

ELEMENTOS

INSTITUCIÓN UNIVERSITARIA POLITÉCNICO GRANCOLOMBIANO
ELEMENTOS VOLUMEN 3 NÚMERO 1 - JUNIO DE 2013
FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS BÁSICAS
BOGOTÁ, COLOMBIA



E L E M E N T O S



VOLUMEN 3. NÚMERO 1. JUNIO DE 2013. E ISSN: 2248-5252

Elementos recibirá artículos escritos principalmente por docentes, investigadores, empresarios, investigadores externos (nacionales y extranjeros) y semilleros de investigación, quienes aportarán a los campos de conocimiento de la Ingeniería y Ciencias Básicas.

REVISTA ELEMENTOS

Elementos

E ISSN 2248-5252
Revista Académica

Institución Universitaria
Politécnico Grancolombiano.

Volumen 3. Número 1

Junio de 2013

Rector

Fernando Dávila Ladrón de Guevara

Facultad de Ingeniería y Ciencias Básicas

Rafael Armando García Gómez

Director Revista Elementos

Rafael Armando García Gómez

Coordinación Editorial

César Augusto Quiñones Segura

Editorial Politécnico Grancolombiano

Editor

Eduardo Norman Acevedo

Coordinador de producción

David Ricciulli Duarte

Diseño y armada electrónica

Jaime Andrés Posada Restrepo

Corrección de estilo

npg.comunicaciones
npg.comunicaciones@gmail.com

Ilustraciones y carátula

Santiago Arciniegas

Impresión

Xpress estudio gráfico y digital

Comité Científico y Editorial

Mauricio Ayala
Universidade de Brasília
Brasil
ayala@unb.br

Gabriela Barrantes

Universidad de Costa Rica
Costa Rica
gabriela.barrantes@ecci.ucr.ac.cr

Walter Bender

Sugarlabs
Estados Unidos
walter@sugarlabs.org

Luis Cáceres

Universidad Tarapacá de Arica
Chile
lcaceres@uta.cl

Jonice de Oliveira Sampaio

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Brasil
jonice@dcc.ufrj.br

Fabio González

Universidad Nacional de Colombia
Colombia
fgonzalezo@unal.edu.co

Alexis Irlande

Université Blaise Pascal
Francia
airlande@unal.edu.co

Hermann Mena

University of Innsbruck
Austria
Hermann.Mena@uibk.ac.at

César Muñoz

National Aeronautics and Space Administration, NASA
Estados Unidos
cesar.a.munoz@nasa.gov

Carlos Paternina

Fundación Universidad del Norte
Colombia
cpaterni@uninorte.edu.co

César Quiñones

Politécnico Grancolombiano
Colombia
caquinones@poli.edu.co

Jairo Rocha

Universitat de les Illes Balears
España
jairo@uib.es

Las opiniones expresadas en cada uno de los artículos son de exclusiva responsabilidad de los autores.

Versión electrónica: www.poligran.edu.co/editorial



Elementos por Institución Universitaria Politécnico Grancolombiano se encuentra bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 3.0 Unported.

Índice general

Editorial	5
HPC en simulación y control a gran escala	9
<i>Peter Benner, Pablo Ezzatti, Hermann Mena, Enrique S. Quintana-Ortí, Alfredo Remón</i>	
<i>Boosting</i> en el modelo de aprendizaje PAC	37
<i>Ricardo Mendoza</i>	
Efecto de la temperatura en la estructura y morfología de recubrimientos de (Ti,Al)N	51
<i>Mónica Emperatriz Bernal Salamanca, Vicente Javier Benavides Palacios, Yulieth Cristina Arango</i>	
Uso de pruebas académicas individualizadas en el Politécnico Gracolombiano	59
<i>Jaime Posada</i>	
Interacción humano-computador en escenarios educativos y artísticos. Kinect como propuesta viable	73
<i>Julián Rodríguez</i>	
La ingeniería de fiabilidad de sistemas informáticos a través de EMSI	87
<i>Raquel Caro, Victoria López, Guadalupe Miñana</i>	
Obtención de ácidos grasos a partir de biomasa microalgal cultivada bajo diferentes condiciones de iluminación	111
<i>Diego Rubio Fernández, Claudia Chica, Mónica Parra</i>	
Síntesis de películas delgadas de ZnS por CBD para uso como capa <i>buffer</i> en celdas solares basadas en $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$	121
<i>Saul Daniel Cruz Lemus, John Michael Correa Hoyos, William Chamorro Coral, Raúl Andrés Becerra Arciniegas, Hugo Alexander Suarez, Oscar Rodríguez Bejarano, Gerardo Gordillo Guzmán</i>	
Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)	133
<i>Josué Clavijo</i>	
Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatalisis con TiO_2/UV : caso azul de metileno	149
<i>Julio Alberto Clavijo Penagos</i>	

Rediseño y optimización de un dispositivo de compostaje a pequeña escala para ser utilizado en proyectos de agricultura urbana	159
<i>Jimmy Álvarez Díaz, Christian Gómez, Fabián Herrera, Monika Cristina Echavarría Pedraza</i>	
Determinación simultánea de Cu, Zn y Sn mediante voltametría de <i>stripping</i> anódico utilizando electrodo de película de Bismuto	175
<i>Camilo Andrés Otálora Bastidas, Eduard Ricardo Romero Malagon</i>	
Distribución del tamaño de partícula de la tetracarboxifenilporfirina de hierro (III) adsorbida sobre dióxido de silicio por dispersión dinámica de luz	187
<i>Carlos Enrique Díaz Uribe, William Andrés Vallejo, Jarol Miranda</i>	

Editorial

En este nuevo número, la revista ELEMENTOS presenta una selección de artículos que abarcan diversos campos de la ciencia y la ingeniería, todos ellos desarrollados sobre temas de interés y actualidad académica.

En lo relacionado a la ingeniería y energía, Cruz y otros, nos muestran el desarrollo materiales que son utilizados como capa de acople en celdas solares de última generación utilizando para ello métodos químicos de bajo costo en una investigación donde se busca manejar los parámetros del proceso para obtener el material con las características ópticas y morfológicas necesarias para la utilización en dispositivos fotovoltaicos. Por su parte, Rubio y otros, estudian la producción de ácidos grasos por medio de biomasa microalgal variando los parámetros de iluminación para incrementar el crecimiento de células y por tanto la producción de estos ácidos grasos que pueden ser utilizados como materia prima para la producción de biocombustibles, método que es muy interesante ya que no compete con las áreas dedicadas a la agricultura para la alimentación humana.

En temas ambientales Díaz y otros rediseñan y optimizan un dispositivo de compostaje a pequeña escala que permite la transformación de residuos sólidos orgánicos en abonos orgánicos tanto para agricultura rural como en el naciente tema de la agricultura urbana, una propuesta que busca la disminución del alto impacto de la actividad humana sobre su entorno.

En un campo de la ciencia de amplio crecimiento en los últimos años conocida como la fotoquímica, que involucra la utilización de fotones como reactivo en las reacciones químicas, Julio Clavijo nos muestra un importante artículo de revisión donde se recopila el mecanismo de la destrucción de el colorante azul de metileno por fotocatalisis. Este artículo no solo es de utilidad para conocer este caso específico si no que da luces sobre el mecanismo por el cual pueden ser atacados otros contaminantes orgánicos. En la misma línea Uribe y otros, estudian la distribución del tamaño de partícula en el sistema tetracarboxifenilporfirina de hierro (III) adsorbida sobre dióxido de silicio, este complejo evita la formación de agregados y facilita la reutilización de la porfirina en procesos de oxidación catalítica.

En el campo de la ingeniería de materiales, presentamos tres artículos. En primer lugar Josué Clavijo abarca todos los aspectos fundamentales y de aplicación de la que es posiblemente la técnica mas utilizada en la caracterización morfológica de materiales, la microscopía de barrido electrónico, en el primero de una serie de artículos de revisión sobre técnicas de caracterización de materiales que seguirán apareciendo regularmente en nuestros próximos números. En su artículo Otálora y Romero nos muestran un elaborado y poderoso método electroquímico para la determinación de cobre, zinc y estaño mediante la utilización de electrodos

de carbón vítreo modificados con películas de bismuto y hierro. Este método se constituye en una valiosa herramienta de análisis químico de materiales o soluciones que contengan estos metales. Finalmente, Bernal y otros, estudian el efecto de la temperatura sobre la morfología de películas de (Ti,Al)N crecidas sobre aceros inoxidable para incrementar su resistencia a la oxidación y la temperatura.

En el campo de la enseñanza, Julián Rodríguez explora detenidamente la interacción humano-computador haciendo un examen del estado actual, el tipo de interacciones, los posibles escenarios de interés así como de las consideraciones que se deben tomar en cuenta para escoger el tipo solución, hasta proponer el uso de Kinect como alternativa, haciendo no solamente un examen de las posibilidades técnicas si no que también muestra un desarrollo elaborado para este dispositivo y propone finalmente alternativas de trabajo futuro. Por su parte Jaime Posada propone la aplicación Polirand v0.14 elaborada con el fin de minimizar el fraude y mejorar el clima en el aula de clase. El autor además de examinar las limitaciones de otras herramientas, hace una cuidadosa exposición al lector de la manera como se elabora la programación para la formulación de preguntas, el uso de la interfaz gráfica y la generación de cuestionarios. Este artículo, además de mostrar las ventajas del uso esta herramienta, le muestra al lector de manera abierta y clara cómo utilizarla.

Ricardo Mendoza nos introduce a la idea de *Boosting* en su artículo que es una revisión de esta técnica de *machine learning stretchment* relacionada con modelos de aprendizaje aproximadamente correcto PAC. Benner y otros abordan en su artículo la utilización de herramientas HPC (*High Performance Computing*), que permiten simular y controlar problemas a gran escala, por ejemplo la simulación del comportamiento de circuitos integrados lo que es muy útil en el proceso de producción de estos dispositivos, y proveen algoritmos que utilizados en conjunto con arquitectura de *hardware* híbridas de bajo costo (CPU-GPU) permiten la resolución problemas que antes requerían del uso de plataformas *hardware* de elevado costo. El artículo describe algoritmos eficientes de truncamiento balanceado para la resolución de la ecuación de Lyapunov y para la resolución de ecuaciones diferenciales y algebraicas de Riccati. Su resolución constituye el reto computacional más importante que aparece al tratar problemas de control lineal cuadrático y problemas no lineales.

Caro y otros nos habla en su artículo de la herramienta “Evaluación y Modelado de Sistemas Informáticos” (EMSI) que evalúa el rendimiento y la fiabilidad de sistemas informáticos, una potente herramienta intuitiva y fácil de manejar. Esta herramienta se aplica en la fase de producción de los sistemas informáticos en la que el sistema se puede ver sometido a fallos que entorpecen o interrumpen temporal o definitivamente su funcionamiento. En el artículo se revisan los componentes de un sistema informático, herramientas similares a EMSI disponibles en el mercado, así como de la naturaleza, el análisis y la gestión de la fiabilidad con esta herramienta gratuita que puede ser aprovechada en el ámbito académico.

El comité editorial seguirá trabajando para brindar en próximos números temas de actualidad en ingeniería de manera que nuestra revista sea un referente en los campos de desarrollo de la ciencia y la ingeniería. Así mismo, planeamos aumentar nuestra periodicidad pasando de un número anual a un número semestral. Esperamos las valiosas colaboraciones de nuestros lectores en cualquier campo de la ciencia y la ingeniería así como también esperamos que disfruten este número.

Junio de 2013

Cesar Augusto Quiñones Segura
Editor
Politécnico Grancolombiano
caquinones@poligran.edu.co



HPC en simulación y control a gran escala

Peter Benner^{1*}, Pablo Ezzatti^{2**}, Hermann Mena^{3***},
Enrique S. Quintana–Ortí^{4†}, Alfredo Remón^{4‡}

- ¹ Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Alemania
² Centro de Cálculo–Instituto de Computación, Universidad de la República, Uruguay
³ University of Innsbruck, Austria
⁴ Departamento de Ingeniería y Ciencia de Computadores, Universidad Jaime I, España

FECHA DE ENTREGA: 23 DE ENERO DE 2012
FECHA DE APROBACIÓN: 5 DE NOVIEMBRE DE 2012

Resumen La simulación y control de fenómenos que aparecen en microelectrónica, micro-mecánica, electromagnetismo, dinámica de fluidos y en general en muchos procesos industriales, constituye un problema difícil de resolver, debido principalmente al elevado costo computacional de los algoritmos para este propósito. Gran parte de los modelos matemáticos que describen estos fenómenos poseen dimensión grande; por ejemplo, la modelización de microprocesadores desemboca en un sistema dinámico a gran escala que no puede ser resuelto con métodos numéricos tradicionales. En su defecto, son necesarias e incluso obligatorias varias técnicas computacionales de alto desempeño (*high performance computing*, HPC) para enfrentar este tipo de problemas. En el presente artículo revisamos herramientas de HPC que permiten simular y controlar problemas a gran escala. Concretamente, nos centramos en técnicas para la reducción de modelos vía truncamiento balanceado y la resolución de problemas de control lineal cuadrático, que pueden ser implementadas eficientemente en plataformas multi-núcleo con memoria compartida que, además, utilizan uno o más procesadores gráficos (GPUs).

Abstract The simulation and control of phenomena arising in microelectronics, micromechanics, electromagnetism, fluid dynamics and in general in many industrial processes, is a very challenging task; mainly because they require a high computational cost. Most of the mathematical models describing these phenomena have a large dimension, e.g., the simulation of microprocessors, leads to a large scale dynamical system which can not be

* Director del Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Sandtorstr. 1, 39106 Magdeburg, Alemania. benner@mpi-magdeburg.mpg.de

** Profesor del Centro de Cálculo–Instituto de Computación, Universidad de la República, 11.300–Montevideo, Uruguay. pezzatti@fing.edu.uy

*** University of Innsbruck, Austria. Hermann.Mena@uibk.ac.at

† Catedrático del Departamento de Ingeniería y Ciencia de Computadores, Universidad Jaime I, 12.071–Castellón, España. quintana@icc.uji.es

‡ Investigador del Departamento de Ingeniería y Ciencia de Computadores, Universidad Jaime I, 12.071–Castellón, España. remon@icc.uji.es

solved using conventional methods. Instead, high performance computing HPC techniques have to be applied to deal with these problems. In this paper we review modern tools from HPC which allow us to solve large scale problems. Specifically, we focus on model reduction techniques via balanced truncation and the solution of linear quadratic control problems that can be efficiently implemented on multi-core platforms equipped with one or more graphics processors (GPUs).

Palabras Clave: simulación a gran escala, reducción de modelos, truncamiento balanceado, problema de control lineal cuadrático, ecuaciones de Lyapunov, ecuaciones de Riccati.

Keywords: large-scale simulation, model reduction, balanced truncation, linear quadratic control problem, Lyapunov equations, Riccati equations.

1. Introducción

Simular y particularmente controlar un fenómeno físico, tiene un elevado costo computacional, especialmente, cuando el proceso inmerso está modelado mediante ecuaciones en derivadas parciales (EDPs). Los requerimientos de memoria y tiempo de ejecución están ligados estrictamente a la discretización del dominio, esto es, a los puntos en los cuales se aproxima la EDP. Esta discretización se puede realizar por diferentes métodos como elementos finitos o diferencias finitas. Por esta razón el costo computacional puede crecer, incluso exponencialmente, si se requiere una alta precisión para resolver el problema numéricamente. Por otro lado, en el proceso de producción de circuitos integrados de las últimas décadas, el tamaño de los dispositivos se ha reducido y la velocidad de los mismos se ha incrementado en una relación inversamente proporcional; así lo afirmó Gordon E. Moore, co-fundador de Intel, el 19 de abril de 1965 en su conocida *Ley de Moore* (esta ley empírica expresa que, aproximadamente, cada 18 meses se duplica el número de transistores en un circuito integrado). Es importante señalar que la simulación numérica ha cumplido, y lo sigue haciendo, un rol fundamental en el diseño de estos dispositivos; ya que permite determinar con alta precisión el comportamiento y desempeño del dispositivo.

El sistema dinámico que describe el circuito presenta una gran escala y su resolución numérica es un reto para la comunidad científica, y constituye incluso un problema abierto si la dimensión es muy grande y/o si el problema es denso no estructurado. Por la amplia gama de aplicaciones, los sistemas con características similares aparecen en general en problemas gobernados por ecuaciones diferenciales parciales, y las numerosas técnicas que han sido propuestas para tratar estos problemas persiguen reducir su elevado costo computacional [4,5,15,75].

Si el costo computacional está altamente relacionado con la dimensión del sistema, parece razonable y necesario reducir la dimensión del mismo para resolverlo en tiempo real. Los métodos que explotan esta idea son conocidos como reducción de modelos o reducción de orden. Estas técnicas han probado ser particularmente eficientes en la simulación de circuitos eléctricos [24,39,56,67,74]. En general estos métodos se clasifican en:

- Métodos de proyección
- Métodos *Moment Matching*
- Métodos de truncamiento balanceado

En el presente trabajo nos centraremos en métodos de truncamiento balanceado, particularmente en la resolución numérica de ecuaciones de Lyapunov que caracterizan esta técnica. También revisaremos brevemente las ecuaciones matriciales cuadráticas que aparecen en control óptimo y cuya resolución numérica requiere el tratamiento numérico de ecuaciones de Lyapunov y la aplicación de técnicas de computación de alto desempeño. Es importante señalar que existen muchas variantes del método de truncamiento balanceado que emplean ecuaciones algebraicas de Riccati [16]; estas últimas no se revisarán en este trabajo.

El artículo está organizado de la siguiente manera: en la Sección 2 se describe el sistema dinámico relacionado con el modelo matemático; en la Sección 2.1, se introduce la reducción de modelos y la estructura de cierto tipo de ecuaciones matriciales asociadas a esta técnica. En la Sección 2.2 se describen las ecuaciones matriciales que aparecen en el control lineal cuadrático. Los métodos de resolución para estas ecuaciones matriciales así como sus algoritmos se ilustran en la Sección 3, mientras que en la Sección 4 se describen técnicas de HPC para implementar eficientemente los algoritmos descritos en la sección anterior. Finalmente, en la Sección 5 se presentan algunos ejemplos numéricos, con el propósito de comprobar la precisión y factibilidad de las técnicas propuestas en el presente trabajo. Algunas conclusiones se aportan en la Sección 6.

2. Modelo matemático

Tras linealizar un sistema no lineal o un sistema de mayor orden, se obtiene un sistema lineal no dependiente del tiempo de la forma:

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= Ax(t) + Bu(t), & t > 0, \\ x(0) &= x_0, \\ y(t) &= Cx(t) + Du(t), & t > 0, \end{aligned} \tag{1}$$

donde $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$, $B \in \mathbb{R}^{n \times m}$, $C \in \mathbb{R}^{p \times n}$, y $D \in \mathbb{R}^{p \times n}$ son matrices constantes. En el tipo de problemas que nos interesa la dimensión del sistema n , en general, varía entre $10^3 - 10^7$, dependiendo de la aplicación específica que se considere. En cambio, el número de entradas o controles, representado por $u(t)$, y el número de salidas del sistema, representado por $y(t)$, a menudo es mucho menor que el orden del sistema, esto es, $m, p \ll n$.

Por ejemplo, si se aplica análisis nodal modificado para generar un sistema de ecuaciones para una red RLC multi-puerto, el sistema tiene la forma siguiente:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\dot{x}(t) &= -\mathcal{G}x(t) + Bu(t) \\ y(t) &= Cx(t) \end{aligned} \tag{2}$$

donde

$$\mathcal{L} = \begin{bmatrix} E & 0 \\ 0 & L \end{bmatrix}, \quad \mathcal{G} = \begin{bmatrix} G & M \\ -M^T & 0 \end{bmatrix}, \quad x = \begin{bmatrix} v \\ i \end{bmatrix}.$$

Los vectores y y u representan las corrientes de los puertos y sus voltajes, respectivamente. Las matrices E , L , G son simétricas y denotan la capacitancia nodal, inductancia y conductividad, respectivamente. M representa la matriz de incidencia asociada con el inductor de corriente. N indica dónde se encuentran las fuentes de voltaje, y la matriz C especifica en qué punto se miden los puertos de corriente. En este ejemplo, la matriz \mathcal{L} es no singular, esto es, existe su inversa, por lo cual podemos escribir el sistema (2) en la forma (1). Si la matriz \mathcal{L} es singular, (2) corresponde a una ecuación diferencial algebraica, [78].

Existen muchos métodos para resolver numéricamente sistemas a gran escala de la forma (1) [15,28]. En la siguiente sección se introducen los métodos de reducción de modelos basados en truncamiento balanceado, así como su relación con el problema de control lineal cuadrático.

2.1. Reducción de modelos

El objetivo de la reducción de modelos (RM) es encontrar un sistema cuyo orden sea mucho menor que el sistema original, y al mismo tiempo este nuevo sistema sea una buena aproximación del sistema original. Concretamente, se busca para la misma secuencia de entradas, $u(t)$, la salida del sistema, $y(t)$, represente de buena manera lo que ocurre en el sistema original; en otras palabras, se busca un sistema de la forma:

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{x}}(t) &= \tilde{A}\tilde{x}(t) + \tilde{B}u(t), & t > 0, \\ \tilde{x}(0) &= \tilde{x}_0, \\ \tilde{y}(t) &= \tilde{C}\tilde{x}(t) + Du(t), & t > 0, \end{aligned} \tag{3}$$

cuyo orden, r , sea mucho menor que el orden del sistema original, $r \ll n$, y adicionalmente \tilde{y} sea una buena aproximación, de acuerdo a cierto criterio, de la salida del sistema original y .

Entre los métodos de RM, se destacan los de reducción/substracción-Guyan, truncamiento modal, aproximaciones de Padé, métodos de subespacio de Krylov, truncamiento balanceado, etc. Una característica de muchos de estos métodos es realizar proyecciones de tipo Galerkin o Petrov-Galerkin del espacio de estado en un subespacio de dimensión menor. Para saber más sobre reducción de modelos, ver [4,5].

En este trabajo abordaremos los métodos de truncamiento balanceado. En ingeniería uno de los criterios más utilizados para medir la aproximación de \tilde{y} a y es la denominada función de transferencia. Esto se debe a que, bajo ciertas suposiciones, se puede probar que:

$$\|y - \tilde{y}\|_{L_2[0,\infty)} \leq \|G - \tilde{G}\|_{\infty} \|u\|_{H_2}, \tag{4}$$

donde

$$\begin{aligned} G &:= C(sI - A)^{-1}B + D, \\ \tilde{G} &:= \tilde{C}(sI - \tilde{A})^{-1}\tilde{B} + D, \end{aligned}$$

son las funciones de transferencia de los sistemas (1) y (3), respectivamente, y $\|\cdot\|_{\mathcal{H}}$ denota la norma en el espacio \mathcal{H} .

Debido a la relación (4), muchas técnicas de RM tratan de minimizar $\|G - \tilde{G}\|_\infty$, pues con ello implícitamente están minimizando $\|y - \tilde{y}\|_{L_2[0,\infty)}$; este es precisamente el caso del truncamiento balanceado. Otros criterios de minimización consideran modelos de frecuencia pesados y reducción de controles [85]. El truncamiento balanceado se fundamenta en separar el espacio de transformaciones de estado mediante una aplicación no singular de la forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{T} : (A, B, C, D) &\mapsto (TAT^{-1}, TB, T^{-1}C, D) \\ &= \left(\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \end{bmatrix}, [C_1 C_2], D \right) \end{aligned}$$

donde las matrices del modelo reducido se definen como

$$(\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}, D) = (A_{11}, B_1, C_1, D),$$

La aplicación \mathcal{T} balancea el Gramian de controlabilidad, Wc , y el Gramian de observabilidad, Wo , que corresponden a soluciones de ecuaciones matriciales de Lyapunov de la forma:

$$\begin{aligned} AWc + WcA^T + BB^T &= 0, \\ AWo + WoA^T + CC^T &= 0. \end{aligned} \tag{5}$$

Antes de introducir algunos métodos para resolver (5), en los que se profundiza en las Secciones 3 y 4, es importante señalar que, como Wc y Wo son matrices semidefinidas positivas, se pueden factorizar de la forma $Wc = S^T S$, $Wo = R^T R$. Además, si se escogen los factores $S, R \in \mathbb{R}^{n \times n}$ triangulares, estos corresponden a los factores de Cholesky de Wc y Wo , respectivamente. Esta propiedad permite definir el truncamiento balanceado usando el producto SR^T en lugar del producto de los Gramians. Algunas implementaciones de algoritmos de reducción de modelos y truncamiento balanceado, se describen en [15,85].

El costo computacional de la RM, vía truncamiento balanceado, depende principalmente de la resolución de las ecuaciones de Lyapunov asociadas a los Gramians de observabilidad y controlabilidad.

En sistemas no estables, la aplicación del truncamiento balanceado conlleva la necesidad de resolver ecuaciones algebraicas de Riccati, en lugar de ecuaciones de Lyapunov. Las ecuaciones de Riccati aparecen en muchas aplicaciones de ciencia e ingeniería, especialmente en la teoría de control. En la siguiente sección se describe brevemente el problema de control lineal cuadrático *linear-quadratic regulator* (LQR) y su relación con las ecuaciones de Riccati.

2.2. Ecuaciones matriciales en control

Los problemas de optimización gobernados por EDPs de tipo parabólico pueden formularse como problemas de Cauchy abstractos. Imponiendo un funcional de costo cuadrático, se obtiene un problema LQR para un sistema de dimensión infinita. El control óptimo para este problema está definido vía *feedback* en términos de la solución de la ecuación de Riccati para operadores, ya sea esta

de tipo algebraico o diferencial, dependiendo de si el horizonte de integración que se considera es infinito o finito, respectivamente. Existen varios resultados de convergencia respecto al problema infinito-dimensional y las ecuaciones de Riccati asociadas, ver por ejemplo [65]. Estos resultados nos brindan el marco teórico necesario para resolver el problema numéricamente.

Consideremos entonces el problema LQR semidiscretizado:

$$\min_{u \in L^2(0, T_f; \mathcal{U})} \frac{1}{2} \int_0^{T_f} [x(t)^T Q x(t) + u(t)^T R u(t)] dt + x(T_f)^T G x(T_f), \quad (6)$$

con respecto a (1). Por simplicidad tomemos $D = 0$, $Q = I$, y $R = I$. Luego el control óptimo está dado por:

$$u(t) = -B^T X_\infty x(t),$$

donde X_∞ es la solución de la ecuación algebraica de Riccati

$$0 = \mathfrak{R}_h(X) = C^T C + A^T X + X A - X B B^T X, \quad (7)$$

o la solución de la ecuación diferencial de Riccati

$$\dot{X} = -\mathfrak{R}_h(X) = -C^T C - A^T X - X A + X B B^T X, \quad (8)$$

si $T_f = \infty$ y $G = 0$ o $T_f < \infty$, respectivamente.

El orden de las ecuaciones matriciales (7) y (8) es cuadrático respecto al orden del sistema, esto es, su solución implica resolver un sistema de EDOs de orden n^2 . Por esta razón, en problemas a gran escala, la aplicación de técnicas tradicionales no es factible. Si se tiene en cuenta que típicamente, los coeficientes de (7) y (8) tienen una estructura definida (p.e., dispersión, simetría o rango bajo) es posible definir métodos numéricos capaces de explotar eficientemente esta estructura. La relación entre estas ecuaciones y la ecuación de Lyapunov, así como los métodos numéricos utilizados se describen en la siguiente sección.

Observación 1 *En sistemas no estables, la aplicación de truncamiento balanceado de tipo linear-quadratic gaussian LQG conlleva la necesidad de resolver ecuaciones algebraicas de Riccati en lugar de ecuaciones de Lyapunov, puesto que en este caso particular se deben considerar Gramians de lazo cerrado en el compensador LQG.*

3. Algoritmos

Como se ha planteado en la Sección 2.1, la aplicación de RM —vía truncamiento balanceado a sistemas lineales de gran escala— exige resolver ecuaciones de Lyapunov o ecuaciones de Riccati, dependiendo de si el sistema es estable o no. Estas últimas ecuaciones aparecen también en control óptimo, y están estrictamente ligadas unas a otras, como veremos más adelante.

La estructura de la ecuación (7) es compartida por la ecuación (5) excepto por el término no lineal $XB B^T X$. Lo mismo ocurre con el lado derecho de la ecuación (8).

Observemos que la derivada de Frechét (es una generalización de la derivada usual a espacios de Banach [61]) del operador \mathfrak{R}_h en P viene dada por el operador de Lyapunov:

$$\mathfrak{R}'_h|_P : Q \mapsto (A - BR^{-1}B^T P)^T Q + Q(A - BB^T P);$$

aplicando el método de Newton se tiene que

$$N_\ell := \left(\mathfrak{R}'_h|_{P_\ell} \right)^{-1} \mathfrak{R}_h(P_\ell),$$

$$X_{\ell+1} := X_\ell + N_\ell.$$

Y, por tanto, para una matriz inicial dada, este método puede implementarse como se recoge en el Algoritmo 3.1:

Algoritmo 3.1 Método de Newton para EAR

Require: P_0 , tal que A_0 es estable

- 1: $A_\ell \leftarrow A_h - B_h B_h^T P_\ell$
 - 2: Resolver la ecuación de Lyapunov
 $A_\ell^T N_\ell + N_\ell A_\ell = -\mathfrak{R}_h(P_\ell)$
 - 3: $P_{\ell+1} \leftarrow P_\ell + N_\ell$
-

En las aplicaciones que consideramos, es posible enunciar que, para intervalos pequeños, la solución aproximada de $X_k \approx X(t_k)$, en general, es un valor estabilizado muy bueno para empezar la iteración; ver [29]. Por lo tanto, toda A_ℓ es estable y la iteración P_ℓ converge a la solución, P_* , en orden cuadrático.

