acondicionamiento Térmico. Fuente: MINVU (Ministerio de Vivienda y Urbanismo, 2007).

4.2. Resultados Modelación de la Vivienda en Software Computacional:

La vivienda se modeló en el software de certificación de comportamiento térmico de edificios en Chile CCTE_v2.0. (Ver figura 4). Los parámetros más importantes para la modelación de la vivienda son congruentes con los definidos para su análisis bajo régimen estático. A partir de ello se obtuvo una demanda en calefacción igual a 93,5 kWh/m² y una demanda de refrigeración de 19,1 kWh/m², donde la vivienda de referencia (Aquella que bajo mismas condiciones de diseño y clima cumple con los requerimientos normativos mínimos según O.G.U.C.). Muestra requerimientos de 208,6 kWh/m² y 101,8 kWh/m² respectivamente.

4.3. Supuestos y Estimaciones en la Simplificación de Cálculo Estacionario: En la determinación de la demanda de energía requerida por la vivienda de estudio se deben establecer los supuestos y las estimaciones que permitan la simplificación del modelo estacionario en congruencia con la modelación dinámica. Parámetros no necesariamente iguales para poder analizar como los resultados derivados de la simplificación del modelo estático difieren de los de la modelación dinámica bajo parámetros de referencia que define dicho programa.

Consecuentemente, se considerará lo siguiente: Características de climáticas medias conforme a NCh 1079-2008, temperatura interior media (T_{im}) igual a 20°C (Temperatura de confort recomendable para invierno según rangos de normas ISO 7730 y EN-27730), necesidad de energización cuando $T_{em} < T_{im}$, transmitancia térmica lineal (K), solo en piso y es considerado igual a 1,4 W/m²°C según NCh853-2008, factor solar 0,85 (Acristalamiento incoloro monolítico de espesores entre 3 a 6mm.). Factor de absorción $\alpha = 0,75$ para colores medios, $R_{se} = 0,05$ m²°C/W conforme a NCh853-2008 (Considera el elemento de cerramiento hacia espacio exterior o a local abierto), proporción A/A_o igual a 0,15 (como máximo 0,25) cuando no se conozcan las áreas respectivas, en la superficie de techumbre será considera el área de cielo (entretecho ventilado según Nch853-2008), cálculos de transmitancia según Nch853-2008 o conforme a Listado Oficial de Soluciones Constructivas para Acondicionamiento Térmico del MINVU (ver tabla 1), N será de 1 renovación por hora (h⁻¹), la Irradiancia Solar (E_s) confor-

	Av	Es	F.S.	fv	W
VENTANAS N	5,0	1933	0,85	1	342,3
VENTANAS S	4,0	800	0,85	1	113,3
VENTANAS E	1,7	1810	0,85	1	109,0
VENTANAS O	2,4	1810	0,85	1	153,8
CARGAS EN ELEMENTOS VIDRIADOS (Scv)					718,4

TABLA 2

Determinación de cargas solares en elementos vidriados.

me a Registro Solarimétrico (CNE, PNUD, UTFSM, 2008), y para determinación de las cargas internas P_i se considera $E_i = 100$ Wh/m² día para viviendas con equipamiento tradicional. Los factores de sombra en elementos opacos (f_o) se considera 0,8 en muros y puertas, 0,1 en cielo (se considera cubierto) y para elementos vidriados (f_v) se considera 1 (invierno).

4.4. Resultados Modelación Estacionaria Simplificada:

Dadas las condiciones de clima y arquitectura establecidos en el apartado 3.1, los meses en los que la vivienda necesitará calefacción (T_{im} requerida $< T_{em}$) serán: mayo (13,5 kWh/m² mes), junio (30,5 kWh/m² mes), julio (27,1 kWh/m² mes), agosto (19,1 kWh/m² mes) y septiembre (8,1 kWh/m² mes). Las sumatoria de estas cargas mensuales arrojaron una demanda para calefacción al año igual a 98,3 kWh/m². A continuación se muestran los cálculos para el mes más crítico en relación a la demanda resultante (junio).

El cálculo de las cargas P_i y Q_v , según simplificaciones supuestas en apartado 3.3 y conforme a ecuaciones 3 y 6 respectivamente, es:

$$P_i = (100 * 57) / 24 = 237,5 \text{ W}$$

$$Q_v = 0,34 * 285 * 1 * (T_{im} - T_{em}) = 96,9 \text{ W/}^\circ\text{C} * (20 - 7,9)^\circ\text{C} = 1172,49 \text{ W}$$

La carga solar en elementos solares sobre elementos vidriados suman 718,4 W y en elementos opacos suma 122,3W. Estos resultados se desprenden de la tabla 2 y 3 respectivamente.

Las cargas transmitidas a través de los elementos de la envolvente, conforme a tabla 4 y ecuación 7, ascienden a $Q' = 191,8 * (20 - 7,9) = 2320,8 \text{ W}$.

Consecuentemente, y aplicando la ecuación 8, se tiene que para lograr equilibrio térmico para una temperatura media $T_{im} = 20^\circ\text{C}$, el valor esperado para P_i' es:

$$(20 - 7,9)^\circ\text{C} = (P_i' + 718,4 \text{ W} + 122,3 \text{ W}) / (96,9 \text{ W/}^\circ\text{C} + 191,8 \text{ W/}^\circ\text{C})$$

$$P_i' = 2652,6 \text{ W}$$

Como P_i es = 237,5W; entonces, se requiere una potencia de 2415,1W adicional. Lo que en energía requerida al mes se traduce a 1738,9kWh (30 días mes y 24 horas día). Es decir, una demanda de energía en el mes de junio igual a 30,5kWh/m² para calefacción de la vivienda de 57 m².