El método de Newton para ecuaciones algebraicas de Riccati (EAR) puede ser reformulado como una iteración de un solo paso, si se reescribe de tal manera que la siguiente iteración sea calculada directamente de la ecuación de Lyapunov como se muestra en el paso 2 del Algoritmo 3.1, esto es:

$$(A - BR^{-1}B^T P_\ell)^T P_{\ell+1} + P_{\ell+1}(A - BB^T P_\ell) =$$

$$-C^T \tilde{Q} C - P_\ell BR^{-1}B^T P_\ell =: -W_\ell W_\ell^T.$$

De esta manera, para resolver la EAR, es necesario resolver una ecuación de Lyapunov en cada iteración, de la forma:

$$F^T X + X F = -W W^T, \tag{9}$$

siendo F una matriz estable en cada iteración. Usualmente, el método de Newton converge muy rápido; por ejemplo, en el problema de transferencia de calor en

dos dimensiones descrito en la Sección 5, la convergencia se alcanza de 3 a 5 iteraciones.

Para resolver ecuaciones de Lyapunov, dispersas a gran escala, usaremos el método ADI (*Alternating Direction Implicit*) que se puede formular como: (ver [87])

$$\begin{aligned}(F^T + p_j I)Q_{(j-1)/2} &= -WW^T - Q_{j-1}(F - p_j I), \\ (F^T + \bar{p}_j I)Q_j^T &= -WW^T - Q_{(j-1)/2}(F - \bar{p}_j I),\end{aligned}$$

donde \bar{p} denota el conjugado de $p \in \mathbb{C}$. Si los parámetros p_j se escogen apropiadamente, entonces $\lim_{j \rightarrow \infty} Q_j = Q$ converge en orden super-lineal.

Sin embargo, en problemas a gran escala, no es posible aplicar directamente el método ADI; incluso no es posible almacenar en memoria las matrices que aparecen en cada paso, pues lo anterior excede fácilmente la capacidad de memoria de un computador. Por esta razón, es necesario utilizar técnicas de rango bajo para su resolución. Concretamente utilizaremos el método de rango bajo Newton-ADI presentado en [25,74].

Algoritmo 3.2 Método de rango bajo ADI

Require: F , W y el conjunto de parámetros ADI $\{p_1, \dots, p_k\}$

Ensure: $Z = Z_{i_{\max}} \in \mathbb{C}^{n, i_{\max} n_w}$ tal que $ZZ^T \approx X$

1: $V_1 = \sqrt{-2\operatorname{Re}(p_1)}(F^T + p_1 I)^{-1}W$

2: $Z_1 = V_1$

3: **for** $j = 2, 3, \dots$ **do**

4: $V_j = \frac{\sqrt{\operatorname{Re}(p_j)}}{\sqrt{\operatorname{Re}(p_{j-1})}} \left(I - (p_j + \overline{p_{j-1}})(F^T + p_j I)^{-1} \right) V_{j-1}$

5: $Z_j = [Z_{j-1} \ V_j]$

6: **end for**

En el Algoritmo 3.2, Z es una matriz de rango bajo que aproxima X , es decir, $Z \in \mathbb{R}^{n \times q}$ con $q \ll n$. La aproximación de la matriz Z es muy precisa. De hecho, no se requiere un costo computacional adicional para conseguir resultados similares a los que se obtienen con métodos convencionales.

Por otro lado, cabe señalar que todas las matrices V_j tienen igual número de columnas que $W \in \mathbb{R}^{n \times n_w}$, es decir, en cada iteración j , es necesario resolver w sistemas de ecuaciones lineales con los mismos coeficientes matriciales $F^T + p_j I$. En la implementación del algoritmo se explota esta propiedad. Si la convergencia del método de rango bajo ADI se alcanza con respecto a cierto criterio de parada después i_{\max} pasos, entonces $Z_{i_{\max}} = [V_1, \dots, V_{i_{\max}}] \in \mathbb{R}^{n \times i_{\max} n_w}$, con $V_j \in \mathbb{R}^{n \times n_w}$. Cuando n es grande y n_w es pequeño, se espera que $r_i := i_{\max} n_w \ll n$. En este caso, se ha calculado una aproximación de rango bajo $Z_{i_{\max}}$ del factor Z de la solución X , esto es $Y = ZZ^T \approx Z_{i_{\max}} Z_{i_{\max}}^T$. Sin embargo, si $n_w \cdot i_{\max}$ crece demasiado, el método pierde eficiencia. Para controlar el crecimiento de $n_w \cdot i_{\max}$, pueden aplicarse técnicas de compresión de columnas que reducen el número de columnas en $Z_{i_{\max}}$, sin introducir un aumento del error significativo; ver [31,51].

Si combinamos el Algoritmo 3.2 con el método de Newton (Algoritmo 3.1), se puede definir un método de rango bajo para resolver ecuaciones algebraicas de Riccati denominado Newton-ADI.

Por otro lado, las ecuaciones diferenciales de Riccati aparecen en reducción de modelos cuando se consideran sistemas no estables dependientes del tiempo. La resolución numérica de estas ecuaciones constituyen un reto mayor al de resolver ecuaciones de Lyapunov o ecuaciones algebraicas de Riccati. Más aún, se espera que las EDRs sean rígidas (*stiff*), por lo que se deben utilizar métodos que puedan tratar este fenómeno eficientemente. También es necesario explotar la estructura de las matrices de coeficientes, y la estructura de la ecuación en sí, lo que implica aplicar métodos numéricos que preserven la estructura de la EDR. Entre las técnicas, de un paso y paso múltiple, para resolver sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias rígidas, los métodos BDF (*Backward Differentiation Formulae*) y los métodos de tipo Rosenbrock son usados comúnmente. Versiones matriciales de estos algoritmos aplicables a EDRs a gran escala, se han propuesto en [29,71]. La idea fundamental en estas técnicas es realizar una aproximación de rango bajo a la solución de la EDR y resolver la ecuación para los factores de la solución. Cabe señalar, que el control de paso y orden se realizan también directamente sobre los factores.

3.1. Caso no disperso

Cuando las matrices son densas, utilizamos el método de la función de signo de la matriz (*Matrix Sign Function*) para resolver las ecuaciones de Lyapunov que aparecen en los problemas de reducción de modelos y de control. En la literatura existen varios métodos iterativos para calcular la función de signo de una matriz. Entre ellos, la iteración de Newton es una opción competitiva por su simplicidad, eficiencia, inherente paralelismo y convergencia asintóticamente cuadrática [53].

El Algoritmo 3.3 describe este método. El costo computacional es aproximadamente de $2n^3$ operaciones aritméticas de punto flotante por iteración.

Algoritmo 3.3 Función de matriz signo para ecuaciones de Lyapunov

Require: $F \in \mathbb{R}^{n \times n}$, $W \in \mathbb{R}^{j \times n}$

Ensure: \tilde{S} such that $\tilde{S}^T \tilde{S} \approx X$ and $F^T X + X F = W W^T$

1: $F_0 := F$, $\tilde{S}_0 := W^T$

2: $k := 0$

3: **repeat**

4: $F_{k+1} := \frac{1}{\sqrt{2}} (F_k / c_k + c_k F_k^{-1})$.

 Compute the rank-revealing QR (RRQR) decomposition

5: $\frac{1}{\sqrt{2c_k}} [\tilde{S}_k, c_k \tilde{S}_k (F_k^{-1})^T] = Q_s \begin{bmatrix} U_s \\ 0 \end{bmatrix} \Pi_s$

6: $\tilde{S}_{k+1} := U_s \Pi_s$

7: $k := k + 1$

8: **until** $\sqrt{\frac{\|F_{k+1} + I\|_\infty}{n}} < \tau \|F_k\|_\infty$

En el Algoritmo 3.3, \tilde{S} representa el factor de la solución aproximada, es decir, $X \approx \tilde{S}^T \tilde{S}$. Es importante tener en cuenta que la convergencia del método puede acelerarse mediante algunas técnicas [53]. En nuestra aproximación empleamos un escalado definido por el parámetro:

$$c_k = \sqrt{\|F_k^{-1}\|_\infty / \|F_k\|_\infty}$$

En la prueba de convergencia, τ es la tolerancia para la iteración, y se determina usualmente como función de la dimensión del problema y de la precisión de la computadora ϵ .

En la siguiente sección, se describirá una implementación eficiente de este algoritmo sobre plataformas multinúcleo equipadas con varias GPUs. Esta implementación incorpora numerosas técnicas de HPC y alcanza un desempeño notable.

4. Computación de alto desempeño

La alta exigencia computacional de los algoritmos mostrados en la sección anterior, precisan el uso de técnicas de computación y *hardware* de alto desempeño (HPC).

La utilización de este tipo de técnicas y de *hardware* presenta como principal inconveniente los altos costos económicos asociados tanto por la adquisición de *hardware* y *software*, como por otros costos derivados; por ejemplo la administración y mantenimiento del equipamiento o la energía consumida. Sin embargo, en los últimos años, han irrumpido nuevas tecnologías de HPC de bajo costo, entre las que se destacan los procesadores gráficos, o GPUs. La exigencia ejercida por la industria de los videojuegos sobre esta tecnología, provoca una constante evolución de la capacidad de cómputo de las GPUs a la vez que mantiene su costo en unos niveles moderados. Por todo ello, las GPUs se han posicionado como dispositivos de referencia en computación de alto desempeño.

4.1. *Software* de alto desempeño en problemas de álgebra lineal

Como quedó explícito en la sección anterior, la resolución de los problemas afrontados en este artículo se encuentra estrechamente ligada a la resolución de problemas de álgebra lineal numérica (ALN).

Existen numerosas bibliotecas de alto desempeño que incluyen en su funcionalidad operaciones de ALN. Entre ellas, destaca la especificación BLAS (*Basic Linear Algebra Subprograms*), que da soporte a las operaciones básicas de ALN sobre vectores y matrices. Existen numerosas implementaciones de BLAS, la mayor parte de ellas específicas para una plataforma *hardware*. Es habitual que los propios fabricantes de *hardware* desarrollen versiones de BLAS específicas para cada uno de sus productos. Con el fin de replicar este caso, se han desarrollado diversos esfuerzos similares, como por ejemplo LAPACK [40] y ScaLAPACK [32], para operaciones más complejas de ALN.

La utilización de estas bibliotecas es fuertemente recomendable por la alta eficiencia que proporcionan sus rutinas, así como por la simplicidad y legibilidad del código o la portabilidad sin pérdida de desempeño.

La especificación LAPACK (*Linear Algebra PACKage*), incluye soporte para matrices densas, simétricas, banda y triangulares para diferentes operaciones, como la resolución de sistemas de ecuaciones lineales, la aproximación de mínimos cuadrados y la búsqueda de valores propios y de valores singulares. Habitualmente, las implementaciones de LAPACK están basadas en el uso de rutinas de BLAS, facilitando su portabilidad y adaptación a diferentes arquitecturas sin afectar negativamente su desempeño.

El aumento en la utilización de computadoras paralelas de bajo costo, y en especial, de aquellas con memoria distribuida, motivó la evolución de LAPACK a una nueva versión basada en técnicas de programación paralela distribuida; esta nueva biblioteca se denominó SCALAPACK y la primera versión fue publicada en el año 1995.

Una de las principales características de la biblioteca es que su diseño especifica distintos niveles de abstracción, buscando encapsular diferentes tareas en distintos componentes.

Al igual que LAPACK, SCALAPACK posee funciones para las operaciones más comunes en el campo del ALN, tales como la factorización LU y la factorización QR. Sin embargo, SCALAPACK está diseñada para su ejecución en plataformas de memoria distribuida, en las que tanto los datos (matrices y vectores) como los cálculos se distribuyen entre las diferentes unidades de procesamiento.

Al diseñar la biblioteca SCALAPACK se decidió encapsular las operaciones sobre vectores que se debían realizar de forma distribuida, para lo cual se creó la especificación de la biblioteca PBLAS (*Parallel BLAS*) [37]. La especificación de PBLAS posee las mismas operaciones que dispone BLAS, pero en este caso las operaciones están diseñadas para ser ejecutadas en paralelo sobre plataformas de memoria distribuida mediante el paradigma de pasaje de mensajes (MPI, PVM, etc.) y la invocación a funciones de la biblioteca de comunicaciones BLACS.

Existen múltiples bibliotecas de características similares a las presentadas, así como esfuerzos exitosos para desarrollar soluciones a problemas más específicos. En el repositorio NetLib [1] se encuentra un buen compendio del trabajo en el área, con una amplia gama de bibliotecas, algoritmos y artículos científicos en este ámbito.

4.2. Aplicación de GPUs a computación de propósito general

En los primeros años del desarrollo de GPUs para computación de propósito general, el crecimiento de la capacidad computacional del *hardware* no fue acompañado por un avance en el *software* de manejo de las GPUs. La programación de GPUs se realizaba mediante herramientas desarrolladas para el tratamiento de imágenes, como por ejemplo las APIs gráficas (OpenGL y DIRECTX). Esto exigía para el desarrollador la necesidad de conocer profundamente los tópicos de computación gráfica, para poder, de esta forma, mapear el problema a resolver en

conceptos de computación gráfica. Posteriormente, se empezaron a utilizar diferentes lenguajes de tipo ensamblador específicos de cada modelo de GPU, lo que implicaba la existencia de varios lenguajes de desarrollo y una baja portabilidad de las aplicaciones.

Para tratar de paliar esta carencia, se presentaron varios lenguajes de alto nivel, que permitían generar códigos para diferentes modelos de GPUs. No obstante, cada herramienta seguía siendo muy dependiente de la arquitectura de la GPU, el modelo, etc. En el año 2007, con el propósito de dar respuesta a estas carencias NVIDIA presentó CUDA.

Este salto importante en el *software* se desarrolló en forma conjunta con un cambio radical en la arquitectura de las GPUs (de NVIDIA), ya que, junto con CUDA, NVIDIA presentó la arquitectura G80 que, como principal característica, presenta la arquitectura unificada sin distinción entre procesadores de píxeles y de vértices. CUDA se ha convertido en un estándar válido para todas las GPUs desarrolladas por NVIDIA.

CUDA es una arquitectura de *software* para el cómputo de propósito general enfocada hacia el cálculo masivamente paralelo en tarjetas de NVIDIA. CUDA se compone de una pila de capas de *software*: un controlador de *hardware*, una interfaz de programación de aplicaciones y bibliotecas matemáticas de alto nivel, (inicialmente dos, CUFFT y CUBLAS, siendo esta última una implementación de BLAS en GPU). El driver CUDA se encarga de la transferencia de datos entre la GPU y la CPU. Conceptualmente, la arquitectura de CUDA se construye alrededor de una matriz escalable de multiprocesadores (SMs). Un multiprocesador en las GPU actuales (arquitectura G80) consiste de ocho procesadores escalares (SP), así como de elementos adicionales como la unidad de instrucciones multihilo y un chip de memoria compartida. Los multiprocesadores crean, gestionan y ejecutan hilos concurrentemente sin apenas costo de planificación. Para lograr explotar de manera optimizada los recursos de la GPU, CUDA provee un nuevo conjunto de instrucciones accesibles a través de lenguajes de alto nivel como son Fortran y C.

Esta arquitectura permite abstraer la GPU como un conjunto de multiprocesadores compuestos a su vez por un conjunto de procesadores orientados a la ejecución de hilos. La noción fundamental en el nuevo modelo de ejecución es que cada multiprocesador ejecutará en cada uno de sus procesadores el mismo conjunto de instrucciones, pero sobre distintos datos, es decir, paralelismo bajo el paradigma de programación SPMD. En particular, y debido a la gran cantidad de hilos que manejan, es común referirse al paralelismo ofrecido por las GPUs como SIMT (del inglés *Single Instruction Multiple Threads*). Los programas a ejecutar en la GPU se denominan *kernels*, y se organizan en un *grid* tridimensional de hilos de ejecución (coordenadas x , y y z). A su vez, los hilos se agrupan en bloques tridimensionales; estas coordenadas se utilizarán para identificar el conjunto de datos sobre el que se quiere que actúe cada hilo. Cada bloque será ejecutado en un multiprocesador en forma independiente (esto es, no puede haber comunicación de datos ni sincronización entre los bloques) y cada hilo en un procesador de hilo (entre estos hilos sí puede haber sincronización y comunicación). Al conjunto

de hilos que se ejecutan en el mismo instante de tiempo en un mismo bloque se le denomina *warp* y su tamaño es 32. Organizar la ejecución de esta manera permite escalar sin necesidad de recompilar el programa.

El acceso a memoria por parte de los hilos es un componente fundamental en el desempeño de un programa sobre CUDA. Se cuenta con una jerarquía de memoria en la cual los accesos deben ser definidos explícitamente (salvo a los registros y la memoria local). La *memoria global* es común a todos los bloques de hilos que se ejecutan dentro de una tarjeta gráfica; es la memoria de mayor capacidad y los datos almacenados pueden persistir durante la ejecución de múltiples *kernels*. Es la única memoria visible desde el *host* y permite la escritura desde GPU. La *memoria compartida* es una memoria a la cual sólo pueden acceder los hilos que corren dentro un mismo bloque. Su capacidad es menor a la memoria global y su ciclo de vida es de una ejecución de *kernel*. Los *registros* son privados de cada hilo y es la memoria más rápida pero su tamaño es muy limitado y su uso es determinado por el compilador. La *memoria local* es privada a cada hilo, tiene la misma velocidad que la memoria global y su ciclo de vida es de una ejecución de *kernel*. También se dispone de la *memoria constante* y la *memoria de texturas*.

Utilización de GPUs para la resolución de problemas de propósito general. La constante evolución de las GPUs, su precio reducido y su alto desempeño han propiciado que el uso de GPUs en HPC sea en la actualidad una importante área de investigación que cuenta ya con numerosos y relevantes avances. A continuación se detallan algunos trabajos relacionados con el tópico de este artículo, con interés particular en ALN.

Como se mostró en la Sección 4.1, en ALN es habitual el uso de la especificación BLAS para desarrollar aplicaciones. En este sentido, gran parte del esfuerzo inicial para acelerar núcleos de ALN con GPU, hasta la presentación en 2007 de CUBLAS por parte de NVIDIA, consistió en la implementación de operaciones incluidas en la especificación BLAS. En esta categoría destacan trabajos pioneros dedicados a la multiplicación de matrices de Hall et al. [52] y Larsen et al. [64]; el de Bajaaj et al. [8] para resolver expresiones lineales; y el artículo de Krüger et al. [63], primer trabajo en delinear el desarrollo de núcleos al estilo BLAS; donde los vectores son almacenados en memoria de texturas 2D, organizando las matrices completas por diagonales. También afronta el caso en que las matrices son dispersas utilizando la misma idea para matrices de banda y empleando un formato comprimido para matrices dispersas no estructuradas. Implementan los métodos del GC y Gauss-Seidel. Posteriormente, en 2005, los mismos autores extienden el trabajo [62] utilizando DirectX 9.0 y cambian el formato de almacenamiento de las matrices dispersas no estructuradas por una estrategia comprimida a bloques. Otro autor que estudió de forma temprana el desarrollo de núcleos tipo BLAS sobre GPU es Moravánsky [72]. Tras la aparición de la primera versión de la biblioteca CUBLAS, muchos trabajos se centraron en presentar mejoras sobre las rutinas desarrolladas por NVIDIA, algunos de los cuales han sido incluidos en posteriores versiones de la biblioteca. En este sentido, destaca el

trabajo de Barrachina et al. [10] donde los autores evalúan el desempeño de rutinas de CUBLAS, y posteriormente muestran cómo conseguir mejoras con base en diferentes estrategias, inteligentes particionamientos, implementaciones híbridas de la multiplicación de matrices, modificaciones de la estructura del núcleo de resolución de sistemas lineales triangulares, y en especial la inclusión de estrategias de *padding*. También Volkov y Demmel [86] presentan estrategias para la aceleración de la multiplicación de matrices. Los autores validan sus desarrollos acelerando los métodos de factorización LU y QR; su rutina fue incluida en la versión 2.1 de CUBLAS. Con base en el trabajo de Volkov y Demmel, L. Chien [36] mostró cómo alcanzar mejoras (entre un 10 % y un 15 %) sobre la arquitectura Tesla. Posteriormente, Nath et al. [76] presentaron una versión optimizada de la multiplicación de matrices para la arquitectura Fermi; esta propuesta fue incluida en la versión 3.2 de CUBLAS. Otro trabajo interesante es el de Fatica [45], que extendió estas ideas para desarrollar una versión del benchmark LINPACK que permite incluir GPUs como elementos de cómputo. Gran parte del avance en lo que respecta a la implementación de BLAS sobre GPU, se compendia en el Capítulo 4 del libro de Nath et al. [73].

Operaciones relacionadas con LAPACK, como la factorización LU, también han sido abordadas por diversos autores. En el trabajo de Galoppo et al. [48] se puede encontrar una implementación pionera de métodos para la resolución de sistemas lineales densos; en particular se presentan los métodos de Gauss-Jordan, factorización LU y factorización LU con pivotamiento parcial y completo. Los autores ofrecen un conjunto amplio de pruebas sobre los algoritmos y estudian la influencia de las características de las GPUs en el desempeño de los métodos. En el mismo año, Ino et al. [55] presentaron una implementación de la factorización LU en GPU utilizando estrategias *right-looking*. Posteriormente, Jung y O'Leary [57,58] presentaron una implementación de la factorización de Cholesky sobre una GPU. Los autores proponen almacenar las matrices (simétricas) en formato comprimido rectangular. Posterior a la presentación de CUBLAS destaca el trabajo de Ries et al. [79], donde se estudia la inversión de matrices triangulares sobre GPU. Esta operación es necesaria para computar la matriz inversa mediante la factorización LU. Implementaciones eficientes de la factorización LU y la factorización de Cholesky también fueron presentadas por Barrachina et al. [11,9]. En el estudio se incluye la evaluación de estrategias de cómputo mixto GPU+CPU, *padding* y precisión mixta con refinamiento iterativo.

Ideas similares son estudiadas en los trabajos de Baboulin et al. [7,83], donde se propone acelerar la factorización LU modificando el pivotamiento por un método que implica menor costo computacional (aunque sufre de ciertos problemas de estabilidad). Finalmente, los autores extienden los trabajos para acelerar la factorización de Cholesky mediante el uso de planificación dinámica [68]. La inversión de matrices generales con GPUs es estudiada por Ezzatti et al. en [44], mientras que en [43] se extiende el trabajo para utilizar múltiples GPUs. Por otro lado, la inversión de matrices simétricas y definidas positivas es cubierto en el artículo de Benner et al. [23].

La arquitectura masivamente paralela de las GPUs es más adecuada para la resolución de operaciones de ALN con matrices densas; sin embargo, en diversos trabajos se alcanzan desempeños importantes sobre matrices dispersas. La mayor parte de las investigaciones en esta área se han centrado en la aceleración de métodos iterativos, ya que la resolución de estos métodos generalmente se basa en el producto matrix dispersa por vector (SPMV) siendo esta operación más sencilla de implementar en GPU que las involucradas en los métodos directos. Además de los trabajos pioneros con implementaciones del método de Jacobi y de Gauss-Seidel de Bajaj et al. [8], y del método GC de Bolz et al. [34], Goodnight et al. [50], Hillesland et al. [54], y Krüger et al [62], conviene destacar los trabajos que se comentan a continuación. Buatois et al. [35] presentan implementaciones del método GC incluyendo el uso de un preconditionador de Jacobi. Para resolver el método GC implementan las operaciones SPMV, DOT y SAXPY de BLAS. La implementación es para operaciones con matrices dispersas, para las que emplean una estrategia de almacenamiento CRS a bloques BCRS. Además de los trabajos mencionados, cuyo objetivo era acelerar diferentes métodos iterativos, varios estudios han analizado directa o indirectamente la aceleración de la función SPMV. Este es el caso del trabajo de Sengupta et al. [82] donde se presenta una implementación de *scan* segmentado sobre GPU. Las matrices dispersas se almacenan con el formato CSR, pero también se estudian otras estrategias de almacenamiento. Más recientemente Bell y Garland [14] presentaron el estudio de la multiplicación de matriz dispersa por vector sobre CUDA. Evalúan diferentes formatos de almacenamiento para las matrices dispersas e implementan la operación para los diferentes formatos evaluados. Otros trabajos destacados son el de Gaikwad y Toke [46] que implementan el método BiCGTAB y CGS para diferentes formatos de almacenamiento y distintas implementaciones de SPMV, la de NVIDIA [14], IBM [13] y la presentada en [35]; y el de Anzt et al. [6] también sobre implementaciones de los métodos del CG y GMRES donde se estudian estrategias de precisión mixta, reordenamiento y el impacto en el consumo energético. Para el cómputo con matrices banda, en el caso de las matrices tridiagonales los trabajos se han centrado en implementaciones del método de reducción cíclica (RC) o sus variantes, en este campo destacamos los trabajos de Zhang et al [88], Maciol et al. [70], Göttsche et al. [49] y Alfaro et al. [3]. En cuanto a la implementación de métodos directos para matrices dispersas existen pocos trabajos en la literatura. El pionero dentro de tema es el desarrollo de Christen et al. [38], en el que los autores estudian distintas opciones para extender la biblioteca PARDISO [81] utilizando la GPU. La biblioteca utiliza el método multifrontal y evalúa la aplicación a nivel de operaciones básicas (mediante invocaciones a núcleos computacionales de BLAS) o a nivel de resolución de los frentes (mediante la invocación de núcleos de LAPACK). Más recientemente, Lucas et al. [69] extienden el trabajo estudiando implementaciones del método multifrontal en GPU.

4.3. Aplicación de técnicas de HPC para la reducción de modelos

Uno de los esfuerzos pioneros en el desarrollo de herramientas que incluyen estrategias de HPC para la resolución de problemas de control, y en particular de reducción de modelos, es la biblioteca SLICOT (*Subroutine Library in Control Theory*)⁵ [84], que fue desarrollada a finales de la década de los 90, en el marco del proyecto NICONET (*Numerics in Control Network*) [2]. La biblioteca está implementada en Fortran 77 y también es posible su utilización desde Matlab. Su diseño se basa en el uso de las especificaciones LAPACK y BLAS, por lo cual se puede obtener fácilmente una versión paralela de la biblioteca sobre memoria compartida utilizando una implementación multihilo de BLAS. SLICOT es fuertemente utilizada por investigadores del área en la actualidad. Los esfuerzos previos a la introducción de SLICOT por desarrollar bibliotecas para la resolución de problemas de control están revelados en el trabajo de Benner et al. [27].

Posteriormente, se desarrollaron diferentes esfuerzos para incorporar estrategias de paralelismo de memoria distribuida en la biblioteca SLICOT, que llevaron a la realización de la biblioteca PLiC (*Parallel Library in Control*); los principales trabajos relacionados a este proceso se resumen a continuación.

El trabajo de Blanquer et al. [33] presentó algunas propuestas tendientes a paralelizar la resolución de la ecuación de Lyapunov proponiendo PSLICOT (*Parallel SLICOT*). Posteriormente, uno de los principales esfuerzos se vió plasmado en el desarrollo de la primera versión de la biblioteca PLiC [30] propiamente dicho. La biblioteca PLiC posee dos componentes fundamentales, PLiCOC y PLiCMR (del inglés *Parallel Library in Control: Model Reduction*). La primera da soporte a la resolución de problemas de control, mientras que el segundo componente está especialmente diseñado para la resolución de problemas de reducción de modelos. PLiC incluye rutinas para la resolución de problemas de análisis y diseño de SDLs invariantes en el tiempo y de gran escala sobre arquitecturas de computadoras distribuidas y paralelas. Contiene más de 30 subrutinas que permiten resolver ecuaciones matriciales lineales y cuadráticas (Lyapunov, Sylvester, Stein y la ecuación algebraica de Riccati), reducción de modelos, estabilización parcial, y diversas rutinas de soporte. El modelo de paralelismo emula el utilizado por la biblioteca SCALAPACK. En particular, la resolución de las operaciones de álgebra se hacen invocando a rutinas de SCALAPACK, siempre que es posible, y las comunicaciones se efectúan mediante invocación a rutinas de la biblioteca BLACS.

Otra extensión a la biblioteca PLiC fue el desarrollo de una versión accesible mediante servicios web. Esta propuesta permitió resolver problemas de reducción de modelos en sistemas remotos a través de la red, eliminando la necesidad de contar con plataformas de HPC locales para la resolución de este tipo de problemas. En el trabajo de Benner et al. [26] se puede profundizar en esta temática. Con el mismo objetivo que el trabajo anterior, de facilitar el uso de la biblioteca PLiC, en el trabajo de Galiano et al. [47] se desarrolló el paquete PyPLiC, en el cual se ofreció una interfaz de alto nivel en el lenguaje de *scripting* Python para la biblioteca PLiCMR.

⁵ Disponible en <http://www.win.tue.nl/niconet/NIC2/slicot.html>.

En el trabajo de Remón et al. [77], se aplicaron diferentes técnicas de paralelismo al método LR-ADI para matrices banda. Los autores presentaron dos implementaciones paralelas sobre memoria compartida (arquitecturas SMP) para la factorización LU de matrices de banda. En el trabajo se mostró también cómo aplicar las variantes de factorización desarrolladas para acelerar los métodos LR-ADI en la resolución de problemas de reducción de modelos, consiguiendo porcentajes de mejora superiores al 50 %.

En el caso de los métodos de reducción de modelos basados en subespacios de Krylov, existe gran caudal de trabajos referentes a la aplicación de técnicas de HPC [12,80]. Generalmente, dada la estrategia de resolución de estos métodos, las técnicas de HPC se aplicaron a la resolución del sistema, es decir, al método de Lanczos o alguna de sus variantes.

Finalmente, en Ezzatti et al. [42], los autores estudiaron la aceleración del método BST sobre matrices simétricas definidas positivas sobre arquitecturas multinúcleo.

4.4. Reducción de modelos y problemas de control con GPUs

Como se ha comentado anteriormente, los problemas de reducción de modelos y de control están fuertemente ligados a la resolución de operaciones de álgebra lineal. Dados los excelentes desempeños alcanzados por las GPUs en este tipo de operaciones, en los últimos años se han realizado diversos esfuerzos para su aplicación en la aceleración de la resolución de problemas de reducción de modelos y de control.