5. ANÁLISIS Y DISCUSIONES

Lo primero que se puede analizar es que la vivienda de referencia, es decir, la que cumple con los requerimientos mínimos normativos; presenta una demanda de calefacción que dobla la vivienda de referencia, lo que muestra la ventaja del uso de aislamiento importante en los elementos de envolvente muro. Sin embargo, y pese a este aislamiento importante en comparación a los requerimientos normativos (MINVU, 2016), las cargas por transmisión de energía en los elementos de envolvente Q_t para el mes más crítico (junio) se muestran más importantes en relación a las otras cargas definidas en los cálculos bajo régimen estático. Esto ratifica lo planteado por Blender (2015) cuando hace referencia a que todavía se requiere mucho trabajo para reducir el consumo de energía, sobre todo a nivel reglamentario. De ahí que las exigencias de transmitancia térmica sean, en principio, mayores a los planteados por la OGUC en la búsqueda de eficiencia energética (Hernández & Meza, 2011).

Cabe destacar que en el presente documento se analiza la demanda de energía y no el consumo de energía, aspectos distintos pero que están relacionados directamente y cuya relación queda definida por el rendimiento de los sistemas de instalaciones. Así, si se supone un rendimiento promedio de los sistemas de instalaciones igual a 85%, entonces, bastará con multiplicar la demanda de energía por 1,18 para obtener el consumo.

Surge la discusión respecto a que las comparaciones de modelos deben considerar los mismos parámetros para ser comparables; sin embargo, el presente paper no busca comparar los modelos sino los resultados

	Ao	U	Es	α	fo	W
MUROS N	19,0	0,51	1933,1	0,75	0,8	23,4
MUROS S	18,4	0,51	799,7	0,75	0,8	9,4
PUERTA S	1,6	3,4	799,7	0,75	0,8	5,5
MUROS E	35,6	0,51	1810,0	0,75	0,8	41,1
PUERTA E	1,7	3,4	1810,0	0,75	0,8	13,1
MUROS O	18,0	0,51	1810,0	0,75	0,8	20,8
CIELO	57	0,47	1625,9	1,00	0,1	9,1
CARGAS EN ELEMENTOS OPACOS (Sco)						122,3

TABLA 3

Determinación de cargas solares en elementos opacos.

	Av/Ao	U	L	KI	W/°C
VENTANAS	13,1	5,8			76,0
MUROS	91,0	0,51			46,4
PUERTAS	3,3	3,4			11,3
CIELO	57	0,47			26,8
PISO			22,4	1,4	31,3
CARGAS POR TRANSMISIÓN (Qt)/ΔT					191,8

TABLA 4

Determinación de cargas transmitidas a través de la envolvente. Fuente: Elaboración Propia a partir de Ecuación 7

obtenidos basados en criterios simplificados en la determinación de demanda para calefacción bajo régimen estacionario y los criterios que define el programa que responde a la normativa vigente. En este contexto, el programa de simulación dinámica mostró una demanda de 93,5 kWh/m² y el modelo simplificado de medición estacionario 98,3kWh/m². Una pequeña diferencia, la que era esperable dado que en invierno las condiciones de temperatura interior y exterior son más estables y que el material presenta una inercia de transmisión mayor a la inercia por absorción asociada a materiales pesados, donde en estos últimos las variaciones son mayores (Evangelisti, Battista, Guattari, Basilicata, & de Lieto Vollaro, 2014).

5. CONCLUSIONES

Los análisis evidencian que a partir del cálculo de la demanda de energía bajo régimen estacionario, para el caso de estudio calefacción (principal consumo en viviendas) y simplificado (Entendiéndolo como una simplificación de los procesos y estandarización de variables para el modelo estacionario), permiten comprender las variables y los principales aspectos vinculados a la eficiencia energética en viviendas. Mostrando para el caso de estudio, que los resultados bajo un modelo estacionario simplificado presentaron una variación de solo 5,13% respecto a la modelación dinámica. Respondiendo favorablemente a la hipótesis plantada en la metodología, ya que se estudia una vivienda con inercia térmica de transmisión importante (soluciones constructivas livianas y aisladas).

En la determinación de la demanda de energía en viviendas donde prime la inercia térmica por absorción, la recomendación es utilizar modelos dinámicos computacionales, sobre todo en época de verano.

Para el caso de estudio se evidencia que, independiente de la metodología usada en la estimación de la demanda para calefacción, la normativa vigente no presenta un buen desempeño en la búsqueda de la eficiencia energética habitacional. Esto se desprende de la simulación dinámica, la que muestra una demanda de energía para calefacción en la vivienda de referencia (aquella que cumple la normativa) de un 123% mayor respecto a la vivienda de estudio.

Finalmente, se concluye que la simulación estacionaria presentada en el presente documento es útil en la determinación de la demanda para calefacción en viviendas

de baja inercia térmica por absorción, planteando desafíos para nuevas investigaciones que permitan generalizar las observaciones y los resultados presentados en el caso de estudio y, desafíos normativos en respuesta a la búsqueda de viviendas más comfortable y eficientes energéticamente.

BIBLIOGRAFÍA

Agencia Chilena de Eficiencia Energética AChEE. (2016). Línea Desarrollo Edificación. Obtenido de www.acee.cl/area-edificacion/.

Alarcón, F., & Hernández, L. (2011). Tesis de Grado Ingeniería en Construcción: Evaluación de Sustentabilidad de Vivienda Bio Casas Modular Termo Estructural. Santiago: Escuela de Obras Civiles y Construcción UCEN. Blender, M. (10 de Marzo de 2015). La Reglamentación Térmica, una mirada a 15 años de vigencia. Obtenido de Arquitectura y Energía: <http://www.arquitecturayenergia.cl/home/la-reglamentacion-termica/>.

CNE, PNUD, UTFSM. (2008). Manuales - Registro Solarimétrico. Obtenido de Solenergy: <http://www.solenergy.cl/manuales/RegistroSolarimetrico.pdf>

Evangelisti, L., Battista, G., Guattari, C., Basilicata, c., & de Lieto Vollaro, R. (2014). Analysis of Two Models for Evaluating the Energy Performance of Different Buildings. Sustainability Journal (ISSN 2071-1050), 5311-5321.