El primer esfuerzo tendiente al uso de GPUs para acelerar problemas de reducción de modelos fue el de Benner et al. [21] sobre el cómputo de la función de signo de una matriz empleando una GPU. En el mismo se propone una estrategia híbrida en la que tanto la CPU como la GPU colaboran en el cómputo de la función de signo de una matriz. Posteriormente, el trabajo fue extendido [18] para la resolución de ecuaciones de Lyapunov al utilizar una GPU y explotando estrategias de precisión mixta para alcanzar niveles de precisión altos a un costo computacional bajo. También es interesante el artículo [17], donde se acelera la resolución del problema de reducción de modelos generalizado, mediante el método BT sobre arquitecturas híbridas GPU-CPU. El trabajo se basa en el uso de implementaciones eficientes propietarias, y particularmente desarrolladas sobre GPU, de las principales operaciones matriciales requeridas por el método: la factorización LU, la resolución de sistemas triangulares y la multiplicación de matrices. Los métodos de error relativo también fueron abordados con metodologías de HPC sobre procesadores gráficos en [22]. En ese trabajo, los autores emplearon una NVIDIA Tesla C2050 para resolver la ecuación de Lyapunov y la ecuación algebraica de Riccati (EAR), utilizando aritmética en doble precisión para implementar una versión eficiente del método *Balanced Stochastic Truncation* (BST).

La resolución de ecuaciones diferenciales de Riccati en plataformas equipadas con una GPU fue abordado en [19], y extendido al caso en el que la plataforma destino estaba equipada con múltiples GPUs en [20]. El uso de diversas GPUs,

además de acelerar los cálculos, permitió extender la dimensión de los problemas tratados alcanzando problemas de dimensión 34.000, trabajando con matrices completas, mientras se alcanzaban valores de aceleración de hasta $20\times$.

5. Ejemplos numéricos

Modelo PEEC de un inductor espiral [66]. En la Figura 1 se muestra un inductor espiral con una placa de cobre en la superficie. Un sistema dinámico de la forma (1) es obtenido utilizando el *software FastHenry*, ver [59,60]. El sistema que se obtiene es:

$$\begin{aligned}\dot{\tilde{x}}(t) &= \tilde{A}\tilde{x}(t) + \tilde{B}u(t), \\ y(t) &= \tilde{B}^T\tilde{x}(t),\end{aligned}\tag{10}$$

donde

$$\tilde{A} = -\tilde{L}^{-\frac{1}{2}}\tilde{R}\tilde{L}^{-\frac{1}{2}}, \quad \tilde{B} = B\tilde{L}^{-\frac{1}{2}},$$

la matriz de inductancia \tilde{L} es simétrica y definida positiva, $\tilde{L}^{\frac{1}{2}}$ representa la raíz cuadrada, esto es, se satisface $\tilde{L}^{\frac{1}{2}}\tilde{L}^{\frac{1}{2}} = \tilde{L}$, \tilde{R} es la matriz de resistencia la cual es cuadrada y dispersa. Referimos al lector a [59,66,60] para una versión detallada del modelo.

Cabe señalar que \tilde{A} no se calcula explícitamente, por su elevado costo computacional; en su lugar las operaciones para la matriz \tilde{A} se realizan implícitamente.

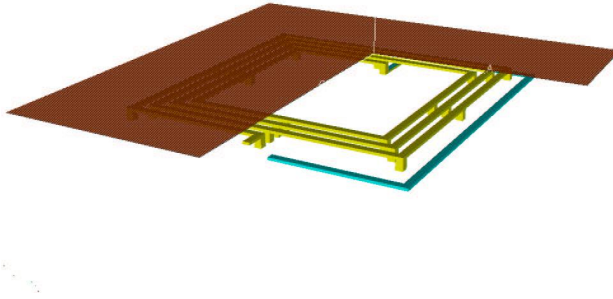


Figura 1. Inductor espiral con placa de cobre en la superficie.

Aplicamos reducción de modelos vía truncamiento balanceado explotando la dispersión mediante el Algoritmo 3.2 para resolver las ecuaciones de Lyapunov. El orden original del sistema (10) es $n = 1434$. El modelo reducido se calculó de manera que satisficiera una tolerancia de 10^{-8} , para lo que se obtuvo un modelo de orden $r = 18$. En la Figura 2 se muestra el valor de las funciones de transferencia.

La sobreposición de estos valores constituye un indicador cuantitativo de la eficiencia del modelo reducido para describir la dinámica del modelo original. En efecto, el modelo reducido aproxima al modelo original con 10 dígitos de precisión. En la Figura 3 se presentan el error absoluto y relativo.

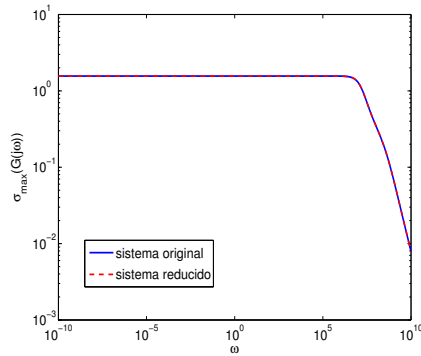


Figura 2. Funciones de transferencia del modelo original y reducido.

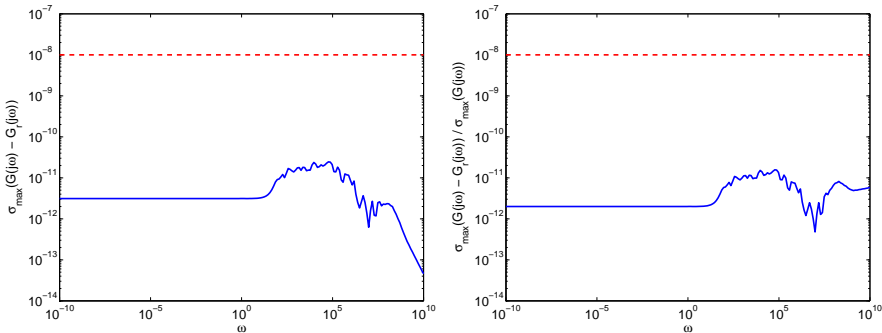


Figura 3. Error absoluto (izquierda) y error relativo (derecha) del modelo reducido.

Enfriamiento óptimo de rieles de tren [28,41]. Este problema aparece en el proceso de producción de rieles de tren. La idea es reducir la temperatura del riel lo más rápido posible maximizando las propiedades del material, como maleabilidad, porosidad, etc. El proceso de enfriamiento se realiza rociando fluidos a bajas temperaturas sobre la superficie del material. Se asume que el riel tiene longitud infinita, lo que permite definir el problema en dos dimensiones. Explotando la simetría del dominio, un mallado inicial se presenta en la Figura 4. Si además se

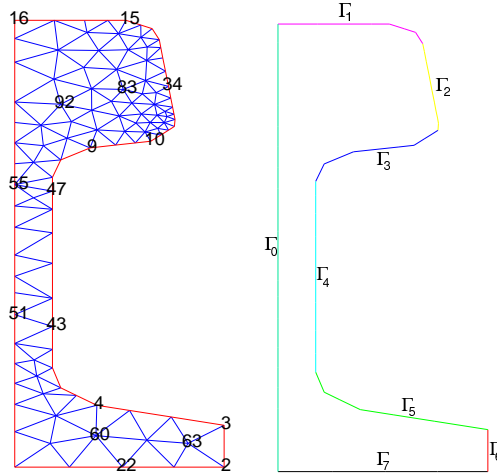


Figura 4. Mallado inicial (izquierda) y partición de la frontera del dominio (derecha).

linealiza el modelo, entonces las ecuaciones que describen el fenómeno tienen la forma

$$\begin{aligned} c\rho x_t(\xi, t) &= \lambda \Delta x(\xi, t) \text{ en } \Omega \times (0, T), \\ -\lambda \partial_\nu x(\xi, t) &= g_i(t, x, u) \text{ en } \Gamma_i \text{ donde } i = 0, \dots, 7, \\ x(\xi, 0) &= x_0(\xi) \text{ en } \Omega, \end{aligned} \quad (11)$$

donde $x(\xi, t)$ representa la temperatura en el tiempo t en el punto ξ , g_i incluye las diferencias de temperatura entre el fluido que se rocía y la superficie del material, parámetros de intensidad y coeficientes de transferencia de calor.

Tras realizar la discretización se obtiene un sistema como el siguiente:

$$\begin{aligned} M\dot{\tilde{x}}(t) &= N\tilde{x}(t) + \tilde{B}u(t), \\ y(t) &= \tilde{C}\tilde{x}(t), \end{aligned} \quad (12)$$

donde $M, N \in \mathbb{R}^{n \times n}$, M es invertible y $M^{-1}N$ es estable. Luego la forma estándar del sistema es:

$$A = M_L^{-1}NM_U^{-1}, \quad B = M_L^{-1}\tilde{B}, \quad C = \tilde{C}M_U^{-1}.$$

Cabe señalar que A no se calcula explícitamente, por su elevado costo computacional. En su lugar las operaciones para la matriz A se realizan implícitamente.

Nuevamente se aplicó reducción de modelos vía truncamiento balanceado explotando la dispersión mediante el Algoritmo 3.2 para resolver las ecuaciones de Lyapunov. El orden del sistema original (12) es $n = 5177$. El modelo reducido se calculó de manera que satisficiera una tolerancia de 10^{-6} y 10^{-4} , se obtuvieron modelos de orden $r = 47$ y $r = 18$, respectivamente. En la Figura 5 se muestra el valor de las funciones de transferencia y también el error obtenido.

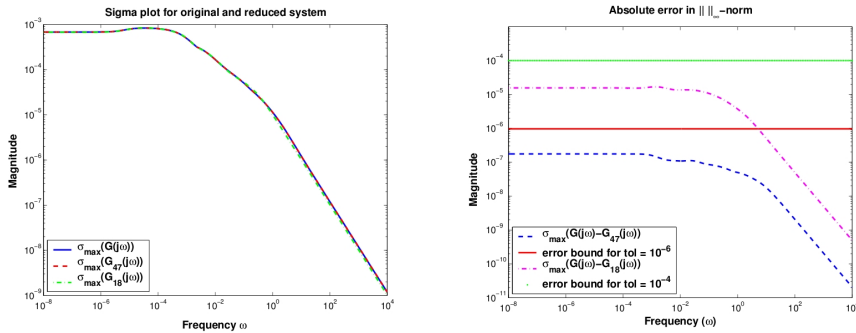


Figura 5. Comportamiento de la función de transferencia (izquierda) y del error (derecha) en el modelo original y los modelos reducidos.

6. Conclusiones

Con base a lo expuesto es posible aplicar modelos matemáticos de gran escala en problemas de simulación y control, con la ayuda de técnicas de computación de alto desempeño.

En particular, en el presente trabajo, se describen algoritmos eficientes de truncamiento balanceado para la resolución de la ecuación de Lyapunov, así como para la resolución de ecuaciones diferenciales y algebraicas de Riccati. La resolución de este tipo de ecuaciones constituye el reto computacional más importante que aparece al tratar problemas de control lineal cuadrático y problemas no lineales mediante técnicas de control predictivo. La idea fundamental, en todos los casos, es aplicar técnicas de álgebra lineal numérica que exploten la estructura de cada problema particular; de esta manera el costo de resolución, desde el punto de vista de la cantidad de operaciones aritméticas necesarias y de la cantidad de memoria requerida, se reducen considerablemente. En la actualidad, las arquitecturas híbridas (compuestas por procesadores multinúcleo conectados a uno o varios procesadores gráficos) ofrecen una elevada capacidad de cómputo y al mismo tiempo presentan un costo económico moderado. El uso de los algoritmos citados en este artículo, y de *software* y técnicas de computación de alto desempeño sobre arquitecturas híbridas CPU-GPU, permite la resolución de problemas de gran escala que anteriormente requerían del uso de plataformas *hardware* de elevado costo.

Referencias

1. Repositorio Netlib. www.netlib.org/. Consultado en octubre (2011)
2. Sitio Web oficial de la biblioteca SLICOT www.slicot.org/
3. Alfaro, P., Igounet, P, and Ezzatti, P.: Resolución de matrices tri-diagonales utilizando una tarjeta gráfica (GPU) de escritorio. *Mecánica Computacional*, 30 (2010) 2951–2967

4. Antoulas A.C.: Lectures on the approximation of linear dynamical systems. Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. John Wiley and Sons (1999) 403–422
5. Antoulas, A. C., Sorensen, D. C., and Gugercin, S.: A survey of model reduction methods for large-scale systems. Contemporary Mathematics, 280 (2001) 193–219
6. Anzt, H., Rocker, B. and Heuveline, V.: Energy efficiency of mixed precision iterative refinement methods using hybrid hardware platforms - An evaluation of different solver and hardware configurations. Computer Science - R & D, 25 (2010) 141–148.
7. Baboulin, M., Dongarra, J. and Tomov, S.: Some Issues in Dense Linear Algebra for Multicore and Special Purpose Architectures. Manchester Institute for Mathematical Sciences, University of Manchester, Manchester, UK, jan (2009)
8. Bajaj, C., Ihm, I., and Min, J. and Oh, J.: SIMD Optimization of Linear Expressions for Programmable Graphics Hardware. Computer Graphics Forum, 23 (2004) 697–714
9. Barrachina, S., Castillo, M., Igual, F. D., Mayo, R., Quintana-Ortí, E. S.: Solving Dense Linear Systems on Graphics Processors. in Euro-Par '08: Proceedings of the 14th international Euro-Par conference on Parallel Processing, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, (2008) 739–748
10. Barrachina, S., Castillo, M., Igual, F. D., Mayo, R., Quintana-Ortí, E. S., Quintana-Ortí, G.: Evaluation and Tuning of the Level 3 CUBLAS for Graphics Processors. Departamento de Ingeniería y Ciencia de Computadores, Universidad Jaime I, Campus de Riu Sec, s/n 12.071 - Castellón, España, (2008)
11. Barrachina, S., Castillo, M., Igual, F. D., Mayo R., Quintana-Ortí, E. S., Quintana-Ortí, G.: Exploiting the capabilities of modern GPUs for dense matrix computations, Concurrency and Computation: Practice and Experience, 21 (2009) 2457-2477
12. Barrett, R., Berry, M., Chan, T. F., Demmel, J., Donato, J., Dongarra, J., Eijkhout, V., Pozo, R., Romine, C., Van der Vorst, H.: Templates for the Solution of Linear Systems: Building Blocks for Iterative Methods. 2nd Edition, SIAM, Philadelphia, PA, (1994)
13. Baskaran, M., Bordawekar, R.: Optimizing sparse matrix-vector multiplication on GPUs, IBM Research Report 24704 (2009).
14. Bell, N., Garland, M. Implementing sparse matrix-vector multiplication on throughput-oriented processors. Proceedings of the Conference on High Performance Computing Networking, Storage and Analysis, SC '09, New York, NY, USA, ACM, (2009) 18:1–18:11
15. Benner, P.: Solving large-scale control problems. IEEE Control Systems Magazine, 14(1) (2004) 44–59
16. Benner, P.: System-theoretic methods for model reduction of large-scale systems: Simulation, control, and inverse problems. Proceedings of MathMod 2009, Vienna, February 11-13, 2009, I. Troch and F. Breitenecker, eds., vol. 35 of ARGESIM Reports, (2009) 126–145
17. Benner, P., Ezzatti, P., Kressner, D., Quintana-Ortí, E. S., Remón, A.: Accelerating model reduction of large linear systems with graphics processors. In Lecture Notes in Computer Science, State of the Art in Scientific and Parallel Computing, Springer, (2010)
18. Benner, P., Ezzatti, P., Kressner, D., Quintana-Ortí, E. S. , Remón, A.: A mixed-precision algorithm for the solution of Lyapunov equations on hybrid CPU- GPU platforms. Parallel Computing, 37 (2011) 439–450
19. Benner, P., Ezzatti, P., Mena, H., Quintana-Ortí, E. S. , Remón, A.: Solving differential Riccati equations on multi-GPU platforms. In 2nd Meeting on Linear Algebra, Matrix Analysis and Applications ALAMA10, (2010)

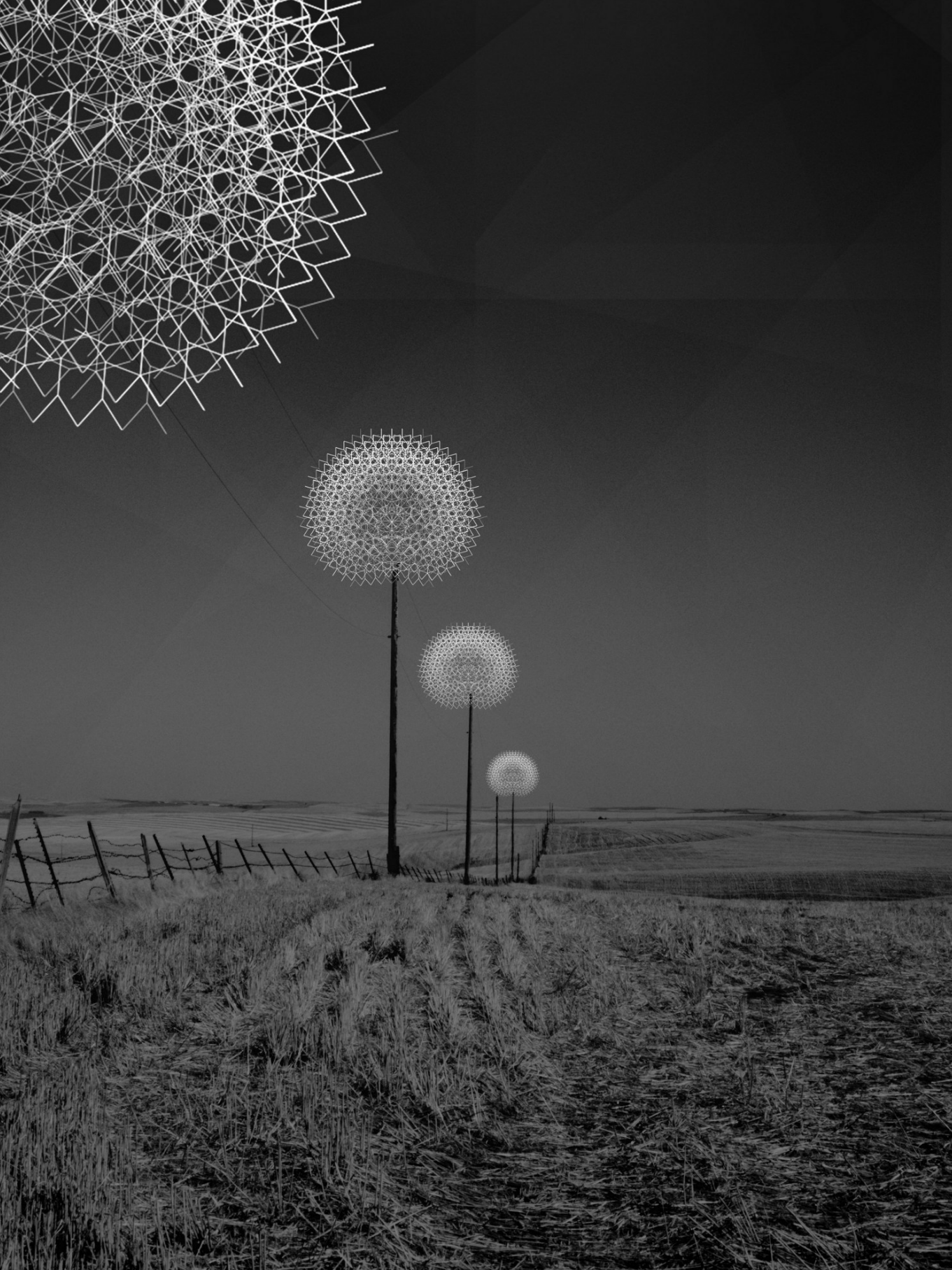
20. Benner, P., Ezzatti, P., Mena, H., Quintana-Ortí, E. S. , Remón, A.: Solving differential Riccati equations on multi-GPU platforms. In 10th International Conference on Computational and Mathematical Methods in Science and Engineering CMMSE11, (2011) 178–188
21. Benner, P., Ezzatti, P., Kressner, D., Quintana-Ortí, E. S. , Remón, A.: Using hybrid CPU-GPU platforms to accelerate the computation of the matrix sign function. In Euro-Par Workshops, H.-X. Lin, M. Alexander, M. Forsell, A. Knüpfer, R. Prodan, L. Sousa, and A. Streit, eds., vol. 6043 of Lecture Notes in Computer Science, Springer, (2009) 132–139
22. Benner, P., Ezzatti, P., Kressner, D., Quintana-Ortí, E. S. , Remón, A.: Accelerating BST methods for model reduction with graphics processors. In Proceedings of the 9th International Conference on Parallel Processing and Applied Mathematics, (2011)
23. Benner, P., Ezzatti, P., Kressner, D., Quintana-Ortí, E. S. , Remón, A.: Hing performance matrix inversion of SPD matrices on graphics processors. In Workshop on Exploitation of Hardware Accelerators WEHA 2011, (2011) 640–646
24. Benner, P., Hinze, M., Ter Maten, J.: Model Reduction for Circuit Simulation. Vol. 74 of Lecture Notes in Electrical Engineering, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, Germany, (2011)
25. Benner, P., Li, J.-R., Penzl, T.: Numerical solution of large Lyapunov equations, Riccati equations, and linear-quadratic control problems. Numer. Linear Algebra Appl., 15 (2008) 755–777
26. Benner, P., Mayo, R., Quintana-Ortí E. S., Quintana-Ortí, G.: Enhanced services for remote model reduction of large-scale dense linear systems. In PARA, J. Fagerholm, J. Haataja, J. Järvinen, M. Lyly, P. Raback , and V. Savolainen, eds., vol. 2367 of Lecture Notes in Computer Science, Springer, (2002) 329–338
27. Benner, P., Mehrmann, V., Sima, V., Huffel, S. V., Varga, A.: SLICOT -a subroutine library in systems and control theory. Applied and Computational Control, Signals, and Circuits, Birkhuser, (1997) 499–539
28. Benner, P., Mehrmann, V., Sorensen, D.: Dimension Reduction of Large-Scale Systems. Vol. 45 of Lecture Notes in Computational Science and Engineering. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, Germany, (2005)
29. Benner, P., Mena, H.: BDF methods for large-scale differential Riccati equations. In Proc. of Mathematical Theory of Network and Systems, MTNS 2004, B. D. Moor, B. Motmans, J. Willems, P. V. Dooren, and V. Blondel, eds., (2004)
30. Benner, P., Quintana-Ortí E. S., Quintana-Ortí, G.: A portable subroutine library for solving linear control problems on distributed memory computers. In Workshop on Wide Area Networks and High Performance Computing, London, UK, Springer-Verlag, (1999) 61–87
31. Bischof, C.H., Quintana-Ortí, G.: Computing rank-revealing QR factorizations of dense matrices. ACM Transactions on Mathematical Software, 24(2) (1998) 226–253.
32. Blackford, L. S., Choi, J., Cleary, A., Petitet, A., Whaley, R. C., Demmel, J., Dhillon, I., Stanley, K., Dongarra, J., Hammarling, S., Henry, G., Walker, D.: ScaLAPACK: a portable linear algebra library for distributed memory computers - design issues and performance. In Proceedings of the 1996 ACM/IEEE conference on Supercomputing (CDROM), Supercomputing -96, Washington, DCUSA, IEEE Computer Society (1996)
33. Blanquer, I., Guerrero, D., Hernandez, V., Quintana-Ortí, E. S., Ruiz, P. A.: Parallel-SLICOT implementation and documentation standards. Tech. rep., SLICOT Working Note (1998)

34. Bolz, J., Farmer, I., Grinspun, E., Schröder, P.: Sparse matrix solvers on the GPU: conjugate gradients and multigrid. *ACM Trans. Graph.*, 22 (2003) 917–924
35. Buatois, L., Caumon, G., Levy, B.: Concurrent number cruncher: An efficient sparse linear solver on the GPU. In *High Performance Computation Conference (HPCC)*, Springer Lecture Notes in Computer Sciences, (2007). Award: Second best student paper.
36. Chien, L. S.: Hand Tuned SGEMM on GT200 GPU. Tech. rep., Department of Mathematics, Tsing Hua University, Taiwan, Feb. (2010)
37. Choi, J., Dongarra, J., Walker, D.: PB-BLAS: A set of parallel block basic linear algebra subprograms. In *Proc. of the 1994 Scalable High Performance Computing Conference*, IEEE Computer Society Press, (1994)
38. Christen, M., Schenk, O., Burkhart, H.: General-purpose sparse matrix building blocks using the NVIDIA CUDA technology platform. Tech. rep., (2007)
39. Cong, J., Shinnerl, J. R., Xie, M., Kong, T., Yuan, X.: Large-scale circuit placement. *ACM Trans. Des. Autom. Electron. Syst.*, 10 (2005) 389–430.
40. Demmel, J., Dongarra, J., Croz, J. D., Greenbaum, A., Hammarling, S., Sorensen, D.: Prospectus for the development of a linear algebra library for high-performance computers. Tech. Rep. ANL/MCS-TM-97, 9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439-4801, USA, (1987)
41. Eppler, K., Tröltzsch, F.: Discrete and continuous optimal control strategies in the selective cooling of steel profiles., *Z. Angew. Math. Mech.*, 81 (2001) 247–248
42. Ezzatti, P., Quintana-Ortí, E. S., Remón, A.: Efficient model order reduction of large-scale systems on multi-core platforms. In *ICCSA (5)*, B. Murgante, O. Gervasi, A. Iglesias, D. Taniar, and B. O. Apduhan, eds., vol. 6786 of *Lecture Notes in Computer Science*, Springer, (2011) 643–653
43. Ezzatti, P., Quintana-Ortí, E. S., Remón, A.: High performance matrix inversion on a multi-core platform with several GPUs. *IEEE Computer Society*, (2011) 87–93
44. Ezzatti, P., Quintana-Ortí, E. S., Remón, A.: Using graphics processors to accelerate the computation of the matrix inverse. *The Journal of Supercomputing*, online (2011).
45. Fatica, M.: Accelerating LINPACK with CUDA on heterogenous clusters. In *GPG-PU*, (2009) 46–51
46. Gaikwad, A., Toke, I. M.: Gpu based sparse grid technique for solving multidimensional options pricing pdes. In *Proceedings of the 2nd Workshop on High Performance Computational Finance, WHPCF -09*, New York, NY, USA, ACM, (2009) 6:1–6:9
47. Galiano V., Martín A., Migallón, H. Migallón, V. Penadés, J., Quintana-Ortí, E.S.: PyPLiC: A high-level interface to the parallel model reduction library PLiCMR. In *Proceedings of the Eleventh International Conference on Civil, Structural and Environmental Engineering Computing*, B. H. V. Topping, ed., Stirlingshire, United Kingdom, (2007), Civil-Comp Press. paper 62.
48. Galoppo, N., Govindaraju, N. K., Henson, M., Manocha, D.: LU-GPU: Efficient algorithms for solving dense linear systems on graphics hardware. In *SC 05: Proceedings of the 2005 ACM/IEEE conference on Supercomputing*, Washington, DC, USA, IEEE Computer Society, (2005) 3
49. Göddeke, D., Strzodka, R.A.: Cyclic reduction tridiagonal solvers on GPUs applied to mixed precision multigrid. *IEEE Transactions on Parallel and Distributed Systems*, doi: 10.1109/TPDS.2010.61, 22 (2011) 22–32
50. Goodnight, N., Woolley, C., Lewin, G., Luebke, D., Humphreys, G.: A multigrid solver for boundary value problems using programmable graphics hardware. In

- HWWS '03: Proceedings of the ACM SIGGRAPH/EUROGRAPHICS conference on Graphics hardware, Aire-la-Ville, Switzerland, Switzerland, Eurographics Association, (2003) 102–111
51. Gugercin, S., Sorensen, D., Antoulas, A.: A modified low-rank Smith method for large-scale Lyapunov equations. *Numer. Algorithms*, 32(1) (2003) 27–55
 52. Hall, J., Carr, N., Hart, J.: Cache and bandwidth aware matrix multiplication on the GPU. Tech. rep., UIUCDCS-R-20032328, University of Illinois, (2003)
 53. Higham, N.: *Functions of Matrices: Theory and Computation*. SIAM, Philadelphia, USA, (2008)
 54. Hillesland, K. E., Molinov, S., Grzeszczuk, R.: Nonlinear optimization framework for image-based modeling on programmable graphics hardware. In *ACM SIGGRAPH 2005 Courses, SIGGRAPH '05*, New York, NY, USA, ACM, (2005)
 55. Ino, F., Matsui, M., Goda, K., Hagihara, K.: Performance study of LU decomposition on the programmable GPU. In *HiPC*, (2005) 83–94
 56. Iordache, M., Dumitriu, L.: Efficient decomposition techniques for symbolic analysis of large-scale analog circuits by state variable method. *Analog Integr. Circuits Signal Process.*, 40 (2004) 235–253
 57. Jung, J. H., O'leary, D.: Exploiting structure of symmetric or triangular matrices on a GPU. In *First Workshop on General Purpose Processing on Graphics Processing Units*, Northeastern Univ., Boston, (2007)
 58. Jung, J. H., O'leary, D.: Implementing an interior point method for linear programs on a CPU-GPU system. *Electronic Transactions on Numerical Analysis*
 59. Kamon, M., Tsuk, M., White, J.: Fasthenry: A multipole-accelerated 3-d inductance extraction program. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 42 (1994) 1750–1758
 60. Kamon, M., Wang, F., White, J.: Generating nearly optimal compact models from krylov-subspace based reduced order models. *IEEE Transactions On Circuits and Systems-II: Analog and Digital Signal Processing*, 47 (2000) 239–248
 61. Kolmogorov, A., Fomin, S. V.: *Elements of the Theory of Functions and Functional Analysis*. Dover Publications, (1999)
 62. Krüger, J., Schiwietz, T., Kipfer, P., Westermann, R.: Numerical simulations on PC graphics hardware. In *ParSim 2004 (Special Session of EuroPVM/MPI 2004, Budapest, Hungary)*, (2004) 442–450
 63. Krüger, J., Westermann, R.: Linear algebra operators for GPU implementation of numerical algorithms. *ACM Transactions on Graphics*, 22 (2003) 908–916
 64. Larsen, E. S., McAllister, D.: Fast matrix multiplies using graphics hardware. In *Proceedings of the 2001 ACM/IEEE conference on Supercomputing (CDROM), Supercomputing '01*, New York, NY, USA, (2001), ACM, 55–55
 65. Lasiecka, I., Triggiani, R.: *Control Theory for Partial Differential Equations: Continuous and Approximation Theories I: Abstract Parabolic Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, (2000)
 66. Li, J.-R., Kamon, M.: PEEC model of a spiral inductor generated by Fasthenry, in *Dimension Reduction of Large-Scale Systems*. P. Benner, V. Mehrmann, and D. Sorensen, eds., vol. 45 of *Lecture Notes in Computational Science and Engineering*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, Germany, (2005) 373–377
 67. Li, J.-R., White, J.: Reduction of large circuit models via low rank approximate gramians. *International Journal of Applied Mathematics and Computer Science*, 11 (2001) 101–121
 68. Ltaief, H., Tomov, S., Nath, R., Du, P., Dongarra, J.: A scalable high performant Cholesky factorization for multicore with GPU accelerators. In *VECPAR*, vol. 6449 of *Lecture Notes in Computer Science*, Springer, (2010) 93–101