Hernández, H., & Meza, L. (2011). Propuesta de una metodología de certificación de eficiencia energética para viviendas en Chile. Revista de la Construcción vol. 10 no. 1, 53-63.

LAVIGNE, P. (2003). Arquitectura climática: una contribución al desarrollo sustentable. Talca: Universidad de Talca.

Lavigne, P. (2003). Tomo I: Una contribución al desarrollo sustentable. En P. Lavigne, Arquitectura Climática (pág. 115). Talca: Universidad de Talca.

Ministerio de Vivienda y Urbanismo. (01 de Junio de 2007). Centro de documentación. Obtenido de Listado Oficial de Soluciones Constructivas para Acondicionamiento Térmico: http://www.minvu.cl/opensite_20061113124959.aspx

MINVU. (21 de Abril de 2016). Ordenza General de Urbanismo y Construcciones D.S. N°47. Obtenido de Marco Normativo - Decretos Vivienda: http://www.minvu.cl/opensite_20061113165715.aspx

Yang, L., Yan, H., & Lam, J. C. (27 de Noviembre de 2014). Thermal comfort and building energy consumption implications. Applied Energy, 164-173. Obtenido de Elsevier: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261913008921>.

AUTORES:

Héctor Hernández L.
Escuela de Obras Civiles y Construcción.
Facultad de Ingeniería.
Universidad Central de Chile

Corresponding author:
hhernandezl@ucentral.cl

Tu pasión
es lo que Chile necesita

Admisión
UCEN
2017



77% De Carreras Acreditadas / **86%** De empleabilidad

Universidad Central. Vocación país



3 años acreditada
DESDE DICIEMBRE 2014
HASTA DICIEMBRE 2017

GESTIÓN INSTITUCIONAL / DOCENCIA DE PREGRADO

admisionucentral.cl



UNIVERSIDAD
CENTRAL

INDEPENDENCIA • PLURALISMO • COMPROMISO

DISEÑO DE UN PROTOTIPO PARA SELECCIÓN Y PROCESAMIENTO DE SEÑALES SÍSMICAS

Chile es un país sísmico y, como tal, requiere crear y desarrollar sistemas automáticos que permitan analizar señales sísmicas. Contar con información oportuna, para manejar contingencias, permite asegurar la cadena de mando en poco tiempo. El problema surge, principalmente es la alta curva de aprendizaje para las personas que no son especialistas en el campo sísmico debido a la complejidad del problema. Por esta razón, trabajamos en la creación de dos prototipos: El primero es para la Selección y Procesamiento de Señales Sísmicas y el segundo es una interfaz para ver el origen de un evento con una estación sísmica. Ambos están desarrollados aprovechando las habilidades y especialistas del Programa de Riesgo Sísmico, dirigido por el Departamento de Geofísica de la Universidad de la Universidad de Chile.

KEYWORDS: Geophysic; Python; Signal Processing.

La Tierra no es un cuerpo estático sino que ha estado y está sujeta a una actividad continua, es decir, nuestro planeta es un sistema dinámico. Esto se debe a la interacción de las fuerzas geológicas del interior de la tierra.

Las fuentes naturales o artificiales de energía pueden producir ondas sísmicas. Las ondas de un movimiento telúrico viajan a través de la corteza terrestre, la que no es regular. Las ondas sísmicas se reflejan parcialmente al chocar con un medio más denso, se refractan al pasar de un tipo de corteza a otro y se interfieren entre sí. Además, aumenta la distorsión de las ondas en la medida que se alejan de su punto de origen. Esta distorsión tiene como consecuencia que los sensores no siempre sean capaces de captar nítidamente el fenómeno.

La deformación del terreno, y la acumulación de tensiones en la superficie de la tierra, está vinculada a la dinámica de la litosfera y, más en concreto, a la teoría de la tectónica de las placas (La litosfera está dividida en un conjunto de placas independientes que se desplazan arrastradas por las corrientes de convección de la atmósfera, con velocidades relativas de unos pocos centímetros al año). En el mundo se pueden distinguir 17 placas, de las que 6 se consideran principales [1].

En Chile la sismicidad se caracteriza por tres factores: La frecuencia con que ocurre, su magnitud y la gran diversidad de ambientes tectónicos [2]. Recordemos que Chile tiene una ubicación en el mundo que lo hace un lugar ideal para estudiar este tipo de fenómenos (Placa de Nazca).

1.1 INTRODUCCIÓN A LOS MOVIMIENTOS SÍSMICOS

Como producto de la interacción entre placas, se producen los sismos, que consisten en el movimiento de la tierra debido a las ondas sísmicas. Estas ondas sísmicas pueden ser de varios tipos, siendo las principales las ondas P y S. Las ondas P o primarias son ondas de compresión y longitudinales. Las ondas S (o secundarias) son ondas transversales o de cizalla [2] [3].

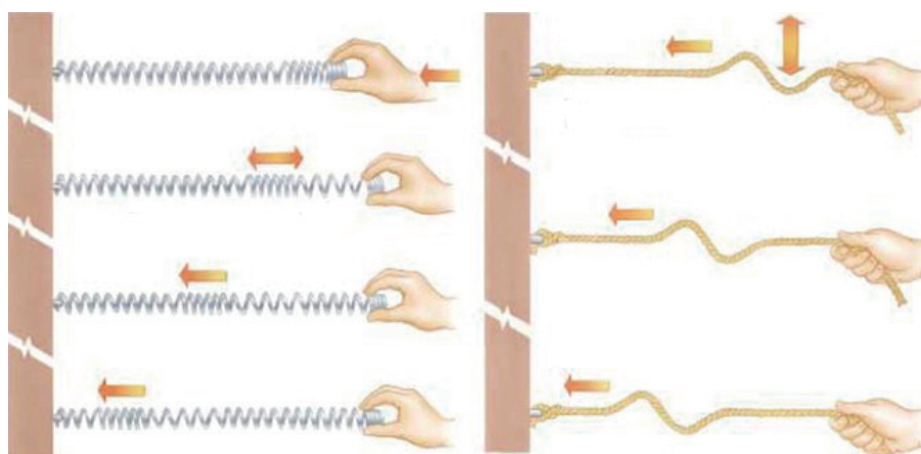
En la Fig. 1 se observan dos de las ondas más características de un sismo. La presencia de estas son detectadas por instrumentos llamados sismógrafos, que consisten en un sistema masa resorte y amortiguador (un sistema de segundo orden) y un sistema de

grabación de datos, ya sea en un medio analógico (aguja sobre tambor con papel ahumado) o mediante un medio digital (computador con conversor analógico digital). [4][5][6].

Conociendo los tiempos de llegada de las ondas P y S, y la duración del sismo, es posible calcular la localización del epicentro, la magnitud y el tiempo origen del terremoto, teniendo 3 estaciones sísmicas como mínimo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo de este proyecto, los registros de señales sísmicas fueron proporcionados por el Departamento de Geofísica de la Universidad de Chile y corresponden a información registrada de acelerómetros de banda ancha e instrumentos de perio-



EL RESORTE SE MUEVE PARALELO A LA DIRECCIÓN DE LA ONDA

LA CUERDA SE MUEVE PERPENDICULAR A LA DIRECCIÓN DE LA ONDA

FIGURA 1

Ejemplo del movimiento de una Onda P y una Onda S respectivamente.



FIGURA 2

Sismos etiquetados e identificados desde el CSV, por el departamento de geofísica.

do corto, en las tres componentes o canales (vertical, norte-sur, este-oeste). Contienen información de cada una de las estaciones de la red sismológica desde La Serena hacia el norte, abarcando el período del 30 de marzo al 5 de abril de 2014. Los archivos están en formato miniSEED, con cortes de un día por cada canal.

Además de entregar el registro de la señales (archivos MiniSeed), el Departamento de Geofísica hizo entrega de un documento en formato CSV que contiene las etiquetas, es decir, los tiempos en donde se identifica la llegada de las ondas P y S de cada sismo.

La información contenida en estos archivos se ha graficado utilizando el lenguaje de programación Python. En la Fig. 2 se observa en color rojo todos los eventos identificados en la data entregada.

2.1 Herramientas utilizadas

2.1.1 Python

Es un lenguaje de programación interpretado cuya filosofía hace hincapié en una sintaxis que favorece un código legible. Se trata de un lenguaje de programación multiparadigma, ya que soporta orientación a objetos, programación imperativa y, en menor medida, programación funcional. Es un lenguaje interpretado, usa tipado dinámico y es multiplataforma. Es administrado por la Python Software Foundation. Posee una licencia de código abierto, denominada Python Software Foundation License, que es compatible con la Licencia pública general de GNU.

2.1.2 Obspy

Es un proyecto de código abierto dedicado al procesamiento de datos sismológicos en Python. Proporciona programas de análisis para los formatos de archivo comunes, clientes de acceso a los centros de datos y rutinas de procesamiento de señales que permiten la manipulación de series de tiempo sismológicas. El objetivo del proyecto ObsPy, es facilitar el desarrollo rápido de aplicaciones para la sismología.

2.1.3 Matplotlib

Es una biblioteca para la generación de gráficos a partir de datos contenidos en listas o arrays en el lenguaje de programación Python y su extensión matemática NumPy. Proporciona una API, pylab, diseñada para trabajar con comandos similares a los que se trabaja en MATLAB.

2.1.4 Numpy

Es una extensión de Python, que le agrega a este lenguaje un mayor soporte para vectores y matrices, constituyendo una biblioteca de funciones de alto nivel para operar con cualquier tipo de problema matemático.

3. RESULTADOS

3.1 Selección de la muestra y tipos de Sensores Sismológicos

Como ya se mencionó, el departamento de Geofísica hizo entrega de una semana de registros de 37 sismógrafos en total. De estos, se seleccionaron 10 acelerómetros para trabajar. En total se obtuvieron 21 archivos por estación, equivalentes a los días de registros (21/3= 7 días de registros, 210 archivos en total).

3.2 Limpieza de la muestra y señales íntegras

Los archivos MiniSeed contienen registros grabados continuamente. Pero en algunos archivos el registro está cortado debido a dificultades técnicas. A razón de esto es que se procedió a verificar cuantas trazas tenían los archivos.

ESTACIONES	ARCHIVOS	DÍAS
C.G001	21	7
C.G002	21	7
C.G003	3	1
C.G004	21	7
C1.AC02	6	2
C.G001	18	6
C.G002	3	1
C.G003	18	6
C.G004	21	7
C1.AC02	21	7
C1.AC02	153	51

TABLA 1

Resumen de estaciones con archivos limpios: una traza.

3.3 Tratamiento y normalización de la señal

Durante la ocurrencia de un sismo es frecuente que el sensor, ubicado en el extremo de un resorte, esté en una posición distinta a la de reposo durante parte de la duración del sismo. Esto ocurre por una razón muy simple: el primer desplazamiento de energía del sismo mueve el sensor y este aún no ha vuelto a su posición original cuando llega un segundo o tercer desplazamiento de energía. Esto provoca una alteración en las mediciones, en la Fig. 3 se observa la forma de una señal sin normalizar, puesto que el sensor no se encuentra siempre en el punto de reposo, los gráficos se alejan

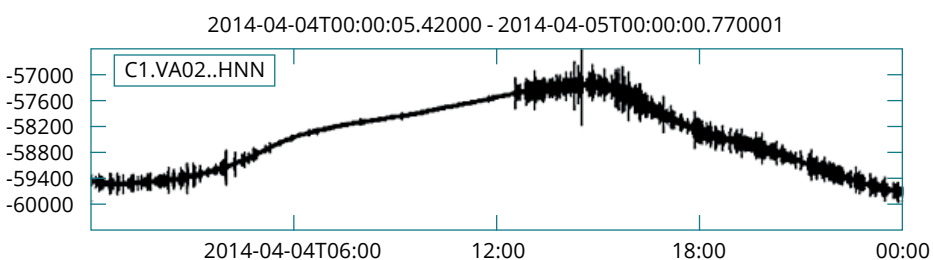


FIGURA 3

Gráfica de una señal sin normalizar.