69. Lucas, R. F., Wagenbreth, G., Davis, D. M., Grimes, R.: Multifrontal computations on GPUs and their multi-core hosts. In Proceedings of the 9th international conference on High performance computing for computational science, VECPAR'10, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, (2011) 71–82
70. Maciol, P., Banas K.: Testing tesla architecture for scientific computing: the performance of matrix-vector product. vol. 3, (2008)
71. Mena, H.: Numerical Solution of Differential Riccati Equations Arising in Optimal Control Problems for Parabolic Partial Differential Equations. PhD thesis, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador, (2007)
72. Moravanszky., A., Ag., N.: Dense matrix algebra on the GPU. In Direct3D ShaderX2, Engel W. F., (Ed.). Wordware Publishing, NovodeX AG, (2003) 2
73. Nath, R., Tomov, S., Dongarra, J.: BLAS for GPUs. In Scientific Computing with Multicore and Accelerators, J. Kurzak, D. A. Bader, and J. a. Dongarra, eds., CRC Press, Dec. (2010)
74. Penzl, T.: Lyapack Users Guide. Tech. Rep. SFB393/00-33, Sonderforschungsbereich 393 Numerische Simulation auf massiv parallelen Rechnern, TU Chemnitz, 09107 Chemnitz, Germany, (2000). Available from <http://www.tu-chemnitz.de/sfb393/sfb00pr.html>.
75. Penzl, T.: Algorithms for model reduction of large dynamical systems. Linear Algebra Applications, 415 (2006) 322–343. (Reprint of Technical Report SFB393/99-40, TU Chemnitz, (1999)
76. Nath, S. T. R., Dongarra, J.: An Improved MAGMA GEMM for Fermi Graphics Processing Units. International Journal in High Performance Computing and Architectures, 24 (2010) 511–515
77. Remón, A., Quintana-Ortí, E., Quintana-Ortí, G.: Parallel solution of band linear systems in model reduction. In Parallel Processing and Applied Mathematics, R. Wyrzykowski, J. Dongarra, K. Karczewski, and J. Wasniewski, eds., vol. 4967 of Lecture Notes in Computer Science, Springer Berlin / Heidelberg, (2008) 678–687
78. Riaz R.: Differential-Algebraic Systems. Analytical Aspects and Circuit Applications, World Scientific, (2008)
79. Ries, F., De Marco, T., Zivieri, M., Guerrieri, R.: Triangular matrix inversion on graphics processing unit. In Proceedings of the Conference on High Performance Computing Networking, Storage and Analysis, SC '09, New York, NY, USA, ACM, (2009) 9:1–9:10
80. Saad, Y.: Iterative Methods for Sparse Linear Systems. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, USA, 2nd ed., (2003)
81. Schenk, O. Gärtner, K.: Sparse factorization with two level scheduling in pardiso. In PPSC, (2001)
82. Sengupta, S., Harris, M., Zhang, Y., Owens, J. D. Scan primitives for GPU computing. In GH '07: Proceedings of the 22nd ACM SIGGRAPH/EUROGRAPHICS symposium on Graphics hardware, Aire-la-Ville, Switzerland, Switzerland, (2007), Eurographics Association, 97–106
83. Tomov, S., Nath, R., Ltaief, H., Dongarra, J.: Dense linear algebra solvers for multicore with GPU accelerators. In IPDPS Workshops, IEEE, (2010) 1-8
84. Varga, A.: Task II.B.1 – selection of software for controller reduction. SLICOT Working Note 1999–18, The Working Group on Software (WGS), <http://www.slicot.org/index.php?site=SLmodredR>, (1999)
85. Varga, A.: Model reduction software in the SLICOT library. In Applied and Computational Control, Signals, and Circuits, volume 629 of The Kluwer International Series in Engineering and Computer Science, Kluwer Academic Publishers, (2000) 239–282

86. Volkov, V, Demmel, J.: Benchmarking GPUs to tune dense linear algebra. In SC '08: Proceedings of the 2008 ACM/IEEE conference on Supercomputing, Piscataway, NJ, USA, (2008), IEEE Press, (2008) 1–11
87. Wachspress, E.L.: Iterative solution of the Lyapunov matrix equation. *Appl. Math. Letters*, 107 (1988) 87–90
88. Zhang, Y., Cohen, J., Owens, J. D.: Fast tridiagonal solvers on the GPU. In PPOPP, (2010) 127–136



Boosting en el modelo de aprendizaje PAC

Ricardo Mendoza*

Institución Universitaria Politécnico Grancolombiano. Bogotá - Colombia

FECHA DE ENTREGA: 2 DE DICIEMBRE DE 2011

FECHA DE APROBACIÓN: 21 DE MARZO DE 2013

Resumen Una revisión de la idea de *Boosting* en el modelo de aprendizaje PAC es presentada. Adicionalmente se provee una revisión del primer método de *Boosting* práctico, el *Boosting* adaptativo (*Adaboost*), dando detalles respecto a las garantías teóricas en la convergencia del error y explorando el importante concepto de margen.

Abstract A review on the idea of Boosting in the PAC learning model is presented. Also a review of the first practical Boosting method, the adaptative boosting (*Adaboost*) is provided, giving details concerning theoretical guarantees on error convergence and exploring the important concept of margin.

Palabras Clave: aprendizaje de máquina, modelo PAC, dimensión VC , entrenamiento supervisado, *Boosting*.

Keywords: machine learning, PAC model, VC dimension, supervised learning, Boosting.

* El proyecto de investigación del cual es producto este documento, ha sido financiado por la Fundación Politécnico Grancolombiano Institución Universitaria, mediante el contrato de investigación PG856_100511, aprobado el 17 de diciembre de 2010. ramendoza@poli.edu.co

1. Introducción

Potencializar o *Boosting* [1,2,3,4,5], es una técnica en *Machine Learning* [6,7,8] para obtener clasificadores fuertes, mediante la combinación de clasificadores débiles en aprendizaje supervisado [9,10]. La idea de *Boosting* [11,5] está estrechamente relacionada con el modelo de aprendizaje Probablemente Aproximadamente Correcto (PAC, por sus siglas en inglés) de Valiant [12,13,14,15] y con el concepto de dimensión Vapnik-Chervonenkis [16,17,18] o dimensión VC .

El primer método práctico de *Boosting*, el *Boosting* Adaptativo o *Adaboost*, desarrollado por Freund y Shapire [19,20,21], generó un debate importante en la comunidad de *Machine Learning*, debido a que sus resultados superaban las predicciones basadas en la dimensión VC [4,22,23,24], y dando lugar al concepto de margen [2,4,25,26], que es de central importancia en la comprensión y comportamiento del error de generalización [11,27] en diversas clases de clasificadores como redes neuronales [28,29], arboles de decisión [30,31] y máquinas de vectores de soporte (SVM por sus siglas en inglés) [32,33].

La organización del artículo es la siguiente: la sección 2 y 3, están dedicadas a introducir la teoría del modelo de aprendizaje PAC y el concepto de dimensión VC . La sección 4, se enfoca en la idea de *Boosting* y sus orígenes en el modelo PAC. La sección 5, explora el método de *Boosting* adaptativo y explora en detalle resultados referentes a las garantías teóricas que este ofrece en la convergencia del error de prueba, terminando con una ilustración del concepto de margen y sus implicaciones en *Adaboost*. Finalmente, la sección conclusiones, cierra este documento, ofreciendo un recuento de los aspectos más relevantes de su contenido.

2. Modelo PAC

El modelo PAC de Valiant [12], fue el primer modelo de aprendizaje computacional. Al centrarse en el problema de clasificación binaria, provee condiciones necesarias para el aprendizaje de clases de conceptos bajo una clase de hipótesis particular, empleando algún mecanismo eficiente (algoritmo), que formula hipótesis sobre algún conjunto de datos etiquetados (instancias) dados.

En el modelo PAC, las clases de conceptos C y de hipótesis H , corresponden a subconjuntos sobre algún espacio de entrada X . En particular, las clases de hipótesis definen subconjuntos que están relacionados bajo algún tipo de parametrización; por ejemplo los puntos en \mathbb{R}^2 , contenidos en rectángulos cuyos lados están alineados con los ejes de coordenadas x, y .

Un concepto particular $c \subseteq C$, define etiquetas $y \in \{0, 1\}$ para cada instancia $x \in X$ del espacio de entrada. Específicamente, a una instancia perteneciente al concepto $x \in c$, le es asignada por convención una etiqueta positiva $y = 1$; en caso contrario, le es asignada una etiqueta negativa $y = 0$; este mismo esquema, se replica con la evaluación de una instancia bajo una hipótesis.

El problema de aprendizaje en el modelo PAC se concibe de la siguiente forma:

- Existe un espacio de entrada X , que puede ser infinito.

- Se quiere aprender un concepto $c \in C$, que define a todas las instancias positivas en X .
- Se dispone de una clase de hipótesis H tal que $c \in H$.
- Existe un oráculo $EX(c, D)$, que genera instancias desde X empleando alguna distribución arbitraria (pero invariante) D y que en base a su conocimiento del concepto particular (que también es invariante y se asume su existencia), retorna el par (x, y) , con $y = c(x)$.
- Se quiere encontrar alguna hipótesis $h \in H$, pueda identificar con precisión si $x \in c$.
- El criterio de error para las hipótesis es:

$$e(h) = P_D[c(x) \neq h(x)] \quad (1)$$

- Existe un algoritmo A , que puede encontrar a h si puede consultar un número suficiente de veces el oráculo.

Adicionalmente, se busca que el concepto se pueda aprender eficientemente, esto es, el número de consultas que requiere A sea pequeño.

Dado que la hipótesis propuesta por el algoritmo depende de la información provista por el oráculo, el error de la hipótesis en sí, es una variable aleatoria. En este sentido, el interés durante el aprendizaje es encontrar una hipótesis que con baja probabilidad δ , tenga error ε grande.

En referencia a lo anterior, el modelo PAC provee las condiciones para la viabilidad de aprender una clase de conceptos C , empleando una clase de hipótesis H . Esto motiva la siguiente definición:

Aprendizaje PAC. Si existe un algoritmo A , con acceso al oráculo $EX(c, D)$ tal que $\forall c \in C, \forall D$ y $\forall \varepsilon, \delta > 0$, puede encontrar, en un número de consultas al oráculo acotado por algún polinomio con respecto a ε^{-1} y δ^{-1} , una hipótesis h tal que

$$P_D[e(h) \leq \varepsilon] \leq 1 - \delta \quad (2)$$

Entonces decimos que la clase de conceptos C , se puede eficientemente PAC aprender, por la clase de hipótesis H .

Un resultado importante en el modelo PAC, está relacionado con la garantía de aprendizaje bajo clases de hipótesis finitas. En este caso se tiene:

$$|H|e^{-\varepsilon m} \leq \delta \quad (3)$$

$$e(h) \leq \frac{1}{m} \left(\ln|H| + \ln \frac{1}{\delta} \right) \quad (4)$$

$$m \geq \frac{1}{\varepsilon} \left(\ln|H| + \ln \frac{1}{\delta} \right) \quad (5)$$

Aquí, del resultado 5 se observa como el número de consultas requerido para obtener una hipótesis arbitrariamente buena, está acotado por un polinomio. Sin embargo este resultado no es aplicable sobre clases de hipótesis infinitas. En este caso, se requiere una medida diferente de complejidad para la clase de hipótesis. La dimensión VC es dicha medida.

3. Dimensión VC

En el contexto PAC, la dimensión Vapnik-Chervonenkis [16], explica hasta qué punto, una clase de conceptos representa de forma completa un conjunto de instancias de tamaño dado.

Por representar, nos referimos a la cantidad de conceptos no redundantes que podemos expresar sobre un conjunto de instancias S (Eq 6), empleando la clase de conceptos C .

$$\Pi_C(S) = \{c \cap S : c \in C\} \quad (6)$$

Cuando la cantidad de conceptos que se pueden representar es máxima, para cualquier conjunto de instancias de tamaño fijo $|S| = m$

$$|\Pi_C(S)| \equiv \Pi_C(m) = 2^m \quad (7)$$

Se dice que S es pulverizado por la clase de conceptos C . Con esto la dimensión VC, corresponde al máximo tamaño del conjunto de instancias S que es pulverizado por C

$$VC(C) = \max\{m : m = |S| \wedge \Pi_C(m) = 2^m\} \quad (8)$$

Teniendo en cuenta esta definición, la intuición podría hacer pensar que una clase de conceptos C infinita, tiene también dimensión VC infinita. Sin embargo, es bien conocido que ciertas clases de conceptos, aunque infinitas cuentan con dimensión VC finita. Lo anterior lleva al resultado más importante para el contexto PAC referente a la dimensión VC

$$\begin{aligned} |C| \Rightarrow \infty \\ VC(C) \leq d < \infty \rightarrow \exists k : \Pi_C(m) \leq O(m^k) \end{aligned} \quad (9)$$

La expresión 9, indica, que para conceptos con dimensión VC finita, el número de conceptos no redundantes que se pueden describir en conjuntos de instancias de tamaño creciente, es una función acotada por algún un polinomio de grado k .

De esto y recordando la definición de aprendizaje PAC, se puede concluir que la clase de conceptos C , puede ser eficientemente PAC aprendida por la clase infinita de hipótesis H , si y solo si. la dimensión VC de la clase de hipótesis H , es finita.

4. Boosting

La idea base de *Boosting* se centra en la equivalencia del aprendizaje PAC débil y PAC fuerte de conceptos, demostrada por Shapire [1]. A continuación se proveen las definiciones de aprendizaje PAC débil y fuerte:

Aprendizaje PAC débil. Si existe un algoritmo A , con acceso al oráculo $EX(c, D)$ tal que $\forall c \in C$, $\forall D$ y $\forall \varepsilon, \delta > 0$, puede encontrar, en un número de consultas al oráculo acotado por algún polinomio, con respecto a ε^{-1} y δ^{-1} , una hipótesis h tal que

$$P_D[e(h) \leq \varepsilon] \leq 1 - \delta \quad (10)$$

Aprendizaje PAC Fuerte. Si existe un algoritmo A , con acceso al oráculo $EX(c, D)$ tal que $\forall c \in C, \forall D$ y $\exists \varepsilon, \delta : 0 < \varepsilon, \delta < 1/2$, puede encontrar, en un número de consultas al oráculo acotado por algún polinomio, con respecto a ε^{-1} y δ^{-1} , una hipótesis h tal que

$$P_D[e(h) \leq \varepsilon] \leq 1 - \delta \tag{11}$$

El método de *Boosting*, crea combinaciones [3] de clasificadores débiles (que cumplen la condición de aprendizaje PAC débil), para de esta manera obtener un clasificador que es fuerte (cumple la condición de aprendizaje fuerte).

La idea aquí está en observar que con suficientes llamados al oráculo, se puede garantizar con probabilidad arbitrariamente alta, que un clasificador débil realice una clasificación correcta [6].

De esta manera podemos crear una jerarquía de clasificadores, en el cual el algoritmo provee la mejor hipótesis débil sobre las instancias en donde los demás se equivocan, creando así una hipótesis conjunta que es fuerte (con suficientes consultas al oráculo, puedo obtener precisión ε y confianza δ arbitrarias).

5. *Boosting* adaptativo (*Adaboost*)

El método de *Boosting* adaptativo (*Adaboost*) de Freund y Schapire [19], emplea clasificadores débiles, para crear una hipótesis con error de prueba inferior — llamado clasificador fuerte— mediante combinación creciente de estos, agregando uno nuevo en cada iteración de entrenamiento.

5.1. Algoritmo canónico de *Adaboost*

En *Adaboost* a cada hipótesis débil está asociada una constante (α) que indica el peso, es decir la importancia, de la respuesta al interior del clasificador combinado (Eq. 12). La respuesta final del clasificador fuerte se obtiene mediante empleo de la función signo (Eq. 13).

$$f_T(x) = \sum_{i=1}^T \alpha_i h_i(x) \tag{12}$$

$$y = \text{signo}(f_T(x)) \quad \text{signo}(x) = \begin{cases} 1 : x \geq 0 \\ -1 : x < 0 \end{cases} \tag{13}$$

La obtención de los coeficientes α_i , en *Adaboost* se estructura alrededor del error pesado para un clasificador débil (Eq. 14), donde D_i , es el peso dado a la respuesta del clasificador frente a una instancia x_i y y_i es su etiqueta correspondiente. Por su parte los pesos sobre el conjunto de datos S , son normalizados, definiendo así una distribución D sobre las instancias de entrenamiento (Eq. 15).

$$e_D = \sum_{(x_i, y_i) \in S, h(x_i) \neq y_i} D_i \tag{14}$$

$$\sum_{i=1}^n D_i = 1, \quad D_i \in D, \quad |S| = n \quad (15)$$

El valor de alfa (Eq. 16), corresponde al valor que minimiza la cota superior exponencial para el error del clasificador fuerte combinado (Eq. 17), para la iteración t , dado un clasificador débil h^* con mínimo (ínfimo) error pesado respecto a D (Eq. 18).

$$\alpha = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 - e_D}{e_D} \right) \quad (16)$$

$$e(f) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e^{-y_i f(x_i)} \geq \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{\{y_i f(x_i) \leq 0\}} \quad (17)$$

$$e(h^*) = \sum_{i=1}^n D_i e^{-y_i \alpha h^*(x_i)} \quad (18)$$

En cada iteración se define una distribución D_t de pesos sobre todas las instancias de entrenamiento. Con esto se evalúa el error pesado de hipótesis débiles candidatas, para determinar la de error ínfimo h^* . Los pesos en distribución D_t , son ajustados frente al error de la hipótesis en $t - 1$, reduciendo los pesos para los datos correctamente clasificados e incrementándolos para los datos incorrectamente clasificados. Para esto emplea una función exponencial en función del margen de cada dato (Eq. 19), donde Z_t es un factor que normaliza la suma de los pesos a 1.

$$D_{t+1}(i) = \frac{D_t(i) e^{-y_i \alpha_t h_t(x_i)}}{Z_t} \quad (19)$$

El algoritmo canónico para *Adaboost* (Algoritmo 5.1) inicia estableciendo una distribución D_1 uniforme para el error pesado de los datos en la primera hipótesis débil, e itera un número predefinido de veces T , reduciendo con alta probabilidad el error empírico en cada iteración; durante las iteraciones eventualmente puede alcanzar el error de prueba cero.

5.2. Convergencia

Un aspecto importante de *Adaboost* consiste en proveer garantías teóricas respecto a la convergencia del error de prueba. En particular, existe una cota inferior sobre el número de iteraciones que *Adaboost* requiere para retornar una hipótesis consistente con los datos de entrenamiento; esto siempre y cuando la clase de hipótesis utilizada garantice un error pesado inferior a un medio para cualquier D_1 .

Para esto, requerimos una cota superior para el error de entrenamiento del clasificador fuerte (Eq 20), para ello iniciaremos con desarrollar en detalle, algunos de los resultados para *Adaboost*.

$$e(h) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{\{y_i f(x_i) \leq 0\}} \quad (20)$$

Algoritmo 5.1 *Adaboost*

```

Adaboost (S, T)
  D1[i] := 1/|S| %para todo i=1,2,...,|S|
  para todo t= 1,2,...,T repetir
    h[t] := hipotesisPesadaInfima(S,Dt)
    e[t] := errorPesadoHipotesis(S, h[t], Dt)
    alfa[t] := 1/2 ln(1-e[t]/e[t])
    %para todo para todo i=1,2,...,|S|
    Dt+1[i] = Dt[i]*exp(-alfa[t]*Yi*h[t](Xi))/Zt
    %Donde Zt es tal que suma(Dt+1[i])=1 para todo i
  finalizar para todo t
  retornar h[], alfa[]
fin Adaboost
    
```

Iniciamos con la expresión para los pesos sobre los datos en $t + 1$, con base en su definición recursiva (Eq. 19). Dando un paso atrás se obtiene

$$\begin{aligned}
 D_{t+1}(i) &= \frac{D_{t-1}(i) \exp(-\alpha_t y_i h_{t-1}(x_i)) \exp(-\alpha_t y_i h_t(x_i))}{Z_{t-1} Z_t} \\
 &= \frac{D_{t-1}(i) \exp(-\alpha_t y_i h_{t-1}(x_i) - \alpha_t y_i h_t(x_i))}{Z_{t-1} Z_t}
 \end{aligned} \tag{21}$$

Continuando hasta $t = 1$ y teniendo en cuenta que $D_1(i) = 1/n$ tenemos

$$D_{t+1}(i) = \frac{1}{n} \frac{\exp\left(\sum_{j=1}^t -\alpha_j y_i h_j(x_i)\right)}{\prod_{j=1}^t Z_{j-1}} \tag{22}$$

Notando la sumatoria de exponentes corresponde parcialmente a la cota exponencial para el error del clasificador fuerte f (Eq. 17), se obtiene una cota para el error de entrenamiento (Eq. 20) en términos de los valores de normalización Z_j para las distribuciones $D_j(i)$

$$1 = \sum_{i=1}^n D_{t+1}(i) = \sum_{i=1}^n \frac{\exp\left(\sum_{j=1}^t -\alpha_j y_i h_j(x_i)\right)}{n \prod_{j=1}^t Z_j} \tag{23}$$

$$e(f) \leq \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \exp(-y_i f_t(x_i)) = \prod_{j=1}^t Z_j \tag{24}$$

Los valores de normalización pueden ser expresados en términos de la definición de los pesos (Eq. 19) y los coeficientes α_t (Eq. 16):

$$\begin{aligned} D_{t+1}(i) &= \frac{D_t(i) \exp(-\alpha_t y_i h_t(x_i))}{Z_t} \\ &= \frac{D_t(i)}{Z_t} \left(\frac{1 - e_t}{e_t} \right)^{-\frac{y_i h_t(x_i)}{2}} \end{aligned} \quad (25)$$

Así, los pesos, para los casos de clasificación positiva y negativa se representan recursivamente en términos de los valores de normalización y los errores pesados

$$D_{t+1}(i) = \begin{cases} \frac{D_t(i)}{Z_t} \sqrt{\left(\frac{1 - e_t}{e_t} \right)} & : y_i h_t(x_i) < 0 \\ \frac{D_t(i)}{Z_t} \sqrt{\left(\frac{e_t}{1 - e_t} \right)} & : y_i h_t(x_i) \geq 0 \end{cases} \quad (26)$$

Recordando la definición del error pesado (Eq. 14) y el resultado anterior (Eq. 24) expresamos el valor de normalización para la distribución de pesos en términos del error pesado

$$1 = \sum_{i: y_i \neq h_t(x_i)} D_t(i) + \sum_{i: y_i = h_t(x_i)} D_t(i) = e_t + (1 - e_t) \quad (27)$$

$$e_{t+1} = \sum_{i: y_i \neq h_t(x_i)} D_{t+1}(i) \quad (28)$$

$$e_{t+1} = \frac{1}{Z_t} \sum_{i: y_i \neq h_t(x_i)} D_t(i) \sqrt{\left(\frac{1 - e_t}{e_t} \right)} \quad (29)$$

$$Z_t = \sum_{i: y_i \neq h_t(x_i)} D_{t+1}(i) + \sum_{i: y_i = h_t(x_i)} D_{t+1}(i) \quad (30)$$

$$Z_t = e_t \sqrt{\left(\frac{1 - e_t}{e_t} \right)} + (1 - e_t) \sqrt{\left(\frac{e_t}{1 - e_t} \right)} \quad (31)$$

$$Z_t = 2\sqrt{e_t(1 - e_t)} \quad (32)$$

Empleando la anterior (Eq. 32), al resultado para la cota del error del clasificador fuerte (Eq 24), obtenemos

$$e(f) \leq \prod_{j=1}^t 2\sqrt{e_j(1 - e_j)} \quad (33)$$

Esta desigualdad implica una reducción exponencial del error respecto al número de iteraciones aplicada de *Boosting*, siempre y cuando exista una cota superior sobre el error pesado tal que

$$\forall t : e_t < \frac{1}{2} \quad (34)$$

Ahora, supongamos que dicha garantía existe (e) —para alguna clase de clasificadores débiles— dada la existencia de una constante γ tal que

$$\forall j : e_j = e \leq \frac{1}{2} - \gamma, \gamma > 0 \quad (35)$$

Que lleva a coeficientes α constantes para todas las iteraciones de *Boosting*

$$\alpha = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + 2\gamma}{1 - 2\gamma} \right) \quad (36)$$

Empleando la garantía sobre el error pesado (Eq. 35) sobre el resultado para la cota de error del clasificador fuerte (Eq. 32), manipulando y aplicando la cota exponencial $(1 - x) < e^{-x}$, obtenemos

$$e(f_T) \leq \prod_{j=1}^T 2\sqrt{(1/2 - \gamma)(1/2 + \gamma)} \quad (37)$$

$$e(f_T) \leq \prod_{j=1}^T \sqrt{1 - 4\gamma^2} \quad (38)$$

$$e(f_T) \leq (1 - 4\gamma^2)^{T/2} \leq e^{-2\gamma^2 T} \quad (39)$$

Es de notar que esta cota para el error del clasificador es independiente del número de instancias de entrenamiento, el impacto de la clase de hipótesis débil empleada y el número de instancias está contenido implícitamente en γ . Partiendo del hecho que el clasificador fuerte generado por *Adaboost* es consistente si su error es inferior al ocasionado por un único error de clasificación en $n = |S|$ datos. Empleando la cota para el clasificador fuerte (Eq. 39)

$$e(f) < \frac{1}{n} \leq \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \exp(-y_j f_t(x_i)) \leq e^{-2\gamma^2 T} \quad (40)$$

Tenemos que el número (estrictamente superior) de iteraciones requeridas para garantizar una hipótesis fuerte consistente sobre n datos es:

$$\frac{1}{n} < e^{-2\gamma^2 T} \Rightarrow \ln n < 2\gamma^2 T \Rightarrow T > \frac{\ln n}{2\gamma^2} \quad (41)$$

5.3. Márgenes y aprendizaje

Aunque *Adaboost* alcanza el error empírico de cero, el error sobre el conjunto de prueba puede seguir disminuyendo (Fig. 1). Lo anterior ocurre aunque la dimensión *VC* correspondiente al clasificador combinado siga incrementando.

Este fenómeno, denominado corrimiento del margen [2] (Fig. 2), se da por el incremento positivo de los márgenes $y_i f(x_i)$ en el clasificador fuerte. *Adaboost* tiene este comportamiento dado que los valores α_i son seleccionados buscando

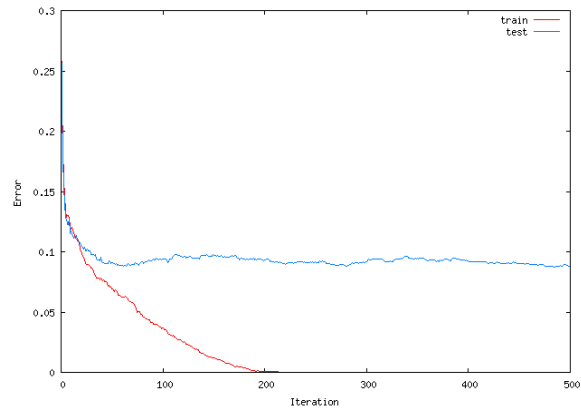


Figura 1. Error empírico y de prueba sobre 500 iteraciones de *Adaboost*. Es de notar que luego de que el error de entrenamiento alcanza un valor de 0, la hipótesis combinada tiende a mejorar sobre el error de prueba. Notar adicionalmente, que en el mínimo observable en la iteración 70, la dimensión VC de la hipótesis combinada es cercana a la dimensión VC de la clase con la cual se originaron los datos de entrenamiento y prueba.

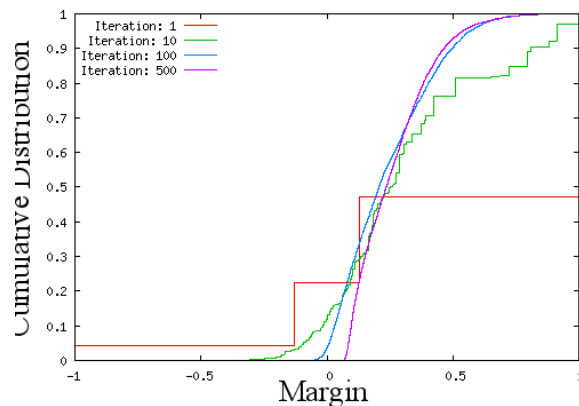


Figura 2. Distribución acumulada de márgenes para las iteraciones 1, 10, 100 y 500 de *Adaboost*. Se puede observar cómo la distribución de márgenes es empujada a la izquierda, así como la convergencia de la distribución.

minimizar la cota de error exponencial, incrementando a su vez el margen (Eq. 17).