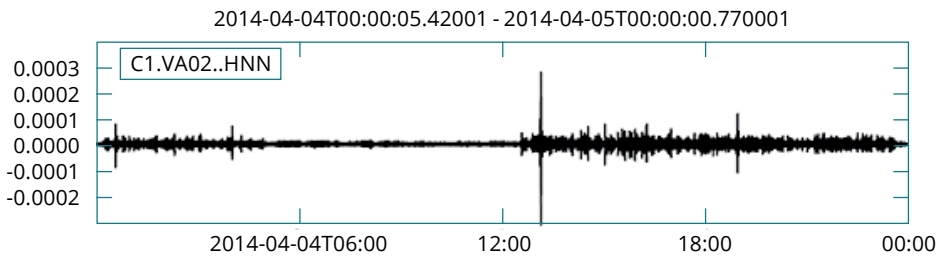


FIGURA 4

Gráfica de una señal normalizada.

del eje cero. Para esto se ha desarrollado un algoritmo que reduce o anula esta distorsión, en la Fig. 4 se observa la señal normalizada.

3.4 Identificación de la señal P y S, corte según etiquetas

Tal como ya se mencionó, el archivo CSV contiene información con el tiempo de ocurrencia del sismo en cada registro entregado. En base a esta identificación (etiquetas) realizada por expertos, se procedió a cortar los archivos identificando en ellos el intervalo de tiempo en que, se calcula que llegó el sismo a los sismómetros. Este cálculo corresponde a: el inicio del corte está definido por la llegada de la onda P, la cual se calcula con:

$$T_p = T_e + \frac{\sqrt{(x_e - x_s)^2 + (y_e - y_s)^2 + (z_e - z_s)^2}}{V_p} \quad (1)$$

Y el fin del corte está dado por la llegada de la onda S, la cual está dada por:

$$T_s = T_e + \frac{\sqrt{(x_e - x_s)^2 + (y_e - y_s)^2 + (z_e - z_s)^2}}{V_s} \quad (2)$$

Donde:

- T_e : Tiempo de ocurrencia del evento (sismo).
- $x_e - x_s$: La distancia en el "eje x" del sismo al sismómetro.
- $y_e - y_s$: La distancia en el "eje y" del sismo al sismómetro.
- $z_e - z_s$: La distancia en el "eje z" del sismo al sismómetro.
- V_p : Velocidad de la onda P (se deja a 6000m/s).
- V_s : Velocidad de la onda S (se deja a 3500m/s).

De un total de 897 archivos se logró separar 299 registros de sismos con magnitud de 4 a 4.9 (se eligió este rango de magnitud, debido a que son los eventos que ocurren con más frecuencia). De todos estos eventos sísmicos identificados, se observaron seis registros de sismos superpuestos en la Fig. 5 se puede observar un evento sísmico superpuesto y un evento sísmico único respectivamente.

En la Fig. 6 se puede observar un registro con sus tres componentes, en donde la componente este tiene ruido y no permite la identificación de un sismo.

De los 299 registros de sismos, se identificaron 65 de estos con claridad, que no necesitaban un tratamiento de filtros para eliminación de ruido y en donde se podían identificar con claridad los eventos sísmicos.

3.5 Matriz de covarianza

Como las señales sísmicas se pueden modelar como procesos aleatorios de tres componentes, la matriz de covarianza asociada permite determinar las relaciones de variación que existen entre las tres componentes y con ello encontrar la dirección desde donde proviene la onda. Para diseñar un programa que calcule la matriz de covarianza, se deben tener en cuenta distintos aspectos que se detallarán a continuación. [7][8]

Sea la función que representa las componentes de un sismo, definida por:

$$\begin{aligned} X_1 &= x(t) \\ X_2 &= x(t) \\ X_3 &= x(t) \end{aligned} \quad (1)$$

Donde x_1, x_2, x_3 , son tres vectores ortogonales, cuyas componentes son la serie temporal radial, transversal y vertical. Estas series se obtienen de la rotación de las señales originales, provenientes de los sismómetros, mediante el método de los vectores propios de Jurkevics.

Si se considera una pequeña ventana de tiempo T , desde t_1 a t_2 , a partir de una grabación digital de muestras de la señal S , el número de muestras en esta ventana de tiempo se denota por N , entonces:

$$N = \frac{(t_1 - t_2)}{S + 1} \quad (2)$$

Si la trayectoria se considera como un conjunto de puntos de coordenadas, se obtiene una matriz de datos, donde x_{ij} es la i -ésima muestra del componente j -ésimo, N es el

número de muestras y m_j los valores medios del canal j -ésimo.

$$x_j = [x_{ij} - m_j] = [x_{ij}] \quad (3)$$

$$(i = 1, \dots, N; j = 1, \dots, 3)$$

La covarianza m_{ik} se evalúa como:

$$m_{jk} = x_j^T x_{k/N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ij} x_{ik} \quad (4)$$

Donde T denota la transposición.

La matriz de covarianza M_c es la matriz de 3×3 , real y simétrica formada por los elementos m_{jk} . Explicítamente, los términos de M_c , corresponden a las varianzas y covarianzas de las tres componentes del movimiento.

$$M_c = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{bmatrix} \quad (5)$$

La matriz de covarianza siempre es positiva, lo que significa que los valores propios son reales y no negativos (algunos pueden ser cero). Esta matriz es, de hecho, la matriz asociada con una forma cuadrática, es decir, un elipsoide, obteniéndose cuando se calcula la energía de la nube de puntos en relación con los tres planos de coordenadas. Este elipsoide se llama el elipsoide de covarianza.