Por último, es de resaltar que el concepto de margen es central en otros métodos de aprendizaje como en redes neuronales, árboles de decisión y en las

máquinas de vectores de soporte SVM [32], siendo de importancia central en su teoría.

6. Conclusiones

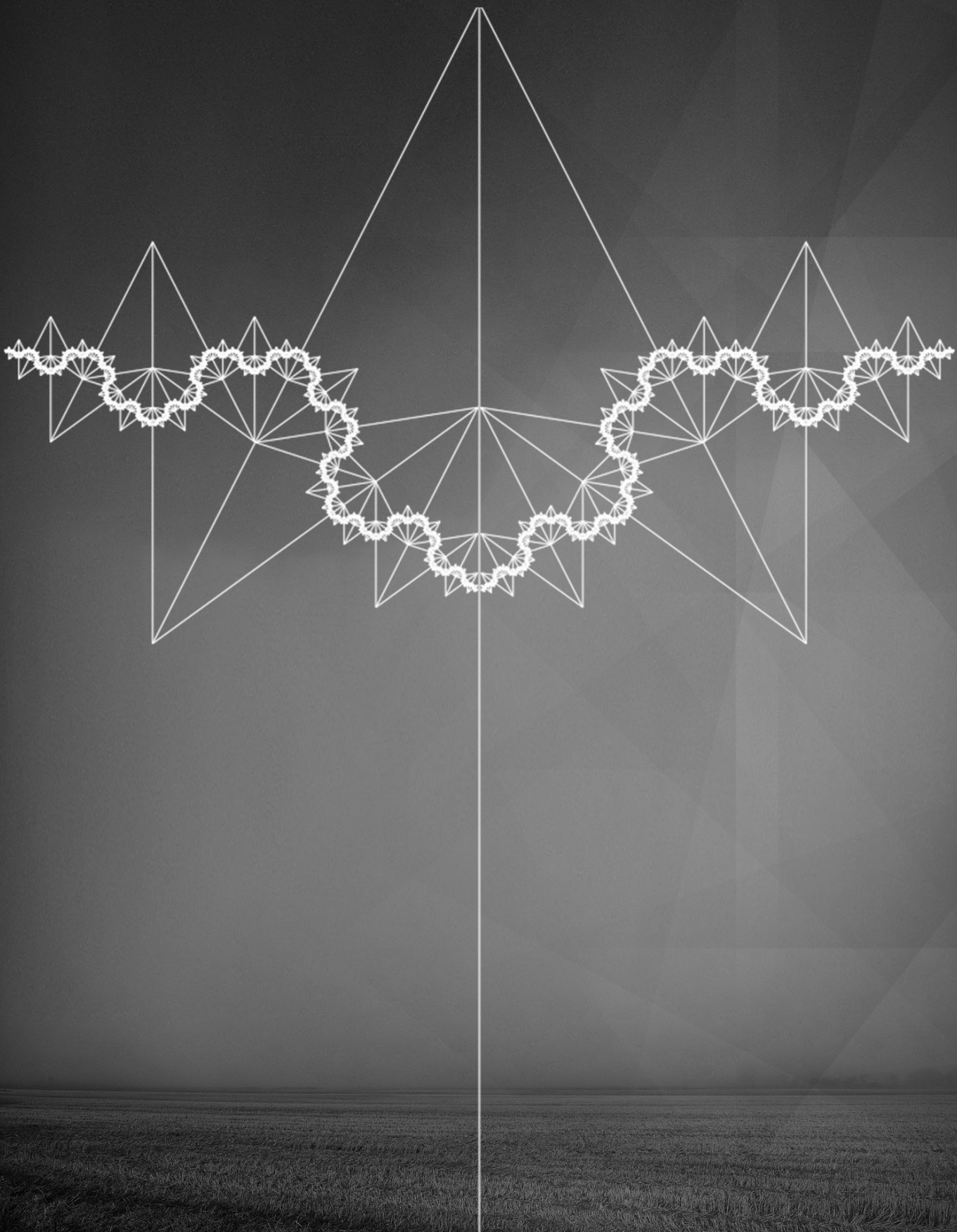
Se presentó la idea de *Boosting* bajo el marco del modelo de aprendizaje PAC, derivado de la equivalencia entre el aprendizaje PAC débil y fuerte, y su relación con la dimensión VC , como medida para la complejidad de clases de hipótesis infinitas, mostrando cómo en clases de hipótesis con dimensión VC finita, el número de instancias necesarias para obtener una hipótesis con precisión y confianza arbitraria está acotada por una función polinómica.

Así mismo, se exploró el método de *Boosting* Adaptativos *Adaboost*, presentando en forma detallada, un importante resultado sobre la convergencia del error de prueba en *Adaboost*, e ilustrando cómo la maximización local del margen, permite a *Adaboost* obtener resultados superiores a los esperados, bajo el análisis de la complejidad VC del clasificador fuerte combinado y el fenómeno del corrimiento de márgenes.

Referencias

1. Schapire, R.E.: The strength of weak learnability. *Machine learning*. 5, 197–227 (1990).
2. Schapire, R.E., Freund, Y., Bartlett, P., Lee, W.S.: Boosting the margin: A new explanation for the effectiveness of voting methods. *The annals of statistics*. 26, 1651–1686 (1998).
3. Maclin, R., Opitz, D.: Popular ensemble methods: An empirical study, (2011). Recuperado de: <http://arxiv.org/pdf/1106.0257>.
4. Rudin, C., Daubechies, I., Schapire, R.E.: On the dynamics of boosting. *NIPS Proceedings*. (2003).
5. Schapire, R.E.: The boosting approach to machine learning: An overview. *Lecture Notes in Statistics*. Springer Verlag. 149–172 (2003).
6. Freund, Y., Schapire, R., Abe, N.: A short introduction to boosting. *Journal-Japanese Society For Artificial Intelligence*. 14, 1612 (1999).
7. Sebastiani, F.: Machine learning in automated text categorization. *ACM computing surveys (CSUR)*. 34, 1–47 (2002).
8. Long, P.M., Servedio, R.A., Anderson, R.N., Boulanger, A.: Systems and methods for martingale boosting in machine learning. *Google Patents* (2011).
9. Godec, M., Grabner, H., Leistner, C., Bischof, H.: Speeding Up Semi-Supervised On-line Boosting for Tracking. (2010).
10. Chen, K., Wang, S.: Semi-supervised learning via regularized boosting working on multiple semi-supervised assumptions. *Pattern Analysis and Machine Intelligence, IEEE Transactions on*. 33, 129–143 (2011).
11. Schapire, R.E., Freund, Y.: *Boosting: Foundations and Algorithms*. (2012).
12. Valiant, L.G.: A theory of the learnable. *Communications of the ACM*. 27, 1134–1142 (1984).
13. Pitt, L., Valiant, L.G.: Computational limitations on learning from examples. *Journal of the ACM (JACM)*. 35, 965–984 (1988).

14. Kearns, M., Mansour, Y., Ng, A.Y., Ron, D.: An experimental and theoretical comparison of model selection methods. *Machine Learning*. 27, 7–50 (1997).
15. Haussler, D.: Probably Approximately Correct Learning. *Proceedings of the Eighth National Conference on Artificial Intelligence* (1990).
16. Vapnik, V., Chervonenkis, A.: Uniform convergence of frequencies of occurrence of events to their probabilities. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. págs. 915–918 (1968).
17. Blumer, A., Ehrenfeucht, A., Haussler, D., Warmuth, M.K.: Learnability and the Vapnik-Chervonenkis dimension. *Journal of the ACM (JACM)*. 36, 929–965 (1989).
18. Pestov, V.: PAC learnability versus VC dimension: a footnote to a basic result of statistical learning. *Neural Networks (IJCNN), The 2011 International Joint Conference on*. págs. 1141–1145 (2011).
19. Freund, Y., Schapire, R.: A decision-theoretic generalization of on-line learning and an application to boosting. *Computational learning theory*. págs. 23–37 (1995).
20. Rudin, C., Daubechies, I., Schapire, R.E.: The dynamics of AdaBoost: Cyclic behavior and convergence of margins. *The Journal of Machine Learning Research*. 5, 1557–1595 (2004).
21. Merler, S., Caprile, B., Furlanello, C.: Parallelizing AdaBoost by weights dynamics. *Computational statistics & data analysis*. 51, 2487–2498 (2007).
22. Schapire, R.E.: The convergence rate of adaboost. *The 23rd Conference on Learning Theory, open problem* (2010).
23. Blanchard, G., Lugosi, G., Vayatis, N., others: On the rate of convergence of regularized boosting classifiers. *The Journal of Machine Learning Research*. 4, 861–894 (2003).
24. Reyzin, L., Schapire, R.E.: How boosting the margin can also boost classifier complexity. *Proceedings of the 23rd international conference on Machine learning*. págs. 753–760 (2006).
25. Rosset, S., Zhu, J., Hastie, T.: Boosting as a regularized path to a maximum margin classifier. *The Journal of Machine Learning Research*. 5, 941–973 (2004).
26. Rudin, C., Cortes, C., Mohri, M., Schapire, R.: Margin-based ranking meets boosting in the middle. *Learning Theory*. 63–78 (2005).
27. Koltchinskii, V., Panchenko, D.: Empirical Margin Distributions and Bounding the Generalization Error of Combined Classifiers. *Annals of Statistics*. 1–50 (2002).
28. Barak, O., Rigotti, M.: A simple derivation of a bound on the perceptron margin using singular value decomposition. *Neural computation*. 23, 1935–1943 (2011).
29. Shen, C., Li, H.: Boosting through optimization of margin distributions. *Neural Networks, IEEE Transactions on*. 21, 659–666 (2010).
30. Agapitos, A., O’Neill, M., Brabazon, A., Theodoridis, T.: Maximum margin decision surfaces for increased generalisation in evolutionary decision tree learning. *Genetic Programming*. 61–72 (2011).
31. Freund, Y., Mason, L.: The alternating decision tree learning algorithm. *MACHINE LEARNING - INTERNATIONAL WORKSHOP THEN CONFERENCE*. págs. 124–133 (1999).
32. Burges, C.J.C.: A tutorial on support vector machines for pattern recognition. *Data mining and knowledge discovery*. 2, 121–167 (1998).
33. Smola, A.J., Schölkopf, B.: *Learning with kernels*. MIT Press (1998).



Efecto de la temperatura en la estructura y morfología de recubrimientos de (Ti,Al)N

Mónica Emperatriz Bernal Salamanca*, Vicente Javier Benavides Palacios**, Yulieth Cristina Arango***

Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Manizales - Colombia

FECHA DE ENTREGA: 5 DE MARZO DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: 9 DE OCTUBRE DE 2012

Resumen Películas del (Ti,Al)N fueron crecidas sobre un sustrato de acero inoxidable por la técnica PAPVD por arco pulsado controlado usando un blanco de TiAl (50/50 % atómico) con atmósfera Ar + N₂. Se crecieron a diferentes temperaturas del sustrato, a temperatura ambiente, 50 °C y 100 °C. Los recubrimientos fueron caracterizados estructuralmente con difracción de rayos X (XRD), con el fin de determinar las microtensiones, el tamaño del cristalito y el parámetro de red; en función de la temperatura del sustrato se utilizó el método Rietveld con funciones de ajuste PVII y SPV. La caracterización morfológica se realizó con la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM), obteniendo resultados de rugosidad y tamaño de grano. Los resultados muestran que la orientación (200) es el plano de mayor intensidad que se mantiene para las diferentes temperaturas. La rugosidad de la película decrece a medida que la temperatura del sustrato aumenta.

Abstract (Ti,Al)N films were grown on a substrate of stainless steel by means PAPVD by controlled pulsed cathodic arc technique using a target of TiAl (50/50 % atomic) in an Ar + N₂ atmosphere. The coatings were deposited at different temperatures of the substrate, room temperature, 50 °C and 100 °C. The films were characterized structurally by means X-ray diffraction (XRD). With the purpose of determining microstrain, crystallite size and lattice parameter in function of the substrate temperature was used Rietveld method with PVII and SPV fitting functions. The morphology study was made by means of atomic force microscopy (AFM), obtaining results about roughness and grain size. The results show that (200) orientation has more intensity than other planes and it keeps for different temperatures. The roughness diminishes with the increment of the substrate temperature.

Palabras Clave: (Ti,Al)N, análisis estructural, morfología de la superficie.

Keywords: (Ti,Al)N, structural analysis, surface morphology.

* mebernals@unal.edu.co

** vbenavidez@gmasltda.com

*** ycarango@unalmz1.edu.co

1. Introducción

Las películas delgadas de (Ti,Al)N crecidas por deposición física, en fase vapor (PVD), se han incrementado rápidamente sus aplicaciones industriales por sus grandes propiedades mecánicas y tribológicas y alta resistencia a la temperatura de oxidación [1]. Tales recubrimientos han sido crecidos por diferentes técnicas de PVD, como *sputtering* por magnetrón y evaporación por arco catódico [2]. La incorporación de aluminio en la estructura cúbica fcc de TiN lleva a mejorar la estabilidad térmica del recubrimiento. Esta sustitución no cambia el ordenamiento de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras, pero suministra una solución sólida fuerte que resulta en una alta dureza asociada a un incremento en la resistencia al desgaste. Las sustituciones atómicas en la que los átomos de titanio son parcialmente sustituidos por los átomos de aluminio pueden dar una alta estabilidad química y mejorar la resistencia a la oxidación (es decir, los átomos de aluminio son menores que los de titanio) [3]. En el presente trabajo, se crecieron películas (Ti,Al)N con la técnica PAPVD por arco catódico, para analizar el efecto de la temperatura del sustrato en la micro-estructura del recubrimiento.

2. Detalle experimental

Las películas delgadas de (Ti,Al)N fueron crecidas en sistema no comercial de arco pulsado controlado que utiliza tecnología IGBT [4]. Los recubrimientos fueron depositados sobre un sustrato de acero inoxidable a una presión de trabajo constante de 3.5 mbar (Ar + N₂, 10% + 90%), un potencial de 270 V y una distancia entre ánodo y cátodo de 5 mm. El blanco utilizado es de TiAl con composición atómica de 50/50%. Las películas se crecieron a tres temperaturas del sustrato diferente: temperatura ambiente 20 °C, 50 °C y 100 °C. El análisis estructural se realizó con un XRD Bruker AXS modelo D8 Advance, geometría theta/theta, radiación CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $V = 40 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$) en el modo de incidencia rasante. La morfología superficial se realizó con un microscopio de barrido por sonda (SPM) de Park Scientific Instruments, modelo AutoProbe CP ,en el modo de microscopía de fuerza atómica (AFM).

3. Resultados y discusión

Las películas de (Ti,Al)N crecieron con una estructura cristalina cúbica FCC con grupo espacial fm-3m (figura 1). Esta estructura cristalina es similar a la estructura del compuesto TiN pero con sustituciones de átomos de titanio por átomos de aluminio, ocasionando un incremento en la posición 2 theta de los picos con respecto a TiN. Este corrimiento se debe al incremento de la fase AlN en la red [5]. (Ti,Al)N se puede cristalizar en una estructura hexagonal dependiendo de la concentración de aluminio en la red, cuando la concentración de aluminio esta por debajo de $x = 0.4$ en Ti_{1-x}Al_xN se forman fases hexagonales como Ti₃Al₂N₂ y Ti₂AlN. Estas estructuras no se evidenciaron en los difractogramas

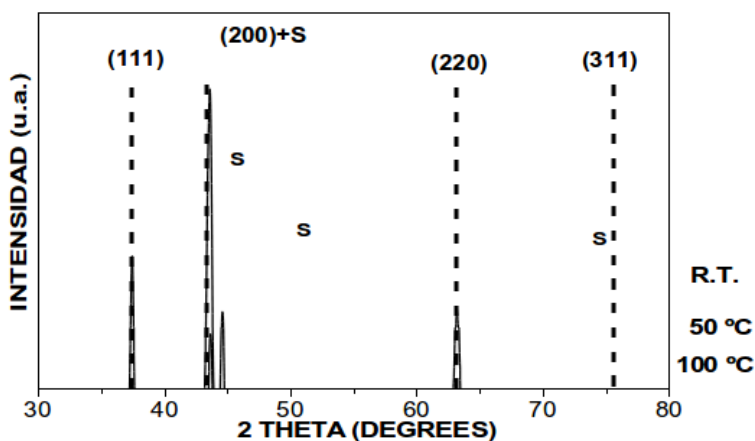


Figura 1. Patrones XRD de (Ti,Al)N variando la temperatura del sustrato.

porque las películas crecidas presentan una concentración de aluminio por encima de $x = 0.4$ [6]. La elevada concentración de aluminio en las películas puede ser explicada desde el punto de vista de la descarga por arco. El aluminio es un material con bajo punto de fusión y buena conductividad eléctrica por lo tanto, los *spots* catódicos fundirán con mayor facilidad el aluminio ocasionando una emisión explosiva con grandes concentraciones de especies iónicas de aluminio [7]. Los refinamientos de los difractogramas fueron hechos mediante el uso del método Rietveld, con el objetivo de obtener el FWHM de los picos, observando que el pico (200) de (Ti,Al)N se superpone con el pico (110) de hierro que pertenece al sustrato. Para tal fin, se utilizaron dos funciones de refinamiento PVII (Pearson 7) y SPV (*Split Pseudo Voigt*). En los refinamientos se consideró el factor de polarización de Lorentz (26.37) para el monocromador de grafito en el plano secundario y un ensanchamiento instrumental de 0.003514° [8]. El tamaño del cristalito (D) y la microdeformación (ϵ) fueron determinados utilizando estas dos funciones (Cuadro 1). A 50°C , se observa una reducción del tamaño de cristalito, cuando hay incrementos de temperatura se ha podido explicar como procesos de difusión que interrumpen el crecimiento de los granos; en (Ti,Al)N difusión de AlN y Al_2O_3 puede aparecer. El óxido de aluminio siempre está presente en la película y es una de las causas de la elevada resistencia de (Ti,Al)N a la oxidación [9].

El cuadro 1 no muestra cambios considerables en el parámetro de red como función de la temperatura. Los incrementos en la microdeformación de las películas se pueden asociar a dislocaciones en la red y fronteras de grano a bajos ángulos principalmente [10]. Con las dos funciones de ajuste se obtuvieron valores muy

Temperatura (°C)	R.T.		50 °C		100 °C	
	PVII	SPV	PVII	SPV	PVII	SPV
Parámetro de red (Å)	4.169	—	4.168	—	4.167	—
D (nm)	64.4	66.5	43.3	41	76.5	76.6
ε (adim) $\times 10^{-3}$	285	279	296	292	335	343
D (nm) promedio	65.45 \pm 1.05		42,15 \pm 1.15		76.55 \pm 0.05	
ε (adim) $\times 10^{-3}$ promedio	282 \pm 3		294 \pm 2		339 \pm 4	

Cuadro 1. Cálculo de Parámetros Estructurales, utilizando dos funciones de ajuste.

aproximados de **D** y ε con los cuales se encontró una posibilidad para evaluar con una mejor precisión estos parámetros.

Morfológicamente las muestras de (Ti,Al)N se estudiaron con SPM, en el modo de microscopia de fuerza atómica en contacto (AFM-C). La figura 2 muestra imágenes AFM en un área de barrido de $5 \mu\text{m}^2$ a temperaturas de (a) ambiente, (b) 50 °C y (c) 100 °C.

Al utilizar esta técnica se observa cómo la temperatura del sustrato afecta la morfología de la película; pues para esta película depositada a temperatura ambiente (20 °C), la superficie es muy irregular mientras que la superficie de la película depositada a una temperatura de 100 °C, su detalle morfológico es mucho más suave. Esto demuestra que la temperatura favorece la coalescencia del material depositado.

En la Figura 2a, se observa una superficie demasiado irregular, donde muestra un proceso continuado de nucleación de granos, debido a la baja movilidad de los adatomos. Las Figuras 2b y 2c, muestran una superficie más suave debido a una mayor movilidad de los adatomos que favorecen la coalescencia. Este comportamiento se puede apreciar mucho mejor en la Figura 3 (parte inferior), el cual muestra la dependencia de la rugosidad raíz cuadrática media (Rms) con la temperatura del sustrato. La rugosidad Rms disminuye con la temperatura del sustrato. Un incremento en la temperatura de deposición lleva a un perfeccionamiento de la movilidad superficial de los adatomos, así como a la difusión atómica.

El tamaño del grano se mantiene relativamente constante, entre 254 ± 42 y 270 ± 38 nm, a pesar del cambio de temperatura en el sustrato, esto sugiere que dicho intervalo de temperatura no es suficiente para que este parámetro contribuya en el crecimiento de los granos del recubrimiento, tal como lo reportan varios autores que han escrito acerca de películas de TiN [10].

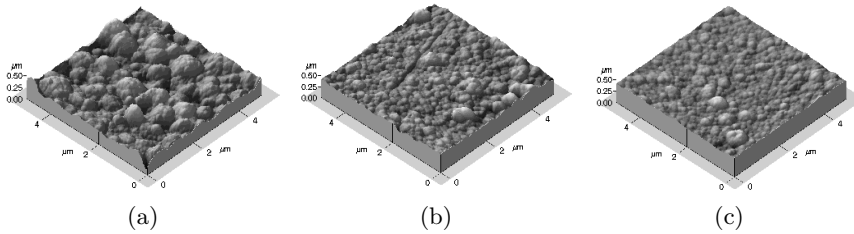


Figura 2. Imagen AFM de $5 \mu\text{m}^2$ de (Ti,Al)N a (a) R.T., (b) $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y (c) $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

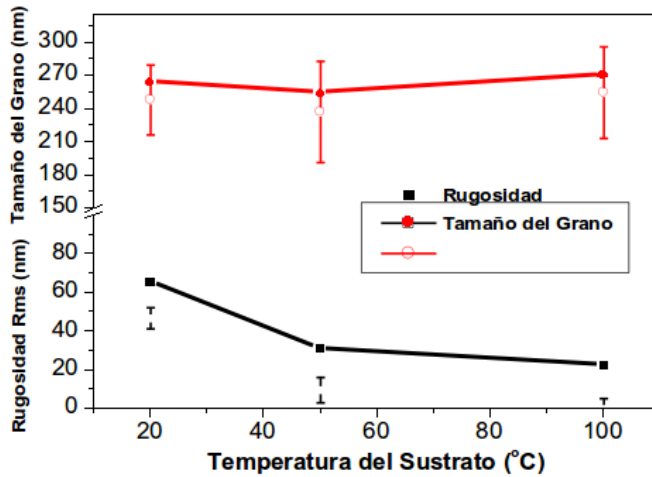


Figura 3. Evolución del tamaño del grano (curva superior) y rugosidad Rms en función de la temperatura.

4. Conclusiones

Las películas de (Ti,Al)N presentaron un incremento en la microdeformación con el aumento de la temperatura del sustrato, mientras que el tamaño del cristalito no presenta una tendencia. Estos dos parámetros fueron evaluados con dos funciones de ajuste, usando el método Rietveld. La temperatura del sustrato favorece la disminución de la rugosidad de la película, y frente al tamaño del grano su valor es constante.

Referencias

1. Paldey, S., Deevi, S.C.: Mater. Sci. Eng., A 342, 58. (2003)
2. Weber, F., Fontaine, F., Scheib, M., Bock, W.: Surf. Coat. Technol. 177–178, 227. (2004)

3. Prengel, H.G., Santhanam, A.T., Penich, R.M., Jindal, P.C., Wendt, K.H.: Surf. Coat. Technol. 94–95, 597. (1997)
4. Jiménez, H., Devia, D.M., Benavides, V., Devia, A., Arango Y.C., Velez, J.M.: Materials Characterization, In Press, Accepted Manuscript, Available online 4 September 2007. (2007)
5. Wahlström, U., Hultman, L., Sundgren, J-E., Adibi, F.: Thin Solid Films 235, 62. (1993)
6. Hultman, L.: Vacuum. 57, 1. (2000)
7. Martin, P.J., McKenzie, D.R.: Handbook Vacuum Arc Science and Technol. edit. by R. Boxman. (1995)
8. Manual de Usuario. Diffrac Plus, Bruker-AXS Topas 3 (2005).
9. McIntyre, D., Greene, J., Hakansson, G., Sundgren, J-E., Münz, W.: J. Appl Phys 67, 1542. (1990)
10. Cheng, Y.H., Tay, B.K., Lau, S.P.: J. Vac. Sci. Technol. A 20(4) Jul/Aug 2002 pag. 1270. (2002)



Uso de pruebas académicas individualizadas en el Politécnico Grancolombiano

Jaime Posada*

Institución Universitaria Politécnico Grancolombiano. Bogotá - Colombia

FECHA DE ENTREGA: 23 DE JUNIO DE 2010
FECHA DE APROBACIÓN: 29 DE ABRIL DE 2013

Resumen La asignación de pruebas académicas personalizadas, aparte de contribuir a la erradicación del fraude y el plagio, hacen posible una mejora del clima en el aula de clase. En este artículo se hace una revisión de algunas herramientas destinadas a generar múltiples cuestionarios, se describe el uso de la herramientas MUCH, y se explica en detalle el funcionamiento del aplicativo Polirand v0.14 elaborado con el fin de mejorar algunas de las limitaciones presentes en las otras soluciones exploradas.

Abstract The assignment of personalized academic tests, aside from contributing to the eradication of fraud and plagiarism, make possible a better classroom climate. In this article we review some tools used to generate multiple questionnaires, we describe the tool MUCH, and explain in detail the operation of the software Polirand v0.14 developed to improve some of the limitations found in the other explored solutions.

Palabras Clave: integridad académica, cuestionarios de selección múltiple, *software* para la educación.

Keywords: academic integrity, multiple-choice questionnaires, software for education.

* El proyecto de investigación del cual es producto este documento, ha sido financiado por la Fundación Politécnico Grancolombiano, mediante el contrato de investigación No: 2010-DI-FICB-AMA-TC-23, aprobado el 14 de diciembre de 2009. japosada@poli.edu.co

1. Introducción

La evaluación de los estudiantes puede ser una tarea difícil, especialmente para cursos con gran población. Las preguntas abiertas son quizá las más sencillas de crear, pero la calificación de ellas es tediosa, lenta y muchas veces una evaluación consistente de los estudiantes no se obtiene. De otro lado, este tipo de preguntas invitan al fraude por parte de los estudiantes, y por tanto se requiere de acciones por parte del docente que ayuden a combatirlo.

El enfoque tradicional de combatir el fraude en pruebas académicas mediante el uso de buscadores de patrones ha generado algunas herramientas cuyo funcionamiento se encuentran en [1], [5] y [6]. Dichas herramientas, bastante sofisticadas desde el punto de vista de las ciencias de la computación, son efectivas para combatir el fraude en cursos de programación donde habitualmente los códigos fuente son plagiados de internet o son circulados entre los estudiantes con pequeños cambios que intentan alterar, al menos superficialmente, la esencia del programa. Este enfoque, algo punitivo, distrae la labor docente y en su lugar, sería conveniente eliminar el fraude para no tener que combatirlo. Por lo anterior, la estrategia ideal resulta ser la asignación de pruebas individuales.

Un estudio realizado [8] ha encontrado que la asignación de pruebas individuales es muy benéfica, ya que en el caso de tareas, los estudiantes se ven obligados a discutir y entender los conceptos antes de escribir sus propias soluciones. Aunque dicho estudio contempla la enseñanza en el área de química, los beneficios no deberían diferir en otras áreas del conocimiento. La herramienta CAPA desarrollada por los autores permite generar diversos cuestionarios en forma electrónica y escrita para ser distribuidos entre los estudiantes. De forma similar al anterior estudio, en [2] se presenta el desarrollado del paquete SAIL con iguales objetivos, pero orientado a las ciencias de la computación. Entre otras herramientas similares se encuentran GTEX, GRTEX, los paquetes EXAMS, `random.tex` y la aplicación MUCH, que se describen en [3], [9], [10], [4] y [7] respectivamente.

Las anteriores herramientas, aunque bastante funcionales, tienen limitaciones en cuanto a:

1. *Sistema operativo.* CAPA, GRTEX funcionan únicamente en sistemas Unix.
2. *Disponibilidad.* CAPA, GRTEX, GTEX, SAIL no disponen de código fuente o ejecutables que permitan usarlos.
3. *Usabilidad.* RAND, GRTEX, GTEX poseen una sintaxis difícil de manejar para el usuario común.
4. *Integración.* Aunque todas las herramientas requieren del uso de \LaTeX por su tipografía profesional, GTEX requiere adicionalmente del sistema GAP para álgebra discreta computacional, mientras que EXAMS requiere el uso del paquete estadístico R.
5. *Interfaz.* Ninguna de las anteriores herramientas permite un diálogo amigable y efectivo con el usuario.

En cuanto a funcionalidad global, solamente la aplicación MUCH ha logrado resultados medianamente satisfactorios en cuanto a la generación de cuestionarios

se refiere. Por lo anterior, y con el fin de mejorar algunas de las limitaciones anteriormente expuestas, se contempló escribir la herramienta Polirand v0.14 para generar pruebas académicas en forma aleatoria, con el fin de combatir el fraude. Hace uso de la tipografía profesional de \LaTeX y la facilidad y conveniencia del lenguaje Python para su funcionamiento.

En la sección 2 se presenta el funcionamiento de la herramienta MUCH, dado que esta sirvió de inspiración para la creación de Polirand v0.14. Posteriormente, en la sección 3, se muestra la forma de trabajar con Polirand v0.14 y se concluye con un análisis estadístico del impacto de este nuevo enfoque de múltiples cuestionarios frente a cursos tradicionales que hacen uso de un único temario en las pruebas académicas.

2. Uso de MUCH

MUCH es un programa usado para generar distintos cuestionarios de selección múltiple. Fue desarrollado por el profesor Mihalis Kolountzakis y se puede descargar en <http://fourier.math.uoc.gr/~mk/much/>.

Cada pregunta debe escribirse en un archivo plano de texto. La primera línea corresponde al enunciado de la pregunta, mientras que las siguientes corresponden a las posibles respuestas del problema. La respuesta correcta debe ser la primera de ellas. Las líneas se separan con puntos y el archivo se finaliza también con un punto. El número máximo de respuestas es seis y no deben existir líneas en blanco o líneas que ocupen múltiples renglones. Se obtiene entonces el siguiente ejemplo de una pregunta válida:

La derivada de $f(x)=x^2$ es:

```
.
$f'(x)=2x$
.
$f'(x)=2$
.
$f'(x)=x$
.
$f'(x)=0$
.
```

Una vez se tengan todas las preguntas, los archivos se deben nombrar de forma tal que preguntas relacionadas compartan un prefijo común. Para ilustrar lo anterior, si se tienen cuatro preguntas acerca de la regla de la cadena, los archivos resultantes pueden ser `cad_1.txt`, `cad_2.txt`, `cad_3.txt` y `cad_4.txt`. De forma similar, tres preguntas acerca de derivación implícita se pueden nombrar así: `imp_1.txt`, `imp_2.txt` e `imp_3.txt`.

La estructura del parcial se construye al editar el archivo plano de texto `test-description.tex`. Aunque tiene extensión `.tex`, no es un archivo válido de \LaTeX . Lo importante es la modificación de las siguientes líneas de la siguiente manera:

```

seed 3701;
...
serial 100;
...
use 2 from "c2_lhospitalp2_*";
use 1 from "c2_maxminp2_*";
...
create 50;

```

La primera línea inicializa el generador de números aleatorios. Aunque se puede usar cualquier número natural, se recomienda en caso de alterarlo, mantener en un lugar seguro el número usado. La segunda línea indica el primer número de serie a ser usado, esto con el fin de identificar los distintos parciales. Es posible usar otro natural. Las siguientes líneas constituyen la estructura del parcial en sí. Cada parcial tendrá dos preguntas de aquellas que comienzan con el prefijo `c2_lhospitalp2_` y una pregunta de aquellas que comienzan con el prefijo `c2_maxminp2_`. La última línea indica el total de parciales a generar. En este caso se tendrían 50 parciales numerados desde el 100 hasta el 149. Cada parcial consta de tres preguntas.

Después de ejecutar MUCH, se obtiene el archivo `mc-output.tex` que contiene los múltiples cuestionarios a ser procesados por \LaTeX . También se obtiene el importante archivo de respuestas correctas `correct-answers.txt`. Un ejemplo de los contenidos del archivo de respuestas es el siguiente:

serial number	correct answers	penalties for wrong answers
100	DEAA	0.250 0.250 0.250 0.250
101	AABA	0.250 0.250 0.250 0.250
102	EAEC	0.250 0.250 0.250 0.250
103	DECA	0.250 0.250 0.250 0.250
104	BBDD	0.250 0.250 0.250 0.250
105	CBBB	0.250 0.250 0.250 0.250

El anterior archivo plano de texto se puede importar fácilmente a una hoja de cálculo para facilitar el proceso de calificación de los parciales.

Aunque todo el proceso anterior representa un gran trabajo, los resultados que se obtienen son muy satisfactorios. Nada mejor que ver a los estudiantes trabajando en un ambiente que minimiza el fraude. Por otro lado, la calificación de los cuestionarios es rápida, y los resultados globales en los cursos no difieren en gran medida de cursos que usan un enfoque tradicional. Sobre lo anterior, en la sección 4 se exponen pruebas estadísticas que dan soporte a lo mismo.

3. Uso de Polirand v0.14

Al presentarse algunas limitaciones (sección 1) con otras herramientas para generación de múltiples cuestionarios, se abordó el reto de crear una herramienta que tratara de mejorar algunos de los anteriores aspectos.

Polirand v0.14 se encuentra programado en Python, así que es sencillo generar versiones nativas para cada uno de los sistemas operativos más populares. El código fuente se encuentra liberado bajo licencia GPLv3, para que el aplicativo se pueda ofrecer a un gran número de usuarios. De otro lado, la única dependencia de Polirand v0.14 con otro *software*, es una instalación de L^AT_EX, lo anterior debido a su tipografía superior, y por último, el banco de problemas se encuentra unificado en un único archivo. Este banco de problemas es justamente lo que se requiere para comenzar a usar Polirand v0.14 como se expone a continuación.

3.1. Banco de problemas

Para que Polirand v0.14 pueda generar múltiples cuestionarios, primero se debe contar con un banco de problemas. Para tal fin, se debe iniciar con un archivo `.tex` con la siguiente estructura:

```

\documentclass[10pt]{article}
\usepackage[utf8]{inputenc}
\usepackage{amsmath,amssymb,latexsym,amsthm}
\usepackage[spanish]{babel}
\usepackage{graphicx}
\usepackage[margin=0.5cm,includefoot]{geometry}
\setlength{\parindent}{0.0in}
\setlength{\parskip}{2pt}

\makeatletter
\newcounter{problemact}
\stepcounter{problemact}
\newenvironment{multiple}[2]%
{{\bf Problema SM \arabic{problemact}}: {\it Categor\'ia: (#1)},%
  {\it Dificultad: (#2)}\par}{\stepcounter{problemact}\par}%
\def\choice{\@ifstar\choiceok\choicestar}
\newenvironment{open}[2]%
{{\bf Problema AB \arabic{problemact}}: {\it Categor\'ia: (#1)},%
  {\it Dificultad: (#2)}\par}{\stepcounter{problemact}\par}%
\def\choiceok#1{\ifhmode\par\fi \textbf{Verdadera:}\,#1\par}
\def\choicestar#1{\ifhmode\par\fi \textbf{Falsa:}\,#1\par}
\makeatother

\begin{document}
.
.
\end{document}

```

A continuación, se pueden añadir problemas de enunciado abierto en el cuerpo del documento usando el entorno `open`:

```
\begin{open}{<Etiqueta>}{<Dificultad>}
<Enunciado>
\end{open}
```

donde <Etiqueta> representa el nombre de la categoría a la cual pertenece el problema, <Dificultad> es un entero que representa el grado de dificultad del problema, y <Enunciado> es la pregunta como tal. Aquí es importante señalar que <Etiqueta> debe ser una cadena alfanumérica que no debe contener caracteres reservados de L^AT_EX. Como ejemplo se tiene DERIVIMP, se puede usar para preguntas relacionadas con derivación implícita. También es importante mencionar que hay sensibilidad a mayúsculas y por tanto DERIVIMP no representa la misma etiqueta que derivimp. Como un ejemplo, completo se tiene el siguiente problema de razón de cambio y cómo luce después de compilado.

```
\begin{open}{RAZONCAM}{1}
Una cometa a $100$ metros del suelo se mueve horizontalmente
con una velocidad de $8$ m/s. Con qué velocidad cambia el
ángulo formado por la cuerda y la horizontal, cuando se
han soltado $200$ metros de cuerda?
\end{open}
```

Problema AB 1: *Categoría: (RAZONCAM), Dificultad: (1)*

Una cometa a 100 metros del suelo se mueve horizontalmente con una velocidad de 8 m/s. Con qué velocidad cambia el ángulo formado por la cuerda y la horizontal, cuando se han soltado 200 metros de cuerda?

También es posible añadir problemas de selección múltiple con el entorno multiple:

```
\begin{multiple}{<Etiqueta>}{<Dificultad>}
<Enunciado>
\choice*{<Verdadera>}
\choice{<Falsa 1>}
.
.
.
\choice{<Falsa n>}
\end{multiple}
```

<Etiqueta>, <Dificultad>, <Enunciado> representan la misma información que en el entorno open, <Verdadera> corresponde a la respuesta verdadera y <Falsa 1>, ... , <Falsa n> son los posibles distractores. Aunque se puede usar un número máximo de 25, en situaciones reales es aconsejable no usar más de cinco. También hacemos notar que el lugar donde aparece la respuesta verdadera no es relevante. El comando \choice*{...} puede ir al final de los distractores, en el medio o arriba de ellos. A continuación se tiene un ejemplo completo acerca de derivación y cómo luce después de compilado.

```

\begin{multiple}{ALGDERIV}{0}
La derivada de  $f(x)=x^3$  es:
\choice*{ $f(x)=3x^2$ }
\choice{ $f(x)=3x^3$ }
\choice{ $f(x)=x^2$ }
\choice{ $f(x)=3x^4$ }
\choice{ $f(x)=3x$ }
\end{multiple}

```

Problema SM 2: *Categoría: (ALGDERIV), Dificultad: (0)*

La derivada de $f(x) = x^3$ es:

Verdadera: $f(x) = 3x^2$

Falsa: $f(x) = 3x^3$

Falsa: $f(x) = x^2$

Falsa: $f(x) = 3x^4$

Falsa: $f(x) = 3x$

Cada vez que se añada un problema, se recomienda compilarlo para verificar que no contenga errores de ningún tipo. Estos pueden ser tipográficos, propios de \LaTeX o de naturaleza humana como por ejemplo errar la respuesta verdadera a un problema de selección múltiple, o inclusive que ninguna de las respuestas sea la verdadera. Se aconseja ser muy metódico en esta parte, pues el control de daños puede ser complicado en una situación real que involucre estudiantes. Después de lo anterior, se puede comenzar a usar Polirand v0.14 para generar múltiples cuestionarios.

3.2. Uso de la interfaz gráfica

La interfaz gráfica de Polirand v0.14, la cual se ilustra en la figura 1, posee el menú “Ayuda” donde se encuentran las opciones “Instrucciones” “Plantilla de entrada” y “Licencia”. En las anteriores opciones se puede acceder a instrucciones básicas de uso, una plantilla de entrada y un resumen de la licencia del programa. En menú “Archivo” se encuentran las opciones “Cargar archivo .tex de entrada” y “Salir”. Es precisamente en “Cargar archivo .tex de entrada” donde se procede a cargar la base de datos de problemas descrita anteriormente. Después de ejecutar dicha opción, y de seleccionar el archivo indicado, se debe seleccionar las categorías activas a usar en la creación de los cuestionarios. La anterior situación se ilustra en la figura 2. A continuación se debe seleccionar el número de problemas a usar por cada una de la categorías activas como se ilustra en la figura 3.

Después de completar los anteriores procedimientos, es necesario completar el formulario que se ilustra en la figura 1. Ya que la mayoría de campos del formulario se explican por sí mismos, a continuación se presentan unos comentarios sobre los campos particulares.

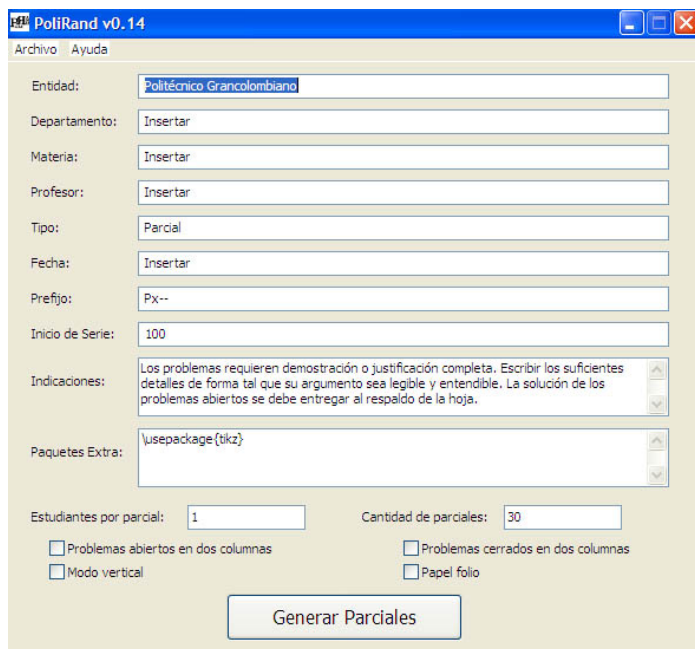


Figura 1. Interfaz de Polirand v0.14

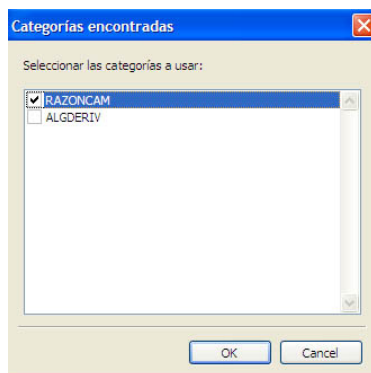


Figura 2. Selección de Categorías

Tipo. Parcial 1, Quiz 3, Taller 2, etc. Tipo de actividad a realizar.

Prefijo. Dado que cada parcial tendrá un identificador único con el fin de facilitar su calificación, el prefijo es el texto que todos comparten. Como ejemplo, un primer parcial de cálculo diferencial podría tener prefijo P1CD.

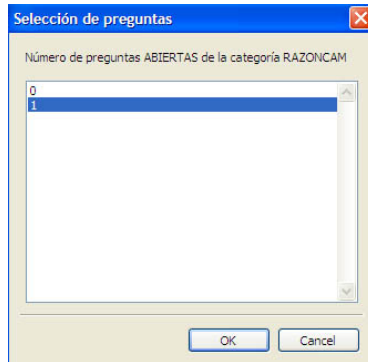


Figura 3. Número de Preguntas a Usar

Inicio de Serie. Número entero que representa el inicio de la parte variable del identificador. Si se usa el prefijo P1CD y como “Inicio de Serie” al entero 100, los parciales se identificarán como P1CD100, P1CD101, P1CD102, etc.

Indicaciones. Instrucciones y ayudas para el estudiante. Es posible escribir código de \LaTeX directamente. A continuación se tiene un ejemplo de una entrada en dicho campo y su resultado al compilarla.

Devolver esta hoja marcada con sus datos y las respuestas en tinta a los problemas de selección múltiple.

```

\centerline{\large Ayudas}
\begin{multicols}{2}
\begin{enumerate}
\item  $\frac{d}{dx} \tan x = \sec^2 x$ 
\item  $\frac{d}{dx} \sec x = \sec x \tan x$ 
\item  $\frac{d}{dx} \csc x = -\csc x \cot x$ 
\item  $\frac{d}{dx} \cot x = -\csc^2 x$ 
\end{enumerate}
\end{multicols}

```

Indicaciones: Devolver esta hoja marcada con sus datos y las respuestas en tinta a los problemas de selección múltiple.

Ayudas

- | | |
|--|--|
| <p>1. $\frac{d}{dx} \tan x = \sec^2 x$</p> <p>2. $\frac{d}{dx} \sec x = \sec x \tan x$</p> | <p>3. $\frac{d}{dx} \csc x = -\csc x \cot x$</p> <p>4. $\frac{d}{dx} \cot x = -\csc^2 x$</p> |
|--|--|
-

Paquetes Extra. En el archivo de salida de Polirand v0.14, se incluyen los siguientes paquetes (algunos con argumentos adicionales) de \LaTeX :

```
\usepackage[utf8]{inputenc}
\usepackage{amsmath,amssymb,latexsym,amsthm}
\usepackage[spanish]{babel}
\usepackage{calc}
\usepackage{graphicx}
\usepackage{multicol}
\usepackage{ifthen}
\usepackage[margin=0.5cm,includefoot]{geometry}
\usepackage{fancyhdr}
```

Es posible adicionar paquetes extras en esta entrada del formulario. Como ejemplo, muchas veces se requieren paquetes gráficos como *TikZ*.

Problemas abiertos en dos columnas. Seleccionar esta opción si se desea ahorrar espacio al diagramar en dos columnas los problemas abiertos.

Problemas abiertos en dos columnas. Similar a la anterior opción. Hace lo propio con los problemas de selección múltiple.

Modo vertical. Seleccionar esta opción si se desea que las posibles respuestas a los problemas de selección múltiple aparezcan hacia abajo. En términos de \LaTeX , las posibles respuestas se separan con el comando `\newline`. Es importante dejar en blanco si se desea que las posibles respuestas aparezcan hacia la derecha (separadas por el comando `\quad`).

Papel folio. Seleccionar esta opción si se desea papel folio de 8.5 in \times 13 in. Dejar en blanco si se desea papel carta de 8.5 in \times 11 in.

3.3. Generación de cuestionarios

Una vez diligenciado el formulario, se ejecuta el botón “Generar Parciales”, el cual pide confirmación al usuario para crear los parciales. Aunque Polirand v0.14 propone un nombre de archivo basado en la fecha y hora en la que se crearon los parciales, dicho nombre se puede cambiar en el diálogo de la figura 4.

Finalmente se debe compilar el archivo \LaTeX de salida. Las soluciones a los problemas de selección múltiple se encuentran en la primera hoja del archivo de salida compilado.

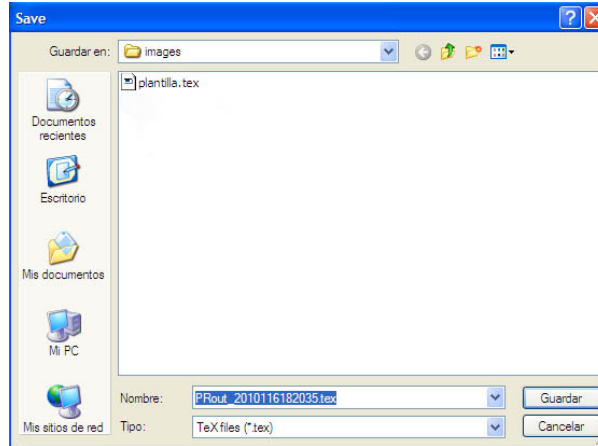


Figura 4. Guardar Archivo de Salida.

4. Análisis estadístico

Para analizar el impacto del uso de la metodología de cuestionarios individualizados, se realizaron pruebas de hipótesis sobre dos medias con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. La primera muestra corresponde a la nota de 57 parciales obtenidos con MUCH en el curso de Cálculo II en el primer corte académico del semestre 2010-I, mientras que la segunda muestra corresponde a la nota de 61 parciales con enfoque tradicional. Los anteriores parciales corresponden también al primer corte académico y el profesor orientador de la materia es el mismo. En el cuadro 1 se resume la información de dichas muestras.

	TAMAÑO	MEDIA	DESVIACIÓN
Parciales con MUCH	57	2.46	1.12
Parciales tradicionales	61	2.37	0.9

Cuadro 1. Información de las muestras. Primer corte.

Dado que $\alpha = 0.05$, se obtiene que $z_{\alpha/2} = 1.96$. La hipótesis nula H_0 y la hipótesis alternativa que se usarán corresponden a:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2$$

Al tener distintos tamaños las muestras y distintas varianzas, el estadístico de prueba que se usará corresponde a:

$$z = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - d_0}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}$$

donde $d_0 = \mu_1 - \mu_2$. En nuestro caso, $d_0 = 0$, $n_1 = 57$, $\bar{x}_1 = 2.46$, $\sigma_1 = 1.12$, $n_2 = 61$, $\bar{x}_2 = 2.37$ y $\sigma_2 = 0.9$. En este caso z está dado por:

$$z = \frac{(2.46 - 2.37)}{\sqrt{\frac{1.2544}{57} + \frac{0.81}{61}}} \approx 0.48$$

ya que $0.48 \leq 1.96$, se tiene que $-z_{\alpha/2} \leq z \leq z_{\alpha/2}$ y por tanto no hay evidencia para rechazar H_0 . Por tanto concluimos que la media tradicional es igual a la media al usar MUCH. De forma similar a la anterior prueba, en el cuadro 2 se detallan los resultados en el segundo corte académico del curso de Cálculo II.

	TAMAÑO	MEDIA	DESVIACIÓN
Parciales con MUCH	39	1.81	0.93
Parciales tradicionales	38	1.52	0.82

Cuadro 2. Información de las muestras. Segundo corte.

En este caso z está dado por

$$z = \frac{(1.81 - 1.52)}{\sqrt{\frac{0.8649}{39} + \frac{0.6724}{38}}} \approx 1.45$$

y dado que $1.45 \leq 1.96$, no hay evidencia para rechazar H_0 . Por tanto concluimos, de nuevo, que la media tradicional es igual a la media si se usa MUCH.

5. Conclusión

El uso de la herramienta Polirand v0.14 permite agilizar el proceso de generar múltiples cuestionarios para pruebas académicas. Permite también facilitar el proceso de calificación de los mismos, y más importante, permite minimizar el fraude sin generar gran impacto en el desempeño global del curso. El *software* se encuentra liberado bajo licencia GPLv3 y se disponen de versiones nativas para cada uno de los sistemas operativos más populares.

Referencias

1. Aiken, A.: A System for Detecting Software Plagiarism. <http://theory.stanford.edu/~aiken/moss/> (1994)
2. Bridgeman, S., Goodrich, M.T., Kobourov, S.G., Tamassia, R.: SAIL: A System for Generating, Archiving, and Retrieving Specialized Assignments in L^AT_EX, 31st ACM SIGCSE Technical Symposium on Computer Science Education, 300-304. (2000)
3. Farrell, N.: GTEX: Generation of Exam Scripts and Solutions for the Faculty and Institute of Actuaries Exams. http://niallfarrell.net/NiallFarrell/FinalYearProject_files/report.pdf (2008)
4. Fulman, I.: Randomly Generated Paper Exams. <http://math.asu.edu/~ifulman/random-exams/> (2008)
5. Gitchell, D., Tran, N.: Sim: a utility for detecting similarity in computer programs. ACM SIGCSE Bulletin. Vol. 31, no. 1, pp. 266-270. (1999)
6. Hunt, J. W., McIlroy, M.D.: An algorithm for differential file comparison. Tech. Rep. 41, Bell Labs. (1976)
7. Kolountzakis, M.: Much: a program to generate random multiple-choice questionnaires using L^AT_EX. <http://fourier.math.uoc.gr/~mk/much/> (2006)
8. Morrissey, D.J., Kashy, E., Tsai, I.: Personalized assignments for freshman chemistry. Journal of Chemical Education 72, 141-146. (1995)
9. Shapiro, J.: GRTEX - To Make Multiple Exam Versions from L^AT_EX. <http://www.physics.rutgers.edu/computers/grtex.pdf> (1997)
10. Zeileis A., Gruen B.: Package ‘exams’: Automatic Generation of Standardized Exams for Large-Lecture Courses. <http://cran.r-project.org/web/packages/exams/exams.pdf> (2009)



Interacción humano-computador en escenarios educativos y artísticos. Kinect como propuesta viable

Julián Rodríguez*

Institución Universitaria Politécnico Grancolombiano. Bogotá - Colombia

FECHA DE ENTREGA: 29 DE JUNIO DE 2012
FECHA DE APROBACIÓN: 29 DE JULIO DE 2012

Resumen Las posibilidades y herramientas que ofrece un sistema computacional son cada vez más avanzadas, amplias y completas. Con el avance, en este sentido, las posibilidades de interacción con los sistemas computacionales modernos han venido ampliándose y tomando rutas y formas que hace apenas unos años no se consideraban plausibles. Desde los esquemas iniciales de entrada-salida de datos, pasando por el uso tarjetas perforadas o interruptores y alertas luminosas o sistemas de impresión, hasta el desarrollo del teclado y el *mouse*, y las interacciones que utilizan esquemas multitoque e interacciones naturales; la interacción humano-computador es un campo de crecimiento constante. Existe sin embargo un vacío en términos de esquemas de interacción para escenarios de creación artística y de enseñanza. En este trabajo se presenta una breve reseña de los requerimientos, características y necesidades de una solución a este vacío, y se propone la utilización de Kinect como dispositivo de interacción humano-máquina para los escenarios descritos, teniendo en cuenta su accesibilidad, robustez, facilidad de uso y modificación, así como la amplísima gama de posibilidades que ofrece.

Abstract The possibilities and tools offered by a computer system are becoming more advanced, thorough and comprehensive. With these advancements, the potential for interaction with modern computer systems have been expanding and taking routes and ways that a few years ago were not considered plausible. Since the initial input-output data outlines, through the use punch cards, switches, light alerts or printing systems, to the development of the keyboard and mouse, interactions using multi-touch and natural interactions diagrams, human-computer interaction is a field of constant growth. However, there is a gap in terms of interaction schemes for artistic creation and teaching scenarios. This paper provides a brief overview of the requirements, characteristics and needs of a solution to this gap, and proposes the use of Kinect as a device of human-machine interaction for the scenarios described, taking into account accessibility,

* El proyecto de investigación del cual es producto este documento, ha sido financiado por la Fundación Politécnico Grancolombiano Institución Universitaria, mediante el contrato de investigación No. 2011-FICB-SC-BC-62, del 1 de Junio de 2011. jerodrig@poli.edu.co

robustness, ease of use and modification, as well as the wide range of possibilities.

Palabras Clave: interfaz de usuario, interfaz hombre-máquina. software educativo, software artístico, Kinect.

Keywords: user interface, human-machine interface, educational software, artistic software, Kinect

1. Introducción

Actualmente no existe una definición del término “Interacción hombre - computador” con la que todos los estudiosos del campo estén de acuerdo. Sin embargo, y en aras de ofrecer una definición que permita establecer un piso común sobre el cuál basar el trabajo, a continuación presentado, se sugiere la siguiente definición: *La interacción hombre-computador es un espacio disciplinar dentro del que se estudian el diseño, la implementación y la validación de sistemas computacionales interactivos, orientados al uso por parte de seres humanos.*

En el escenario tradicional, el foco de estudio de la disciplina se ve orientado al trabajo alrededor de aplicaciones de *software* utilizando computadores y sus periféricos como intermediarios. Es evidente sin embargo, que con el crecimiento y ampliación de las posibilidades que en términos de *hardware* y *software* existen hoy en día, esta definición puede y de hecho debe, ampliarse.

Por otro lado, si se toman en consideración también las posibles variaciones en la definición de “seres humanos”, la situación se vuelve aún más compleja. El incluir por ejemplo grupos de personas que interactúen simultáneamente con un sistema de cómputo, dentro de la categoría de usuarios, permite entrar a definir un universo nuevo y amplísimo de posibilidades de interacción, con todas las implicaciones disciplinares que esto trae.

Es claro que independientemente de la definición puntual que se ofrezca del término, existen múltiples áreas particulares dentro del estudio de la interacción hombre-computador, que deben ser consideradas si se espera abordar dicho estudio de una manera más o menos comprehensiva. Por tanto, se encuentra, de manera evidente y esencial la comunicación entre el usuario y la máquina. Adicionalmente se puede nombrar la capacidad del usuario de utilizar de manera efectiva la máquina (punto estrechamente vinculado con la definición de usabilidad), y los procesos de *software* asociados al diseño y construcción de las interfaces que permiten la comunicación entre el usuario y la máquina. No obstante están también allí las preocupaciones asociadas con la representación visual, sonora y, en general, física de los resultados de los procesos de diseño de *software*. Y varios otros aspectos, enfoques y preocupaciones que atañen a la disciplina. Todos estos elementos construyen los resultados esperados de la labor conjunta entre el usuario y el sistema computacional, y describen los procesos para permitir y optimizar dicha labor.

Es evidente entonces con lo dicho, que el problema de la interacción hombre-computador es eminentemente multidisciplinar. Con sólo el atisbo que se ha dado

a sus posibles implicaciones y raíces, resulta claro que le atañen preocupaciones de índole sociológica, psicológica, estética, de diseño industrial, y prácticamente cualquier otro campo y disciplina que se requiera de acuerdo con la situación particular de estudio. Cuando se habla del campo de la interacción hombre-computador, la teoría de la comunicación, la lingüística, el diseño gráfico e industrial, se encuentran lado a lado con tópicos relacionados con los gráficos por computador, los sistemas operativos, las disciplinas de diseño, desarrollo y pruebas de *software*.

2. Estado actual, alternativas y consideraciones

El estado actual de las alternativas de interacción humano-computador es de dinámico crecimiento. Además de las alternativas que ya se consideran tradicionales, como el uso de teclados, ratones y otros dispositivos similares de entrada de información, las herramientas tecnológicas actuales han abierto la puerta a otras múltiples posibilidades. Es de notar que de la mano con estas posibilidades, viene la responsabilidad de valorar las alternativas que aparecen cuando se está llevando a cabo el proceso de diseño de una aplicación y sus herramientas de interacción. Para reforzar este punto, y a manera de ejemplo, a continuación se presentan algunas de las áreas y posibilidades que actualmente se encuentran en el centro de las posibilidades.

Interacción por voz. A pesar de que existen diferentes enfoques para la interacción a través de la voz, y a pesar de que una de las más conocidas sea la interpretación de comandos de voz, existen otras posibilidades que pueden representar alternativas interesantes. Existe por ejemplo, el concepto de *VoiceSites*. Pensado específicamente para países en vías de desarrollo y poblaciones rurales, los *VoiceSites* son equivalentes auditivos de *web sites*. El acceso a los mismos se da a través de una llamada telefónica, y los usuarios pueden escuchar la información disponible en el *VoiceSite*, y efectuar opciones de navegación a través de comandos de voz o la utilización del teclado del teléfono [22].

Interacción con usuarios con limitaciones. Las posibilidades que actualmente ofrecen las interfaces humano-computador, potenciadas por las facultades del *hardware* y el *software* sobre el que se apoyan, presentan un sinnúmero de escenarios en los que se pueden desplegar interacciones y procesos cognitivos de una sofisticación elevada. Sin embargo, en la mayor parte de las ocasiones no se tiene en cuenta a los usuarios que presentan algún tipo de dificultad física, ya sea de tipo visual o motora. Existen, no obstante, iniciativas que pretenden establecer precedentes en términos de lo que es necesario para ofrecer experiencias inmersivas y productivas a usuarios con limitaciones. Herramientas y facilidades para la navegación, retroalimentación y personalización del ambiente son fundamentales en situaciones como las descritas. Existen iniciativas de considerable peso y con trabajo constante que buscan determinar las principales necesidades y las mejores alternativas de solución en escenarios como los descritos [8,17,18].

Interacciones “naturales”. La simplificación de conceptos y procesos de interacción, adaptándolos de otros que se hacen de manera usual cuando no se está

interactuando con un sistema computacional, presenta fortalezas que se exploran con mucho interés. Procesos tan naturales —como el bocetar representaciones simplificadas de las ideas en una discusión o proceso de planeación o diseño— son portados a escenarios digitales buscando “naturalizar” la interacción de los usuarios con el computador. Alrededor de esta iniciativa particular, y en gran medida gracias a la ubicuidad de dispositivos portátiles como *tablets* (iPad favorita entre todas), existen desarrollos promisorios [6]. De la misma manera, tecnologías emergentes, apoyadas en paradigmas —como por ejemplo la interacción con *multitouch*, y la *surface computing*— ofrecen avenidas de investigación, renovación y exploración en los escenarios asociados al diseño y definición de interfaces humano-computador [25,27].