Para el desarrollo del programa en Python se incluyeron todos los conceptos matemáticos mencionados con anterioridad. El programa lee un archivo sísmico y los procesa en tres aspectos:

- El primero, es lograr la gráfica de la señal sísmica en un instante de tiempo, sin manipulaciones.
- El segundo, utilizando las librerías de *Obspy*, es lograr aplicarle un filtro básico (band pass) a la señal leída, con el fin de poder visualizar su comportamiento.
- Por último, programar los aspectos matemáticos que logren generar una matriz de covarianza, con el fin de graficar el compor-

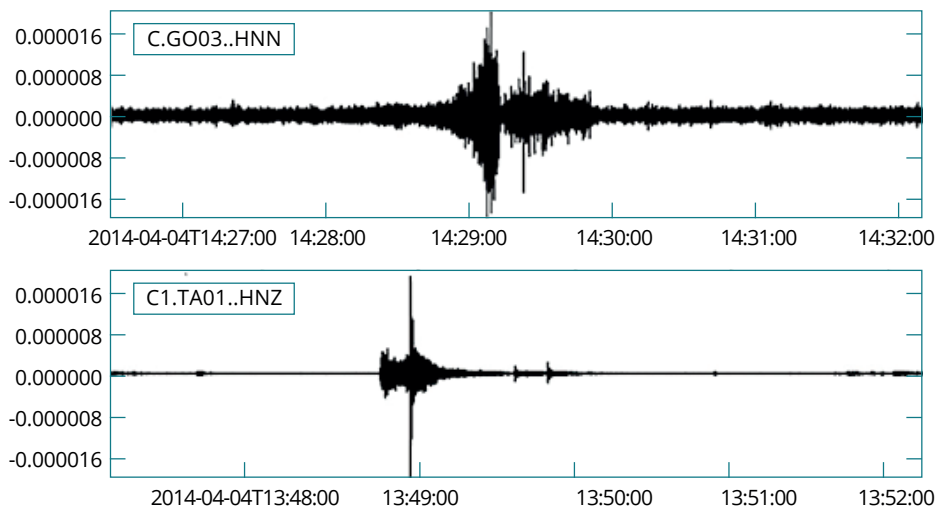


FIGURA 5

Ejemplo de un sismo superpuesto en comparación un sismo simple.

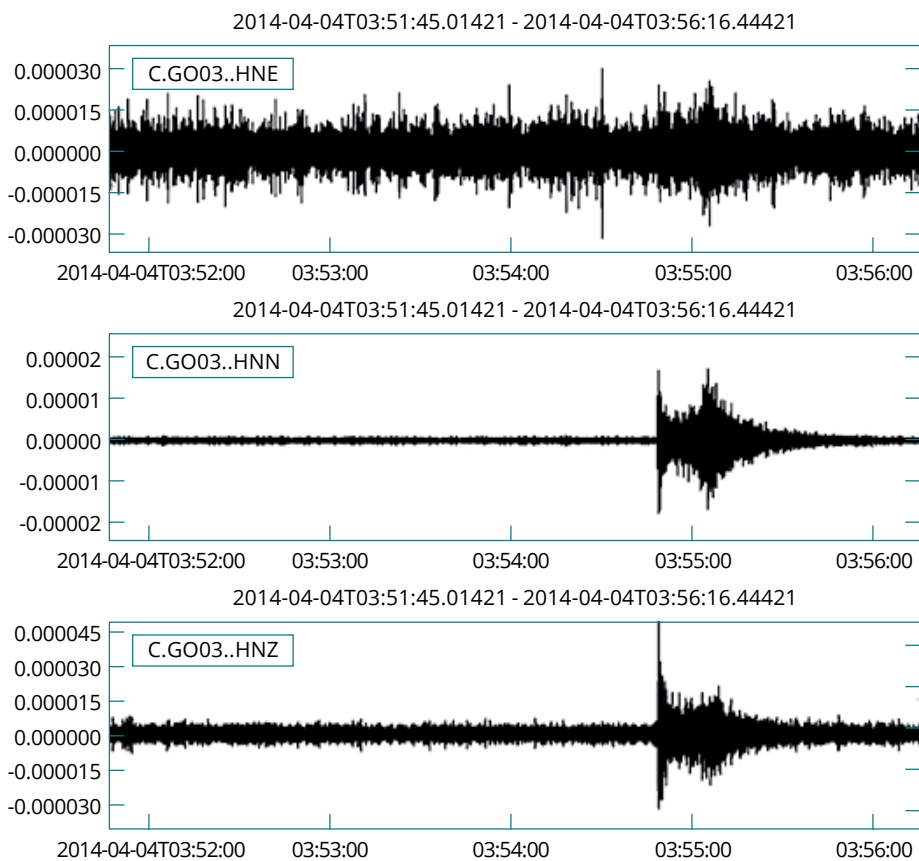


FIGURA 6

Registro con Ruido en la componente Este.

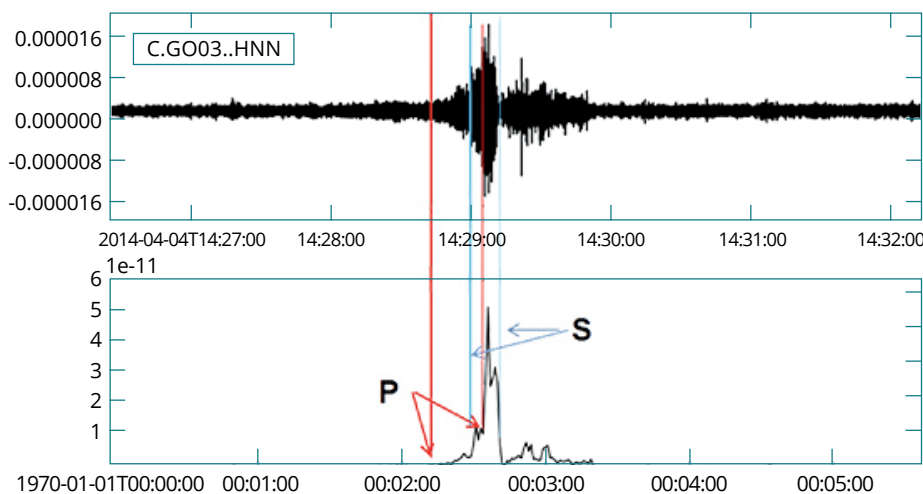


FIGURA 10

Resultado del filtro de polarización a través de la matriz de covarianza utilizando un registro con señales superpuestas. En ella se puede visualizar el comportamiento de la covarianza (segunda gráfica) y la señal filtrada (primera gráfica).

tamiento de su diagonal principal en un determinado intervalo de muestreo.

Finalizando este proceso, se logró representar gráficamente estos tres aspectos, dando como resultado una señal normal, filtrada y el comportamiento de la diagonal principal de la matriz de covarianzas.

En la gráfica de covarianza que muestra el programa, se puede observar que la línea sufre cambios, representados en formas de picos, en los mismos instantes de tiempo en donde se debería hallar la señal P y S del sismo, tal como se observa en la Fig. 7.

Finalmente, de los 65 registros se calculó y graficó la covarianza y en todos ellos se puede observar una forma similar a la Fig. 7 (sismos simples) y/o Fig. 8 (Sismos superpuestos).

3.6 Movimiento de una partícula

Para el desarrollo de esta investigación, se programó en Python una nueva aplicación capaz de estudiar un sismo de tres componentes y lograr visualizar el comportamiento de las partículas ovidas por las ondas sísmicas.

Dicho software logra reagrupar los conceptos destacados de los programas anteriores, tratando de conservar la interacción con el usuario sin la necesidad de recurrir a instrucciones por consola de comandos.

En la Fig. 9 se observa la interfaz de diseño del programa desarrollado. En esta se pueden cargar las señales en cada una de sus componentes. Recordemos que para lograr representar el movimiento de una partícula, es necesario considerar que se deben componer vectorialmente dos señales sísmicas en un mismo instante de tiempo. Para ello, se ha tomado la señal ESTE – OESTE (X) de un sismo y la señal NORTE – SUR (Y) para luego componerlas vectorialmente, graficando así, punto por punto, los movimiento que se tienen en X e Y, correspondientes a los puntos cardinales Norte, Sur, Este y Oeste del plano de La Tierra.[9]

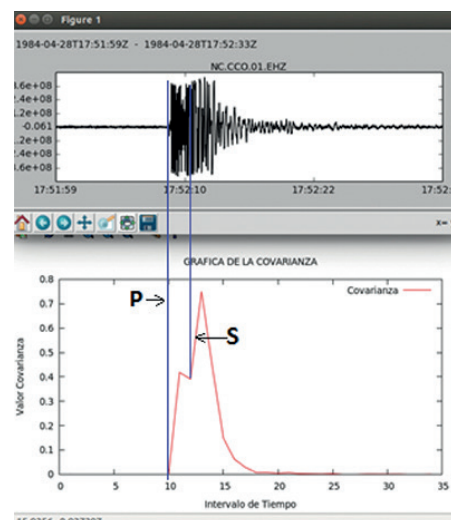


FIGURA 7

Resultado del filtro de polarización a través de la matriz de covarianza. En ella se puede visualizar el comportamiento de la covarianza (segunda gráfica) y la señal filtrada (primera gráfica). (Ver Anexo: gráfica Covarianza).



FIGURA 9

Tablero de herramientas de la aplicación, en ella se puede abrir las tres componentes de un sismo, graficarlas, asignar un intervalo de muestreo para el movimiento de la partícula y hacer un seguimiento de éste.

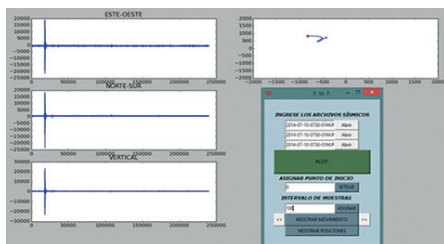


FIGURA 10

Programa que muestra el movimiento de una partícula en los ejes X e Y (sismo Simple). En ella se puede observar las tres componentes del sismo (izquierda) y el movimiento (derecha).

En la Fig. 10 Se observa la interfaz del programa desarrollado, donde es posible observar el comportamiento de la partícula en el momento exacto cuando llega la señal P del sismo, mostrando que si la partícula sube en el eje Y y se desplaza hacia la derecha en el eje X, estamos frente a la dirección del movimiento, que para efectos de este ejemplo, sería una dirección NORESTE en el plano horizontal de la tierra.[9]

4. DISCUSIÓN

Se ha presentado el trabajo dividido en varias etapas. Primero: Pre-procesamiento de datos que se compuso de dos subfases: Selección de la muestra (definición las estaciones de la red sismológica desde La Serena hacia el norte, período del 30 de marzo al 5 de abril de 2014) y Limpieza de Datos (verificación de Trazas completas y eliminación de registros con saturación por ruido). La limpieza de datos fue realizada varias veces y fue evaluada por expertos pertenecientes al Departamento de Geofísica de la Universidad de Chile. Segundo: Desarrollo del software prototipo: Matriz de Covarianza y Movimiento de una partícula. Se logró representar gráficamente una señal normal, filtrada y el comportamiento de la diagonal principal de la matriz de covarianza.

Este tipo de análisis no se había realizado anteriormente, y es un avance importante en el estudio de las ondas sísmicas, que permitirá refinar la información relativa a los sismos de modo que los futuros investigadores tengan una metodología de contraste de información adicional a las ya existentes en lo respecta a la identificación de un evento.