Desde luego, no se pretende que las áreas aquí enumeradas sean una representación completa de las posibilidades existentes. Sólo se usan como una muestra de las posibilidades que presenta el escenario que ocupa este escrito, pues se busca evidenciar la necesidad de evaluar que al emprenderse un proceso de conceptualización y diseño de un esquema de interacción humano-computador, es imprescindible considerar las características puntuales de los usuarios finales, tanto como las del ambiente donde se utilizará el *software* resultado del proceso de desarrollo. Este tipo de cuidado durante el proceso de construcción ofrecerá resultados mucho más cercanos a lo realmente deseable.

3. Aplicaciones en escenarios de interés

Dentro del contexto de lo que se busca en este documento, resulta importante entender que los cambios en los paradigmas de interacción han generado un despertar en torno a las posibilidades de aplicación de nuevas estrategias, especialmente en ambientes que previamente se veían limitados debido a sus requerimientos particulares. Dos de los que en particular resultan de interés, se presentan a continuación.

Aplicaciones en educación. La aplicación de nuevos paradigmas y tecnologías a los campos relacionados con la educación es una tendencia que demuestra hoy más que nunca ser productiva. Gracias a las posibilidades de acceso a tecnología por parte de las instituciones educativas, y de los estudiantes mismos, la posibilidad de integrar los avances técnicos presentes a los escenarios de formación es cada vez más grande. Si a esto se suma la posibilidad de utilizar otras herramientas que ya poseen los estudiantes, como por ejemplo la familiaridad con procesos y esquemas mentales asociados con escenarios lúdicos, se vislumbran posibilidades de generación y fijación de conocimiento que eran imposibles hace apenas unos años. Actualmente es posible utilizar redes sociales como marco conceptual y estructural para la educación, así como de manera más puntual se presenta la posibilidad de utilizar herramientas tecnológicas y conceptuales asociadas con juegos y consolas de juego a procesos cognitivos [4].

Aplicaciones en escenarios artísticos. Las nuevas tecnologías encuentran también terreno fértil en las exploraciones de tipo artístico. Gracias a la naturaleza misma de dichas exploraciones, es posible encontrar cabida a un sinnúmero de

posibilidades tecnológicas, que generan resonancias y expresiones antes imposibles, al utilizarse la tecnología. En espacios como la música [14], las artes visuales, incluso artes tan tradicionalmente “físicas” como la escultura, es posible encontrar por hoy aplicaciones de tecnologías emergentes. La penetración tecnológica es tal, que espacios previamente reservados para interacciones “serias” y formales se han abierto a las posibilidades de integración disponibles para los artistas que están dispuestos a experimentar con nuevas formas de hacer arte. Es así como es posible encontrar artistas que utilizan combinaciones de *hardware* y *software* para construir y/o ejecutar música tanto popular [13], como aquella que es considerada “cultura” y reservada para escenarios y formas más tradicionales [24]. Desde luego, expresiones artísticas más físicas, tales como la danza no se quedan atrás, y actualmente resulta cada vez más común encontrar experiencias que combinan las capacidades y habilidades tradicionales, con las oportunidades que ofrece la tecnología [15].

4. Consideraciones para encontrar la mejor alternativa

En un escenario como el planteado como marco de este proyecto, es evidente que las condiciones buscadas para la solución ideal son varias, y a pesar de que en su mayoría coinciden con las características de una solución de *software* común, existen elementos que resultan un poco diferentes a los que usualmente se consideran idóneos. A continuación se presentan algunas de las consideraciones que se tuvieron en cuenta al definir qué se busca.

Costo. En un espacio de educación o de creación artística, y más en un país en vía de desarrollo, resulta importante considerar el costo de la solución cuando se evalúan alternativas. Tanto si se busca contar con múltiples instancias de la solución para utilizarla dentro de un escenario de enseñanza-aprendizaje, como si se busca integrarla dentro de un proceso artístico (la mayor parte de los cuales, cubre todo los procesos de tipo experimental y tecnológico que no cuentan con financiación sólida), lo ideal es encontrar una alternativa que ofrezca soluciones sin que su costo resulte prohibitivo.

Facilidad de uso. A pesar de que el proceso mismo de aprendizaje e interiorización del uso de la solución puede considerarse parte y recompensa del proceso educativo y de creación, es evidente también que en la mayor parte de los casos y los escenarios se busca contar con una alternativa que no dificulte la obtención de resultados, sino que más bien facilite a los usuarios la adquisición de habilidades y conocimiento.

Familiaridad por parte de los usuarios. Estrechamente relacionada con el punto anterior, esta característica busca priorizar soluciones que permitan integrar en su uso o concepto elementos o paradigmas que sean familiares para los potenciales usuarios, de tal manera que la curva de aprendizaje resulte mucho menos empinada. La utilización o modificación de elementos o estrategias que sean utilizadas en otros escenarios y resulten familiares a los usuarios, es entonces un objetivo al que apuntar.

Facilidad de desarrollo de software y de soporte del mismo. Actualmente, en un escenario de desarrollo tecnológico, resulta prácticamente imposible ignorar la necesidad de contar con un componente de *software* que articule la funcionalidad de la solución propuesta. Bajo esta idea, la facilidad de llevar a cabo el desarrollo inicial de dicho componente, así como las oportunidades de contar con soporte correctivo y de actualización, resultan de suma importancia. Es este uno de los motivos por los cuales las comunidades de desarrollo de *software open source* son ampliamente favorecidas para participar en este tipo de iniciativas.

Facilidad de adquisición-construcción del hardware. De la mano con lo mencionado en el punto anterior, la posibilidad de utilizar componentes físicos (de ser necesario contar con una parte física para la solución) de fácil construcción o adquisición redondea una experiencia que satisfaga las necesidades planteadas, sin que el proceso de construcción sea más costoso, dispendioso y delicado para obtener los resultados esperados.

5. Propuestas y soluciones

Teniendo en cuenta lo presentado hasta ahora, el siguiente paso natural es tratar de decantar las necesidades y características mismas de los procesos cognitivos apoyen la solución de interacción propuesta. Es decir, —caracterizar en términos de lenguaje y las definiciones dadas hasta ahora— los procesos de educación y creación artística, encontrando —hasta donde sea posible— un terreno común entre los dos.

El resultado de este ejercicio es una lista de características que se encuentran de manera común en ambos espacios y que rigen, hasta cierto punto, la búsqueda de nuevas propuestas de interacción humano-computador:

- Los dos son procesos en los que se busca que las herramientas utilizadas se conviertan en una extensión del usuario, facilitando su accionar sin convertirse en muletas evidentes.
- Los dos son escenarios en los que se construye conocimiento (si se acepta la idea de la creación de una obra de índole artística como la creación o reestructuración de un conjunto de ideas).
- Apoyándose en lo anterior, es posible afirmar que, en los dos casos, se busca materializar, de alguna manera, el resultado del proceso cognitivo del usuario, de manera que sea visible para espectadores, estudiantes o docentes.
- Las herramientas utilizadas, en ambos casos, deben ser lo suficientemente flexibles como para adaptarse a diferentes estructuras de pensamiento y creación, pero de uso natural.
- Dadas las características generales del usuario objetivo, la interacción debería darse de la manera menos invasiva y técnica posible. El tránsito hacia el uso efectivo de las herramientas debería ser sencillo.

A la luz de lo expuesto hasta el momento, la solución buscada presenta un conjunto de características que la ponen fuera del contexto de lo que hasta el momento se encuentra disponible. La ruta que se presenta como más promisoría

es un conjunto de desarrollos de *hardware* y *software* que una varias alternativas de reconocimiento de patrones y movimientos, con un sofisticado sistema de integración con *software*, ofreciendo a la vez una API (*Application Programming Interface*) que facilite los desarrollos posteriores que utilicen la solución creada. Todo esto sustentado con una interfaz que permita una fácil apropiación de su funcionamiento por parte de usuarios sin un perfil eminentemente técnico. Si se añade a lo expuesto un costo razonable y una comunidad amplia de usuarios y programadores que soporten desarrollos futuros, la situación se antoja difícil. Afortunadamente, la dificultad es solo aparente, pues una solución con estas características existe en el mercado, y ha existido desde el 2010. Kinect de Microsoft ofrece un paquete que incluye las características planteadas, a un precio muy razonable, y con una comunidad de personas interesadas en su uso y modificación constante. Estas características lo hacen altamente promisorio en el contexto que interesa a este artículo.

6. Kinect como alternativa

Kinect es un dispositivo sensor de movimiento desarrollado por Microsoft para ser utilizado de manera inicial como complemento para su consola de juegos Xbox 360. Introducido en 2010 representó un punto de quiebre en las estrategias de interacción con consolas de juego, pues eliminó en gran medida la necesidad de utilizar dispositivos físicos para controlar los juegos, planteando en su lugar la idea de utilizar el cuerpo del jugador y sus movimientos como elementos de control. Más aún, componentes de reconocimiento facial y de control por voz añaden otra capa de posibilidades a las interacciones posibles.

Kinect fue el fruto de años de trabajo al interior de Microsoft y algunas de sus compañías subsidiarias. Además de ser un éxito en términos de ventas en los primeros 60 días, Kinect impulsó un cambio de paradigma en el escenario de los juegos en ambiente doméstico. A pesar de que el término oficial para las funciones que realiza es “detección de cuerpo completo”, un término que aproxima mejor su funcionalidad es “Interacción natural humano-computador”. Sin la necesidad de aprender el manejo y características de un control físico, la curva de aprendizaje para los juegos y demás actividades se reduce considerablemente [7].

Debido a esta facilidad, y los espacios que abre, Kinect se presenta como un ejercicio revolucionario en términos de las posibilidades de interactuar con un sistema de cómputo. A pesar de que inicialmente se pensó en el dispositivo como una herramienta de control exclusiva para consolas de juego, pronto fue evidente que el interés de utilizarlo en otros escenarios existía en los usuarios.

Al reconocer las posibilidades que este espacio ofrecía, Microsoft elaboró un kit de desarrollo de *software* para Kinect, facilitando que desarrolladores integraran el dispositivo en aplicaciones Windows. El éxito de esta iniciativa ha sido enorme, y ha conducido a la creación de experimentos revolucionarios en términos de la integración de interacciones naturales en diversos escenarios. Hasta ahora la mayor parte de dichos espacios han sido experimentales y simples, pero futuras interacciones en escenarios más formales y organizados definitivamente

se encuentran en el reino de las posibilidades y los intereses de Microsoft, así como de un gran número de compañías e individuos. A partir del momento en que los *drivers* para Windows se hicieron disponibles, e incluso desde antes, los experimentos abundaron. Existen iniciativas para integrar Kinect con dispositivos robóticos iniciados por miembros del MIT [2], aplicaciones en el terreno del *body scanning* que utiliza múltiples Kinects [1,23], aplicaciones fuertemente centradas en lo pragmático, como iniciativas para controlar Windows a través de Kinect [12], e incluso para labores tan prosaicas como controlar un carrito de supermercado utilizando Kinect [26]. También existen avances en torno al desarrollo de aplicaciones médicas como el diagnóstico de casos de autismo, o desorden obsesivo-compulsivo [11], así como el uso del sensor en aplicaciones de radiología e imágenes médicas [21].

Aplicaciones en escenarios educativos son frecuentes también, yendo desde aplicaciones en la enseñanza de vocabulario y reconocimiento de objetos en niños, [16], hasta iniciativas orientadas a la enseñanza de programación [20], generando tanto interés, que existen comunidades dedicadas a la exploración de posibilidades y el intercambio de recursos orientados a la utilización de Kinect en el aula de clase [3].

Desde luego, aplicaciones en el escenario de las artes no se hicieron esperar, y también aparecieron proyectos como títeres virtuales controlados a través de Kinect [9], así como aplicaciones de dibujo en 3D controladas a través de gestos [5].

Bien sea visto desde una perspectiva creativa o educativa, o como un avance pragmático y prosaico, es evidente que Kinect y sus posibilidades están aquí para quedarse, al menos en el futuro cercano. Dadas las múltiples posibilidades que ofrece, su accesibilidad en términos económicos (el dispositivo físico en su versión para Windows puede conseguirse en la fecha de este documento por US \$230) y tecnológicos (los *drivers* oficiales para implementar desarrollos sobre ambiente Windows pueden descargarse de manera gratuita desde el sitio web <http://www.microsoft.com/en-us/kinectforwindows/>), y teniendo en cuenta además la comunidad que ha crecido a su alrededor (para mencionar un sitio y un grupo de desarrolladores, ver <http://www.kinecthacks.com/>), sería un error no aprovechar al máximo este artefacto que ha revolucionado en muy poco tiempo la manera en la que es posible interactuar con un sistema de cómputo, y cuya influencia parece ser un fenómeno que se extenderá en el futuro.

7. Presentación del trabajo realizado

Con base en lo expuesto hasta el momento, y pretendiendo poner en práctica lo predicado, se emprendió un proceso de desarrollo con miras a generar herramientas que faciliten la utilización de Kinect y las alternativas que ofrece en los campos que atañen a este documento.

A continuación se presentan las consideraciones a lugar, y las decisiones tomadas.

7.1. Consideraciones técnicas

Una vez decidida la ruta en términos de *hardware*, resultó necesario definir qué complemento de *software* sería el que mejor resultado ofrecería. A pesar de que existen alternativas *open source* que ofrecen funcionalidades comparables —y en algunos escenarios incluso mejores que los *drivers* oficiales, como por ejemplo OpenNI [10]— las ventajas que ofrece la compatibilidad asegurada y las actualizaciones estables que solamente son posibles al conocer por completo el *hardware* sobre el que se ejecutará el *software*, hicieron que la decisión final fuera utilizar los *drivers* oficiales ofrecidos por Microsoft.

La última versión al momento de escribir este artículo es la 1.0.3.191. Esta versión, publicada el 2 de mayo de 2012 y que se encuentra disponible en <http://www.microsoft.com/en-us/kinectforwindows/develop/overview.aspx>, y ofrece compatibilidad completa con la versión del *hardware* para Windows disponible en el mercado.

En términos de las consideraciones acerca del entorno de desarrollo, con el fin de aprovechar las posibilidades ofrecidas por los *drivers* oficiales, se hizo uso de Visual Studio® 2010 Express, utilizando el .NET Framework 4.0.

Con el fin de facilitar aún más el desarrollo de los componentes visuales de la aplicación de ejemplo desarrollada, se utilizó OpenFrameworks [19], un muy popular *toolkit open source* que ofrece funcionalidades gráficas y de procesamiento, encapsuladas para ofrecer facilidades de uso a públicos con perfil no técnico.

7.2. Resultados del desarrollo

Una de las propuestas iniciales para este proyecto de investigación era la implementación de la interfaz de interacción para una aplicación previamente existente utilizando lo encontrado a lo largo del proceso descrito en este documento. Sin embargo, y teniendo en cuenta la amplitud de las posibilidades que ofrece Kinect y la gran flexibilidad de los desarrollos de *software* posibles con éste, se decidió implementar una manera de integrar de forma rápida y sencilla las funcionalidades ofrecidas por Kinect en una aplicación escrita en C++. De esta forma, las posibilidades de utilizar el dispositivo se abren para nuevos desarrollos, si así se desea. Se consideró que es este un resultado mucho más útil y flexible que la simple demostración de las capacidades de Kinect. Para conseguir lo propuesto, se desarrolló un *wrapper* que, apoyándose en los *drivers* oficiales, encapsula las llamadas más frecuentes al dispositivo y permite el desarrollo de aplicaciones que integren Kinect a su flujo de acción. El centro de dicho *wrapper* es la clase `pgKinect`, que con métodos como `getRGBBufferBits()`, `getDepthBufferBits()` y `getSkeletonFrame()` da acceso a la información recolectada por Kinect de una manera sencilla y rápida. Una parte del diagrama de clases de la aplicación, mostrando la clase `pgKinect`, se presenta en la figura 1.

Para mostrar el *wrapper* desarrollado, y con el fin de demostrar la facilidad de su utilización, se implementó una aplicación de prueba que, utilizando Kinect permite controlar el volumen y el *pitch* de dos archivos de audio, según la posición



Figura 1. Parte del diagrama de clases, que muestra la clase `pgKinect`.

de las manos del usuario. En la figura 2 se presenta una captura de pantalla de la aplicación en acción.

El código fuente de la aplicación y el *wrapper* pueden ser solicitados al departamento de investigación del Politécnico Grancolombiano Institución Universitaria, para su utilización en proyectos de desarrollo de *software*.

8. Trabajo futuro

Dentro de los trabajos recomendados a futuro existen dos rutas que se consideran de importancia: el desarrollo de aplicaciones que aprovechen el *near mode* de



Figura 2. Captura de pantalla de la aplicación de ejemplo

Kinect, y la integración y utilización de *drivers* de terceras partes. El trabajo en el primer punto permitirá contar con aplicaciones que no funcionen mediante la detección de todo el cuerpo del usuario a distancias mayores a un metro, sino que funcionen con base en la detección de los dedos de la mano del usuario, a cortas distancias. Este tipo de desarrollos abre posibilidades muy interesantes en torno a la interacción fina y de detalle elevado que no resulta tan fácil cuando se utiliza todo el cuerpo del usuario.

El segundo grupo de desarrollos ofrecerá posibilidades que, a pesar de no ser sancionadas de manera directa por Microsoft, pueden abrir espacios de experimentación apoyados por la comunidad *open source*, que exploten capacidades del *hardware* de maneras no previstas con anticipación.

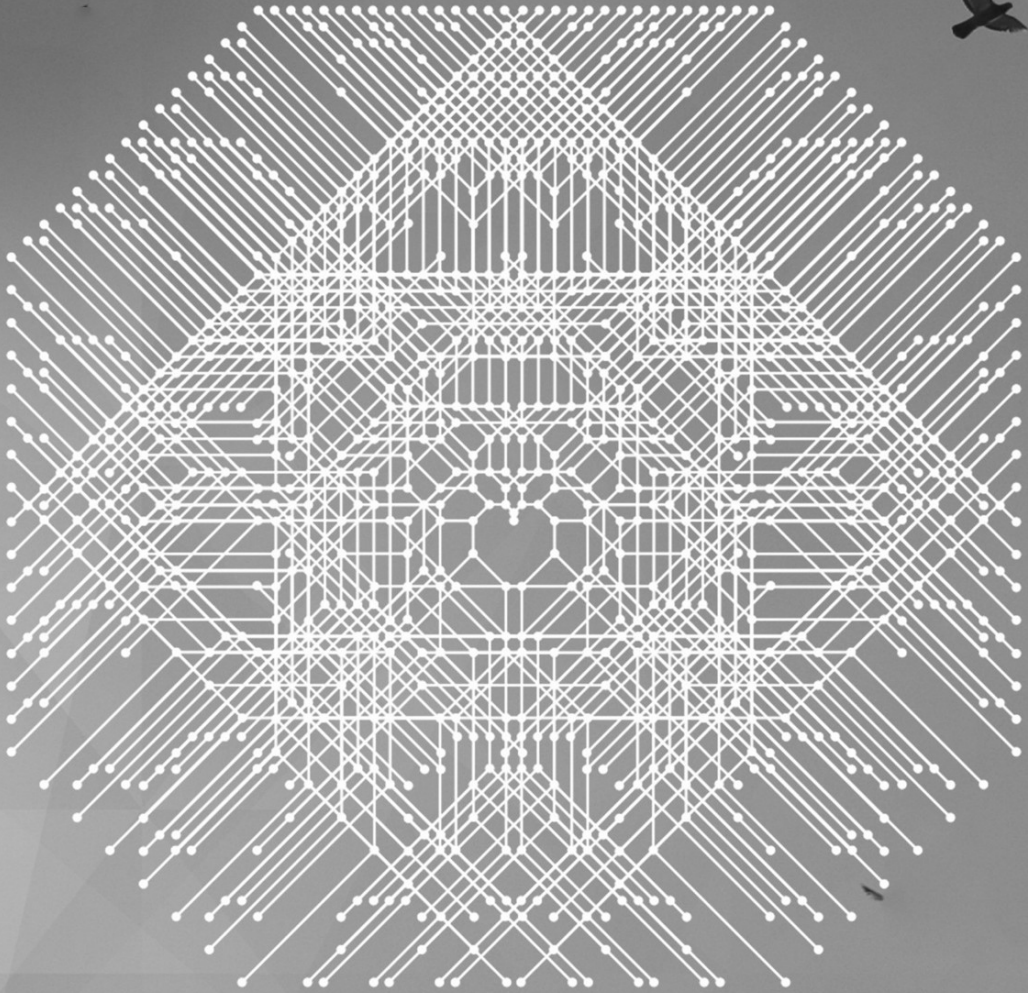
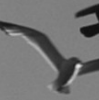
Desde luego, el refinamiento constante del *wrapper*, así como la ampliación de la colección de aplicaciones disponibles y su utilización, en ambientes reales de tipo educativo y de creación, son altamente recomendados como desarrollos continuos a futuro.

Referencias

1. [TC]2.: 3d Body scanning & technology development. [en línea] Recuperado el 18 de 04 de 2012, de TC2: http://www.tc2.com/index_3dbodyscan.html (2011).

2. The Kinect Sensor in Mobile Robotics: Initial Experiments. [en línea] Recuperado el 18 de 04 de 2012, de Youtube: http://www.youtube.com/watch?feature=player_embedded&v=dRPEns8MS2o (2010).
3. Kinect Education. [en línea] Recuperado el 10 de 04 de 2012, de Kinect Education: <http://www.kinecteducation.com/> (2011)
4. Ardito, C., Costabile, F., Lanzilotti, R.: Gameplay on a multitouch screen to foster learning about historical sites. Proceedings of the International Conference on Advanced Visual Interfaces (AVI '10) (págs. 75-78). New York: ACM. (2010).
5. Atken, M.: ofxKinect 3D draw. [en línea] Recuperado el 12 de 04 de 2012, de www.vimeo.com: <http://vimeo.com/16818988> (2010).
6. Bellamy, R., Desmond, M., Martino, J., Matchen, P., Ossher, H., Richards, J., et al: Sketching tools for ideation. Proceedings of the 33rd International Conference on Software Engineering (ICSE '11). New York: ACM. (2011).
7. Business Value magazine. Kinect and Future of Human-Machine Interaction. [en línea] Recuperado el 18 de 4 de 2012, de Microsoft: http://www.microsoft.com/china/ard/en/innoforum/innoforum_24.msp (2011).
8. Dawe, M.: Desperately seeking simplicity: how young adults with cognitive disabilities and their families adopt assistive technologies. Proceedings of the SIGCHI conference on Human Factors in computing systems (CHI '06) (págs. 1143-1152). New York: ACM. (2006).
9. Design I/O.: Puppet Parade – Interactive puppetry experience. [en línea] Recuperado el 05 de 04 de 2012, de design-io.com: http://design-io.com/site_docs/work.php?id=15 (2011).
10. DotNetNuke Corporation.: OpenNI. [en línea] Recuperado el 02 de 05 de 2012, de <http://www.openni.org/> (2011).
11. Dumitrescu, A.: Minnesota University Team Adapts Kinect for Medical Use. [en línea] Recuperado el 17 de 04 de 2012, de <http://news.softpedia.com/news/Minnesota-University-Team-Adapts-Kinect-for-Medical-Use-189553.shtml> (2011).
12. Evoluce. WIN&I Gesture Control Software for Kinect and Windows. [en línea] Recuperado el 18 de 04 de 2012, de http://www.evoluce.com/_win-and-i/en/software/overview/index.php (2012).
13. Flatley, J. L.: Kinect hack turns you into a punching, waving MIDI controller. [en línea] Recuperado el 17 de Abril de 2012, de <http://www.engadget.com/2011/01/03/kinect-hack-turns-you-into-a-punching-waving-midi-controller/> (2011).
14. Jordà, S., Geiger, G., Alonso, M., Kaltensbrunner, M.: The reacTable: exploring the synergy between live music performance and tabletop tangible interfaces. Proceedings of the 1st international conference on Tangible and embedded interaction (TEI '07) (págs. 139-146). New York: ACM. (2007).
15. Keene, J.: Watch this: Kinect turns a dancer into a 22,000-point musical sculpture. [en línea] Recuperado el 17 de Abril de 2012, de The Verge: <http://www.theverge.com/2012/4/1/2918170/watch-this-kinect-dancer-musical-sculpture> (2012).
16. Khan, U.: HCI Project - Using gesture and speech with Kinect for education. [en línea] Recuperado el 16 de 4 de 2012, de <http://www.cs.utoronto.ca/~uzmakhan/HCIProject.html> (2011).
17. Ko, E., Ju, J.S., Kim, E.Y.: Situation-based indoor wayfinding system for the visually impaired. The proceedings of the 13th international ACM SIGACCESS conference on Computers and accessibility (ASSETS '11) (págs. 35-42). New York: ACM. (2011).

18. Laff, M., Hanson, V., Cavender, A., Trewin, S.: Exploring Visual and Motor Accessibility in Navigating a Virtual World. *ACM Transactions on Accessible Computing (TACCESS)*, 35-39. (2009).
19. Lieberman, Z.: openFrameworks. [en línea] Recuperado el 05 de 05 de 2012, de <http://www.openframeworks.cc/> (2012).
20. Murchu, I. O.: Stephen Howell: Using Scratch with Kinect for Education. [en línea] Recuperado el 22 de 03 de 2012, de New Tech Post: <http://newtechpost.com/2011/07/11/stephen-howell-using-scratch-with-kinect-for-education> (2012).
21. radRounds Radiology Network.: Xbox Kinect-based radiology & medical image exploration. [en línea] Recuperado el 14 de 04 de 2012, de <http://www.radrounds.com/video/xbox-kinect-based-radiology-medical-image-exploration> (2012).
22. Sheetal, A., Anupam, J., Arun, K., Priyanka, M., Nitendra, R.: Spoken Web: creation, navigation and searching of VoiceSites. *Proceedings of the 16th international conference on Intelligent user interfaces (IUI '11)* (págs. 431-432). New York: ACM. (2011).
23. TC2.: Multiple Kinects - 3D Body Scanning Demo by [TC]2. [en línea] Recuperado el 18 de 4 de 2012, de Youtube: http://www.youtube.com/watch?v=9MwS_nk9n2A&feature=related (2011).
24. Vik, C.: Kinectar. [en línea] Recuperado el 17 de Abril de 2012, de Kinectar: <http://kinectar.org/> (2012).
25. Wigdor, D.: Architecting next-generation user interfaces. *Proceedings of the International Conference on Advanced Visual Interfaces (AVI '10)* (págs. 16-22). New York: ACM. (2010).
26. Wingfield, N.: Microsoft Ponders Future of Kinect, Tech. [en línea] Recuperado el 03 de 04 de 2012, de The New York Times: <http://bits.blogs.nytimes.com/2012/02/28/microsoft-ponders-future-of-kinect-tech/> (2012).
27. Wobbrock, J. O., Morris, M., Wilson, A. D.: User-defined gestures for surface computing. *Proceedings of the 27th international conference on Human factors in computing systems (CHI '09)* (págs. 1083-1092). New York: ACM. (2009).



La ingeniería de fiabilidad de sistemas informáticos a través de EMSI

Raquel Caro^{1*}, Victoria López^{2**}, Guadalupe Miñana^{2***}

¹ Universidad Pontificia Comillas, ETS-ICAI, Alberto Aguilera 25, 28015
Madrid, España

² Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Informática, 28040
Madrid, España

FECHA DE ENTREGA: 21 DE JULIO DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: 20 DE FEBRERO DE 2013

Resumen Cualquier sistema está constituido por una serie de dispositivos interconectados de forma tal que sean capaces de realizar unas funciones concretas. Estos bloques funcionales pueden estar constituidos por un único componente o por complejos subsistemas, dependiendo del tipo de sistema y de las interconexiones en el mismo. El estado de los componentes y la estructura del sistema determinan si un sistema está funcionando o no. En definitiva, cuantificar la fiabilidad de un sistema requiere, generalmente, considerar la estructura del sistema y la fiabilidad de sus componentes. La herramienta *software* EMSI (Evaluación y Modelado de Sistemas Informáticos) está diseñada para realizar evaluación de la fiabilidad y el rendimiento de configuraciones en Sistemas Informáticos (SSII).

Abstract All systems are comprised by a series of interconnected devices in such way that they are capable of performing particular functions. These functional blocks may be constituted by a single component or complex subsystems, depending on the type of system and its interconnections. The state of the components and the structure of the system determine if a system is working or not. Ultimately, to quantify the reliability a system requires, generally involves considering the structure of the system and the reliability of its components. EMSI software tool (Evaluation and Modeling of Computer Systems) is designed for evaluating the reliability and performance of configurations in Computing Systems (SSII).

Palabras Clave: sistema informático, fiabilidad, rendimiento, monitorización, garantías.

Keywords: system, reliability, performance, monitoring, guarantees.

* rcaro@upcomillas.es

** vlopez@fdi.ucm.es

*** guamiro@fdi.ucm.es

1. Introducción

En la actualidad, la mayor parte de los bienes y servicios se obtienen y se entregan a sus destinatarios mediante unos “sistemas productivos”, a menudo de gran dimensión tanto por el número de personas que trabajan en ellos como por el tamaño y el valor de las instalaciones y equipos que utilizan. A lo largo de su ciclo de vida cada sistema pasa por diferentes fases hasta que se alcanza el régimen normal de funcionamiento. La última fase, llamada de operación, consiste en la construcción y puesta en marcha del sistema y es la única auténticamente productiva. En esta fase el sistema se puede ver sometido a fallos que entorpecen o, incluso, interrumpen temporal o definitivamente su funcionamiento. Con el mantenimiento se pretende reducir la incidencia negativa de dichos fallos, ya sea disminuyendo su número o atenuando sus consecuencias.