Además, queremos destacar que esta investigación ha tenido impactos positivos en el equipo de la Escuela de Computación e Informática de la Universidad Central, pudiendo destacarse la creación de una línea de investigación en el área de las Ciencias de la Tierra, Desarrollo de aplicaciones, Interpretación y comprensión de archivos con registros de eventos sísmicos y obtención de resultados y lo más importante es el interés creciente de estudiantes de la Escuela en esta línea, donde ya se están desarrollando memorias relacionadas a esta área y nuevas postulaciones a fondos. El prototipo diseñado no es revolucionario, pero contribuye a una pieza clave: la extracción de información y es un paso en la dirección correcta.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] José Antonio Pelaez, "Sobre las escalas de magnitud, Enseñanza de las Ciencias de la Tierra", 2011 (19.3), pp 267-275.
- [2] Filomena González, Rubén Solís, Mercedes Sánchez, "Ciencias de la naturaleza 2º E.S.O", 2012.
- [3] Jiangping Liu, Xiangzhi Zeng, Jiamghai Xia, Mao Mao, "The Separation Of P - An S -Wave Compoenet From Three-Component Crosswell Seismic Data", *Journal applied Geophysics* 82 (2012) 163-170.
- [4] Andreas Kohler, Matthias Ohnberger and Frank Scherbaum, "Unsupervised pattern recognition in continuous seismic wavefield records using Self-Organizing Maps" *Geophys. J. Int* (2010) 182, 1619-1630.
- [5] D. Vargas, E. Rodriguez, J Otero, "Alternativas Para La Detección Y Monitoreo De Amenazas Sísmicas Basadas En Arduino" 2013.
- [6] Dixon, T. H., Jiang, Y., Malservisi, R., Mccaffrey, R., Voss, N., Protti, M., & Gonzalez, V. (2014). *Earthquake and tsunami forecasts: Relation of slow slip events to subsequent earthquake rupture. Proceedings Of the National Academy of Sciences Proc Natl Acad Sci USA*, 111(48), 17039-17044.
- [7] Milton J. Porsani¹, Fredy A.V. Artola², Michel [^]angelo G. da Silva¹ e Paulo E.M. de Melo¹, "Filtragem Svd Aplicada `A Melhoria Do Rastreamento De Horizontes S'ísmicos", 2010.
- [8] Rubén Luque, Nuri Hurtado y Asdrual Ovalles, "Implementación de un Filtro de Polarización Basado en la Descomposición del Valor Singular (SVD)", *Tribuna del Investigador*, Vol. 12, N° 2, 24-27, 2011.
- [9] Stan E. Dosso, "Three-dimensional Acoustic Localization in the Arctic using an Ice-mounted Geophone" 2013.

Revista IEEE America Latina
ISSN: 1548-0992

AUTORES:

M.V. Tombolini Echeverría^a
H. Marambio Echeverría^a, E. Fischer Angulo^a, F. Alarcón Pontigo^a, D. Silva Munita^a

^aEscuela de Ingeniería en Computación e Informática, Facultad de Ingeniería Universidad Central de Chile.

Corresponding author:
mtombolinie@ucentral.cl ✉

TEXTO ORIGINAL

Tombolini, V; Marambio, H; Alarcón F; Silva D; Fischer E. (2016). "Design of a Prototype for Selection and Processing Earthquake Signals." *IEEE Latin America Transactions* 14(6): 2618-2622.

NOTICIAS



Mary Montesinos **DIRECTORA ONG EMPRENDEDORAS DE CHILE**

"En la ONG Emprendedoras de Chile vemos con optimismo el programa de Asesoría en Gestión de RRHH, impartido por la UCEN para nuestras emprendedoras, ya sea que reciban la asesoría de forma personal o que la reciban para aplicar a sus empleados, porque la gestión de RRHH es clave tanto negocios de 1 persona como negocios con más de 50 empleados ya que garantiza su productividad y sostenibilidad en el tiempo".



Narda Oyanedel **DOCENTE**

"Enmarcado en el enfoque A+A la cátedra de Gestión de Recursos Humanos de la carrera de Ingeniería Civil Industrial de la Facultad de Ingeniería, se firmó el 11 de octubre el acuerdo con socios y socias comunitarias para dar inicio al Proyecto que forma parte articuladora de esta asignatura, consistente en una Consultoría Junior en Recursos humanos para emprendedoras y MIPYMES asociadas a ONG Emprendedoras de Chile".



Maritza Carrasco **COORDINADORA PROGRAMA DE DESARROLLO SOCIAL**

"Esta fue una interesante actividad, donde se firmaron los acuerdos de trabajo de la asignatura con la contraparte comunitaria, lo que constituye un hito dentro del proceso de la implementación A+A, que simboliza este potente encuentro virtuoso entre la academia y la comunidad, que nos permite concretar nuestra misión y valores y fortalecer el compromiso social centralino".



INDEPENDENCIA • PLURALISMO • COMPROMISO

El primer Postgrado tan Flexible como tu



Programas
flexibles
articulados
y modulares



DIRECCIÓN DE COMUNICACIONES CORPORATIVAS



Magíster

Postítulo

Diplomado

- Magíster en 1 año y medio.
5 trimestres de 11 semanas c/u.
- Salidas intermedias con
3 diplomados internos.

Por qué Flexibles?

Porque te permite entrar y salir en cualquier momento, tomando cursos por módulos, con la opción de ir completando los Diplomados hasta llegar al Magíster. Sin perder el tiempo ni el dinero invertido al suspender.

Por qué Articulados?

Porque puedes continuar estudios y ampliar conocimientos en otros ramos de los postgrados, convalidando esos cursos y optando a nuevos Magíster y/o Diplomados.

Por qué Modulares?

Porque los programas de postgrado están diseñados con un sistema de módulos interdependientes, agrupados en 3 trimestres de 11 semanas c/u que conducen a Diplomados, hasta finalmente completar el Magíster.



INDEPENDENCIA • PLURALISMO • COMPROMISO

www.ucen.cl/postgrado



3 años acreditada
DESDE DICIEMBRE 2014
HASTA DICIEMBRE 2017

GESTIÓN INSTITUCIONAL / DOCENCIA DE PREGRADO