Se dice que un sistema o dispositivo falla cuando deja de brindar el servicio que debía darnos, o cuando aparecen efectos indeseables según las especificaciones de diseño con las que fue construido o instalado el bien en cuestión. El fallo del sistema tendrá unas repercusiones que dependerán: del tipo de sistema, del tipo de misión que esté desempeñando, y del momento en que se produzca el fallo. Es deseable, y en ocasiones imprescindible, que los sistemas sean fiables en el sentido de que el usuario pueda operarlos sin que exista un elevado riesgo de fallo. El nivel de fiabilidad, o seguridad de operación satisfactoria, dependerá de la naturaleza del objetivo del sistema. El que un sistema tenga cierta fiabilidad llevará un coste y un esfuerzo asociado, por lo que la exigencia de fiabilidad para un sistema debe adecuarse a su objetivo y trascendencia.

Simplemente el paso del tiempo provoca en algunos bienes disminuciones evidentes de sus características, cualidades o prestaciones. Del estudio de los fallos de los productos, equipos y sistemas es de lo que trata la fiabilidad, un factor esencial en la seguridad de un producto. Para lograr un rendimiento funcional adecuado, limitación de los costes del ciclo de vida y seguridad, la fase del diseño es el momento en que puede lograrse una influencia importante sobre los mismos. Por consiguiente la mayoría de los estudios de fiabilidad y de los métodos desarrollados se centran en el diseño de productos.

La ingeniería de fiabilidad es el estudio de la longevidad y el fallo de los equipos y sistemas. Para investigar las causas por las cuales los dispositivos envejecen y fallan, se aplican principios científicos y matemáticos. Este tipo de investigación tiene como objetivo alcanzar una mayor comprensión de los fallos de los dispositivos para poder identificar las mejoras que pueden introducirse en los diseños de los productos y así aumentar su vida o por lo menos limitar las consecuencias adversas de los fallos.

1.1. ¿Por qué la herramienta EMSI?

Dado que la evaluación de la fiabilidad y el rendimiento de los sistemas es un tema muy relevante en las organizaciones, los estudios de grado de Ingeniería Informática suelen ofrecer asignaturas tales como Evaluación del Rendimiento de las Configuraciones (en adelante, ERC) o similares, donde se estudia el

rendimiento, la fiabilidad, calidad y garantías de los Sistemas Informáticos (en adelante, SSII). La herramienta “Evaluación y Modelado de Sistemas Informáticos” (en adelante, EMSI) evalúa el rendimiento y la fiabilidad de sistemas informáticos [1]. Se trata de una herramienta intuitiva y fácil de manejar pero no por ello poco potente.

En la actualidad, en todas las universidades de España donde se imparte Ingeniería Informática, existen asignaturas donde se estudia la importancia del rendimiento en los sistemas informáticos. Disponer de una herramienta capaz de, analizar estos sistemas, detectar posibles cuellos de botella y que sirva como soporte a la hora de decidir cuál sería la mejor manera de ampliar o sustituir un sistema informático, es de gran ayuda. La aplicación EMSI encuentra su motivación en la necesidad de la existencia de herramientas adaptadas a nivel académico de este tipo. EMSI ha sido utilizado en la Facultad de Informática de la UCM para la realización de prácticas en la asignatura Evaluación de Configuraciones de la titulación Ingeniería Informática. Entre las diferentes opciones que ofrece el programa se encuentran: crear y modelar un sistema informático, estudiar su rendimiento mediante la Ley de Amdahl, evaluar la fiabilidad de los componentes por separado o del sistema completo, análisis descriptivo de los resultados mostrados por el monitor SAR, comparar el rendimiento de varios SSII, indicar el componente a sustituir, estudiar el sistema como una red cuyos componentes están conectados entre sí y analizar las garantías de componentes. El lenguaje que se utiliza en EMSI es Java, lenguaje de programación potente de propósito general y con muchas cualidades, como la portabilidad, que ofrece una gran independencia del *hardware* a la hora de ejecutar la aplicación en los diferentes entornos y equipos.

1.2. Herramientas en el mercado

EMSI es una herramienta de evaluación y medición del rendimiento como muchas otras, caracterizadas en proporcionar la medida del rendimiento que permite comparar la capacidad de los equipos para realizar distintas tareas. EMSI también reconoce la influencia, en el rendimiento del equipo, del cambio de un componente por otro de mejores prestaciones.

Las aplicaciones de medición del rendimiento se pueden dividir en test sintéticos y no sintéticos. Los sintéticos implementan una serie de algoritmos que proporcionan un indicador reproducible de la velocidad del computador, por ejemplo: SiSoft Sandra [2], Aida32, Everest [3], Weibull++7 [4], HWiNFO o Belarc Advisor. Estas aplicaciones proporcionan un conjunto de test de evaluación del rendimiento bastante completo. Por otra parte, las aplicaciones tipo Winbench99, Bapco [5], SPEC [6] o LINPACK están especializadas en la realización de test no sintéticos, que simulan la ejecución de aplicaciones así como su uso habitual en el entorno ofimático.

La herramienta EMSI refleja mayor similitud con las herramientas SiSoft Sandra, Weibull++7, AIDA32 o Everest; ya que proporcionan descripción del sistema que recoge todos los datos del *software* y del *hardware*, y por otro lado realiza un estudio del rendimiento y fiabilidad con base en estos datos.

Adicionalmente, EMSI contiene un módulo de comparación de sistemas, que recogiendo los tiempos que tardan varias máquinas en ejecutar distintos programas y evalúa cuál de las máquinas proporciona un mejor rendimiento. Esta utilidad es comparable a la que proporciona programas como BAPCo (orientada a programas ofimáticos), SPEC o LINPACK.

No obstante, la mayoría de estas herramientas son aplicaciones poco intuitivas para un usuario inexperto; ya que están orientadas a profesionales, pues su manejo es complicado y los manuales y ayudas son muy técnicos. Por otro lado, el tiempo de evaluación es en general bastante lento, por lo que la espera para obtener los informes se hace larga y los datos obtenidos son poco claros y excesivos. Los informes contienen multitud de detalles que son innecesarios para la comprensión de los conceptos que se persiguen sobre fiabilidad y rendimiento. Se debe tener en cuenta también que la mayor parte de estas herramientas no son *software* libre, sus licencias suelen ser bastante caras y las versiones gratuitas tienen restringidas muchas de sus utilidades y además suelen ser dependientes de un periodo de prueba.

La aplicación EMSI proporciona una evaluación del rendimiento y la fiabilidad de sistemas de una forma simple, ligera, concisa y sobre todo fácil de utilizar para usuarios inexpertos [7].

2. Sistemas informáticos y EMSI

Un sistema informático está compuesto por equipos y personal que realiza funciones de entrada, proceso, almacenamiento, salida y control de la información; con el objetivo de realizar una tarea al procesar los datos necesarios [8,9].

Existen tres partes muy importantes que influyen en la creación de un sistema informático: *hardware*, *software* y recursos humanos. Un sistema informático puede estar formado por un solo ordenador compuesto y a su vez por varios dispositivos, o puede ser el resultado de la conexión de varios sistemas más sencillos con el objetivo de formar uno más grande y complejo. Los sistemas informáticos se pueden clasificar con base en el uso y funcionamiento para el que han sido concebidos: 1. *De uso general*. Se utilizan para ejecutar todo tipo de aplicaciones sin dedicarse a ninguna en particular, en este apartado estarían los ordenadores personales; 2. *De uso específico*. Ejecutan un conjunto reducido de aplicaciones. Los componentes que forman estos sistemas están configurados para optimizar los resultados de la ejecución de dichas aplicaciones.

Los componentes encargados de formar un sistema informático se pueden dividir en las siguientes categorías: 1. *Los componentes físicos*. Constituyen el *hardware* del sistema informático y proporcionan la capacidad y la potencia de cálculo del sistema global; 2. *Los componentes lógicos*. Constituyen el *software* del sistema informático y están formados por las aplicaciones, las estructuras de datos y la documentación asociada. El *software* se encuentra distribuido en el *hardware* y lleva a cabo el proceso lógico que requiere la información; 3. *Los componentes humanos*. Este grupo está formado por todas las personas que participan en el diseño, desarrollo, mantenimiento y utilización de un sistema

informático. Es importante destacar la gran importancia de este grupo, ya que es el usuario final del sistema, así como también se convierte en el encargado de mantener su buen funcionamiento y una correcta explotación del mismo.

Cada componente que forma parte de un sistema informático realiza una función concreta dentro del mismo, y tiene unas características asociadas que lo distinguen de otros componentes del mismo tipo existentes en el mercado. Los componentes, con sus respectivas características, que sirven para modelar el sistema informático y que son añadidos a la aplicación EMSI, son los siguientes:

1. Procesador; 2. Disco duro interno; 3. Memoria RAM; 4. Placa base; 5. Tarjeta gráfica; 6. Tarjeta de sonido; 7. Tarjeta de video; 8. Tarjeta de red; 9. Tarjeta USB; 10. Tarjeta SCSI; 11. Módem; 12. Dispositivos de interconexión de red; 13. Monitor; 14. Escáner; 15. Tableta gráfica; 16. Impresora; 17. Grabadora de CD; 18. Grabadora de DVD; 19. Teclado; 20. Ratón; 21. Disco duro externo; 22. Fuente de alimentación; 23. Ventilador.

2.1. Diseño de SSII con EMSI

EMSI dispone de un módulo dedicado al modelado de sistemas informáticos y componentes (“Computer System”). Este módulo ofrece las siguientes posibilidades: configurar los dispositivos que forman el sistema, añadiendo nuevos elementos, editando algún parámetro de los ya existentes o eliminando los que se consideren innecesarios en el sistema; especificar un nombre para el sistema informático en uso para diferenciarlo de otros creados anteriormente y guardar la información del sistema informático actual en un fichero con formato XML que se podrá cargar cuando se considere necesario, sin tener que crearlo de nuevo en las siguientes ocasiones en que se ejecute el programa. Mediante este módulo, se puede diseñar un sistema informático sobre el que posteriormente se puede realizar cualquier tipo de estudio relacionado con el rendimiento y fiabilidad, gracias a los demás módulos que forman la aplicación. La figura 1 muestra un ejemplo de sistema informático con siete componentes.

3. Naturaleza del problema de la fiabilidad

En todos los ámbitos de la ingeniería es fundamental el estudio del tiempo transcurrido hasta que se produce un fallo en un sistema. La fiabilidad se refiere a la permanencia de la Calidad de los productos o servicios a lo largo del tiempo. Decimos que un aparato o componente es fiable si desarrolla adecuadamente su labor a lo largo de su vida útil. Un aparato fiable funcionará correctamente durante su vida, mientras que otro que no lo sea, dará numerosos problemas. El estudio de la calidad, en una primera etapa, se limita a garantizar que el producto sale de fábrica en buenas condiciones. La fiabilidad intenta garantizar que el producto permanecerá en buenas condiciones durante un periodo razonable de tiempo. Los consumidores actuales exigen calidad/fiabilidad a cualquier bien duradero que adquieran. De hecho, la legislación evoluciona otorgando responsabilidad a fabricantes o constructores durante determinados periodos en los que deben

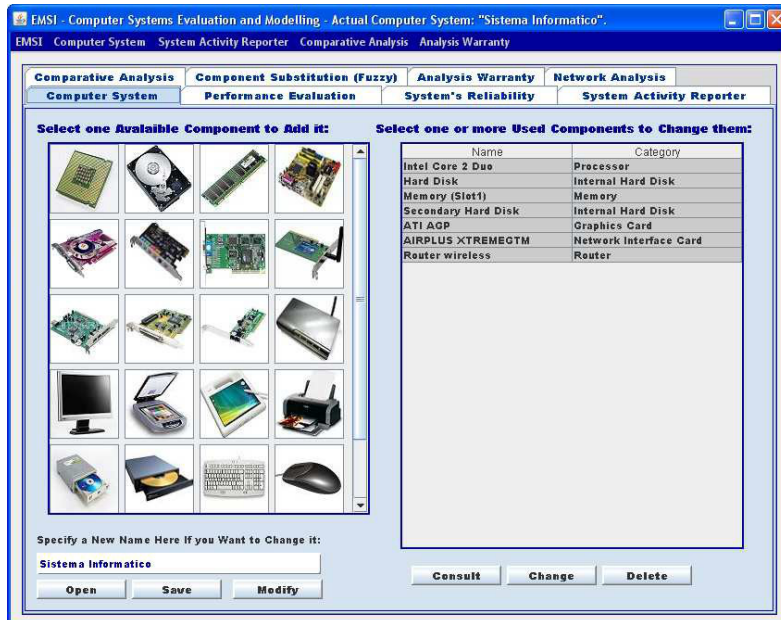


Figura 1. Sistema informático.

hacerse cargo de los fallos de los productos por defectos ocultos que pudieran aparecer tras la adquisición y uso. La competencia en los mercados es tal, que la salida de productos o servicios de baja calidad/fiabilidad es cada vez más difícil y únicamente sobreviven a largo plazo aquellas empresas con una excelente imagen de calidad y fiabilidad.

El concepto más simple de fiabilidad es aquel que comprueba que el producto cumple ciertas especificaciones, y cuando esto ocurre, es enviado al cliente [8]. El cliente por su parte acepta que el producto pueda fallar con el tiempo, y en algunos casos el período de garantía es una forma de prever esta posibilidad a corto plazo. Todo esto conduce a la necesidad de considerar un control de calidad basado en el tiempo. La fiabilidad es por tanto un aspecto de la incertidumbre en ingeniería, ya que el hecho de que un sistema funcione durante un cierto período de tiempo, sólo puede ser estudiado en términos de probabilidad. De hecho, la palabra fiabilidad tiene una definición técnica precisa:

Fiabilidad es la probabilidad de que un dispositivo realice adecuadamente su función prevista a lo largo del tiempo, cuando opera en el entorno para el que ha sido diseñado.

Resumiendo, podemos definir que el problema fundamental en fiabilidad es estimar la vida de un producto o sistema y la probabilidad de que se produzca un fallo en cada momento.

3.1. Análisis de fiabilidad de un sistema según su estructura

Cualquier sistema (mecánico, eléctrico, etc.) está constituido por una serie de bloques funcionales o dispositivos interconectados de forma tal, que sean capaces de realizar unas funciones concretas. Estos bloques funcionales pueden estar constituidos por un único componente o por complejos subsistemas, dependiendo del tipo de sistema y de las interconexiones en el mismo. El estado de los componentes (funcionamiento, fallo, funcionamiento deficiente, etc.) y la estructura del sistema determinan si un sistema está funcionando o no. La estructura del sistema se describe por un diagrama lógico que ilustra la relación entre componentes y funcionamiento satisfactorio del sistema.

En definitiva, el cuantificar la fiabilidad de un sistema o mejorar la fiabilidad de un sistema requiere, generalmente, considerar la estructura del sistema y la fiabilidad de sus componentes. Por tanto en el estudio de la fiabilidad de un sistema, el primer paso consiste en realizar un análisis de los modos de fallo de todos los componentes del sistema y sus efectos en el mismo. Este análisis se conoce como FMEA (*Failure Mode and Effects Analysis*) o AMFE (Análisis de los Modos de Fallo y Efectos). Se desarrolló a mediados del siglo XX por ingenieros en armamento. El FMEA requiere un análisis cualitativo del sistema y sus componentes, y por ello debe ser conducido por los ingenieros durante la etapa de diseño del sistema.

Hay que tener especial cuidado a la hora de definir los fallos para que no sean ambiguos. Éstos fallos deben estar relacionados siempre con un parámetro que se pueda medir, o estar ligados a una clara indicación libre de interpretaciones subjetivas. A todo esto, no es inevitable que aparezcan variaciones subjetivas al validar los fallos (normalmente cuando la procedencia de los datos no está controlada). Las especificaciones del entorno deben incluir las cargas, temperaturas, humedades, vibraciones y todos los parámetros necesarios que puedan condicionar la probabilidad de fallo del producto o sistema. Éstos requisitos deben establecerse de manera que sean verificables y lógicos, y deben estar relacionados con las distribuciones correspondientes.

3.2. Modelos matemáticos de distribución de probabilidad de fallos

En principio, se puede utilizar cualquier distribución de probabilidad para crear un modelo de duración de equipos o sistemas. En la práctica, las distribuciones con funciones de riesgo monótonas parecen más realistas y, dentro de esta clase, existen unas pocas que se considera que proporcionan los modelos más razonables de fiabilidad de dispositivos (ver figura 2).

- *Ley exponencial de fallos: Tasa de fallos constante.* La distribución que se utiliza con más frecuencia para modelar la fiabilidad es la Ley exponencial porque es sencilla de tratar algebraicamente y se considera adecuada para modelar el intervalo de vida funcional del ciclo de vida del dispositivo. De hecho, la distribución exponencial aparece cuando la tasa de fallos es constante, es decir, la probabilidad de que una unidad que está trabajando falle

en el próximo instante es independiente de cuánto tiempo ha estado trabajando. Esto implica que la unidad no presenta síntomas de envejecimiento: es igualmente probable que falle en el instante siguiente cuando está nueva o cuando no lo está.

- *Ley Weibull: Tasas de fallos crecientes y decrecientes.* Una gran mayoría de los equipos reales no tienen una tasa de fallos constante porque es más probable que fallen a medida que envejecen. En este caso la tasa de fallos es creciente. Aunque también es posible encontrar equipos con tasas de fallos decrecientes. Por ello, la distribución Weibull se utiliza frecuentemente en el desarrollo de modelos de fiabilidad. Tiene la ventaja de la flexibilidad a la hora de crear modelos de varios tipos de comportamiento de riesgo, y también es manejable algebraicamente. Fue propuesta por el investigador sueco Waloddi Weibull, en 1939 para estudios de fatiga de los metales. Es una distribución que representa adecuadamente el comportamiento de los metales y los sistemas o componentes frente a problemas de fatiga. Posteriormente se ha ido aplicando como distribución de vida para distintos sistemas de ingeniería. Se trata de la distribución más importante para recoger el comportamiento frente al fallo en sistemas eléctricos, mecánicos, electromecánicos y electrónicos.
- *Ley Lognormal.* Su función de riesgo es creciente y suele utilizarse para modelar la fiabilidad de componentes estructurales y electrónicos. Su desventaja refiere a que es bastante difícil tratarla algebraicamente, pero su ventaja surge naturalmente como la convolución de distribuciones exponenciales. Por tanto, tiene un interés práctico considerable con relación a los procesos de fallos físicos. Es un modelo adecuado para representar el tiempo empleado en una reparación, ya que una proporción no muy elevada de reparaciones, pero sí significativa, conllevan un tiempo alto de reparación; aunque la mayoría se realiza dentro de un intervalo de tiempo alrededor de la moda, siendo en este caso la función de riesgo una tasa de reparaciones. La propensión a finalizar una reparación en un instante t , sabiendo que antes no se ha terminado, crece con el tiempo hasta llegar a un instante donde dicha propensión a finalizar la reparación es máxima. Pasado ese instante dicha propensión disminuye con el tiempo, lo que significa que cuanto más tiempo lleve el equipo sin haberse reparado, más difícil es que se acabe su reparación. Lo que vendría a justificar el hecho constatado de que hay reparaciones que después de llevar mucho tiempo en el taller, no llegan a finalizarse.

3.3. El entorno en los procesos de fallos

Otro de los elementos importantes de la definición de fiabilidad es el entorno. La imposición de fuerzas (energía) sobre el sistema y sus componentes desde el entorno ocasionan en su mayoría los fallos del sistema debido al entorno. Estas fuerzas inducen y sostienen el progreso de varios tipos de procesos de deterioro, los cuales finalmente tienen como resultado el fallo de componentes. Existen dos tipos de modelos de procesos de degradación de componentes: los modelos de fallos mecánicos y los modelos de fallos electrónicos.

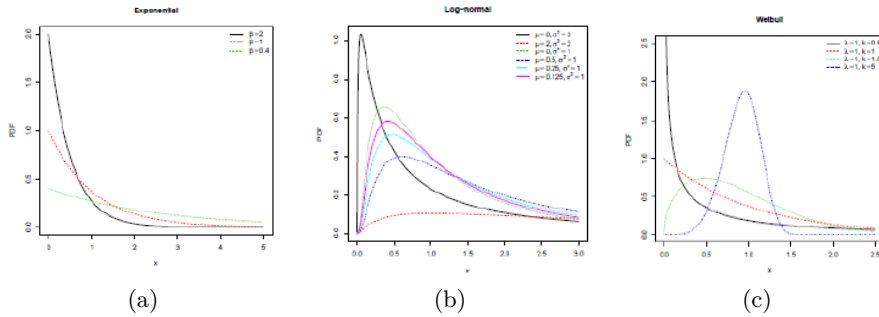


Figura 2. Distribuciones de probabilidad utilizadas en análisis de fiabilidad.

- *Modelos de fallos mecánicos.* En los mecánicos, se han desarrollado modelos de fallos desde una perspectiva mecánica o químico-eléctrica. A menudo se considera que la fiabilidad de los equipos mecánicos depende de la integridad estructural, la cual es influenciada por las cargas aplicadas y la fuerza inherente. En cuanto a la químico-eléctrica, se ha considerado usualmente como dependiente de la estabilidad material, a pesar de exposiciones a reacciones químicas hostiles como la oxidación.
- *Modelos de fallos electrónicos.* Los modelos de fiabilidad de dispositivos eléctricos y electrónicos se deben a observaciones empíricas y fueron desarrollados con posterioridad a los modelos de fiabilidad mecánicos. La mayoría de los modelos desarrollados se basan en la idea de que los procesos de degradación de los dispositivos electrónicos son esencialmente reacciones de conversión química, que tienen lugar en los materiales que integran los dispositivos. Consecuentemente, muchos modelos están basados en la ecuación de tasa de reacción de Arrhenius, que tomó su nombre del químico del siglo XIX quien desarrolló la ecuación durante el estudio de reacciones irreversibles como la oxidación.
- *Otros aspectos de los procesos de fallos.* Aspectos como aceleración de la edad (manipulación del entorno de funcionamiento se puede utilizar para incrementar la tasa de envejecimiento de una muestra de dispositivos) o crecimiento de la fiabilidad (creencia de que el diseño y el desarrollo de un nuevo dispositivo, y la evolución de los métodos de fabricación del nuevo diseño, tienen como resultado una mejora en la fiabilidad de una muestra de dispositivos) son puntos para evaluar a la hora de la aparición de posibles fallos en los sistemas.

3.4. Gestión de la fiabilidad como estrategia corporativa

Un programa realmente efectivo de fiabilidad sólo puede existir en una organización donde el cumplimiento de los objetivos de fiabilidad esté reconocido como parte integrante en la estrategia corporativa. En los casos contrarios, es de los primeros en ser recortados en cuanto existen presiones de costes o plazos.

Puesto que la calidad de la producción será el determinante final de la fiabilidad, el control de la calidad es una parte integral del programa de fiabilidad. El programa de control de calidad debe estar basado en los requisitos de fiabilidad y no ir dirigido únicamente a reducir costes de producción. El programa de control de calidad contribuirá de forma efectiva al control de fiabilidad, pues los procedimientos del primero están ligados a factores que puedan influir en el segundo, y no sólo a formas o funciones, sino a los datos de pruebas de control de calidad que están integrados con el resto de datos de fiabilidad, con el fin de observar si el personal de control de calidad está formado para reconocer la relevancia de su trabajo a la fiabilidad, así como motivado para contribuir a su cumplimiento. Resulta costoso llegar a objetivos elevados de fiabilidad, y más cuando el producto o sistema es complejo. Pero a todo esto, la experiencia demuestra que todos los esfuerzos de un programa de fiabilidad bien gestionados son rentables, ya que resulta menos costos descubrir y corregir deficiencias durante el diseño y desarrollo que corregir el resultado de fallos producidos durante el funcionamiento del producto o sistema. Según la naturaleza del programa estaremos ante el caso de un tipo de coste u otro. Si se trata del diseño de un producto y colocarlo en el mercado se tratará de coste de fiabilidad, y si, de forma contraria, se trata del diseño de un sistema por encargo específico de un cliente se hablará de coste de ciclo de vida.

El coste de fiabilidad incluye todos los costes imputados durante el diseño, producción, garantía, etc. y está basado en el binomio cliente-usuario, mientras que el coste de ciclo de vida está integrado por todos los costes imputados por el sistema a lo largo de su vida: desde la concepción hasta su retirada al final de su vida útil, y este tipo de coste está basado en perspectiva del fabricante con una responsabilidad limitada durante la vida del producto. Por tanto, hay una relación entre fiabilidad de un sistema y el coste de diseño-desarrollo.

Hay que resaltar que los programas de fiabilidad están normalmente limitados por los recursos que se les puedan destinar durante las fases de diseño y desarrollo. La asignación de recursos a las actividades de un programa de fiabilidad deben estar basadas en una consideración de los riesgos asociados, siendo un valor subjetivo basado en la experiencia.

4. Fiabilidad de componentes en EMSI

La fiabilidad tiene una gran importancia dentro de la evaluación del rendimiento ya que a la hora de configurar un sistema informático se quiere que sea lo más potente posible en términos de rendimiento, dentro de un presupuesto limitado, y que tenga una esperanza de vida alta ya que de nada sirve un componente con un gran rendimiento si va a fallar pronto y va a ser necesario sustituirlo. Cada componente tendrá asociado una distribución probabilística que permitirá calcular su fiabilidad, prestando especial interés a las distribuciones que acabamos de presentar y ya ampliamente probadas por estos modelos. No obstante, sería conveniente analizar las distribuciones empíricas de los datos del tiempo hasta el fallo realizando los ajustes necesarios a un determinado modelo

de probabilidad, independientemente de las especificaciones que nos pueda dar el proveedor correspondiente.

EMSI dispone de un módulo donde se realizan automáticamente los cálculos en relación a la fiabilidad de los componentes que forman el sistema informático arrojando gráficas e informes descriptivos indicando la probabilidad de fallo del componente en cuestión en un tiempo concreto así como su esperanza de vida. Dicho módulo permite modelar la función de fiabilidad asociada a cada componente, y los datos que definen a cada una, existiendo la opción de guardarlos para no tener que volver a introducirlos en posteriores ejecuciones en las que se quiera analizar el mismo sistema. Así mismo, EMSI permite obtener gráficas e informes sobre los resultados de realizar un análisis de fiabilidad con los datos introducidos previamente. Los resultados mostrados son relativos a un rango de tiempo predefinido por la aplicación pudiendo cambiarse manualmente para observar un tiempo concreto. En la aplicación se ha incluido la opción de personalizar el tiempo de uso de cada componente. Lo más normal es que un componente no esté activo el 100 % del tiempo en el que el sistema completo se encuentra en marcha, por lo que es imprescindible adaptar estas variables en cada sistema informático para optimizar los resultados.

La Figura 3 muestra un ejemplo de la ejecución, donde se estudia la fiabilidad del procesador del sistema. Para ello se selecciona el procesador en la tabla superior izquierda y se le proporciona una distribución y unos parámetros. En este caso se ha elegido una distribución exponencial.

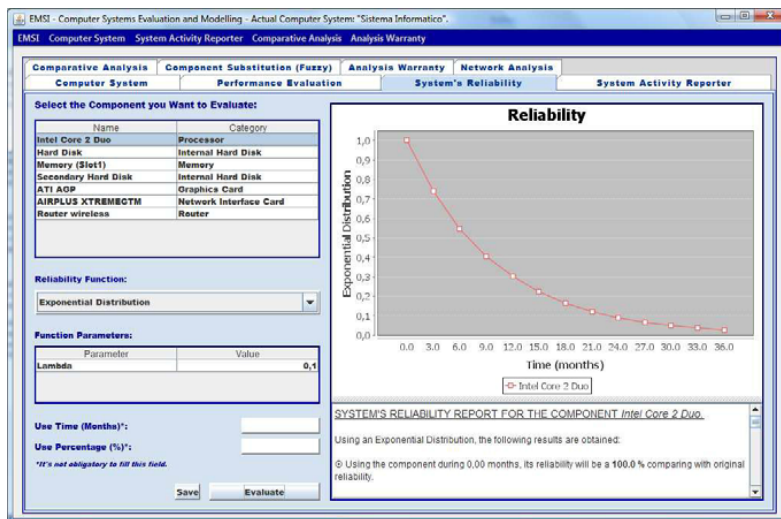


Figura 3. Fiabilidad del sistema.

Se puede observar en la gráfica de la Figura 3 que la fiabilidad del procesador (en un tiempo de uso del 100 %) va bajando progresivamente. Este comportamiento del procesador cambiaría si el tiempo de uso fuera menor al 100 %, cosa que parece bastante razonable. De hecho si el tiempo de uso fuera de un 50 % la fiabilidad del componente decrece mucho más lentamente que antes, y por lo que muestra el informe en el mes 90 tendría un 1,11 % de fiabilidad y el 0,1 % no se esperaría hasta pasados 180 meses.

5. Monitorización de sistemas

Un monitor es una herramienta diseñada para observar la actividad de un sistema informático mientras es utilizado por los usuarios. Las funciones principales de los monitores incluyen observar el comportamiento del sistema, recoger datos estadísticos sobre él, analizar los datos previamente recogidos y mostrar resultados del análisis. La monitorización de un sistema informático permite recopilar y analizar información sobre el estado del sistema pudiendo ayudar a la detección de cuellos de botella que limiten el rendimiento del sistema o lo sobrecarguen [9]. Antes de analizar un informe de monitorización conviene haber recogido previamente la mayor cantidad de información posible para tener unos datos realmente fiables que no den lugar a engaño. A la hora de recoger información sobre el sistema, esta se puede obtener de dos maneras: 1. Medida por muestreo, cada período fijo de tiempo y 2. Medida por detección de eventos, cada vez que ocurre un evento en el sistema. En este caso la cantidad de información recogida depende directamente de la frecuencia de eventos mientras que en la medida por muestreo solo depende del tiempo en el que se tenga el monitor recogiendo información. Los monitores se pueden clasificar en tres tipos diferentes:

Los Monitores *software*, son programas instalados en el sistema, y son los más usados. Activarlos implica ejecutar instrucciones del monitor en el procesador del sistema monitorizado, pero eso produce una sobrecarga en el sistema que habrá que controlar para que sea lo menor posible. Si no se pudiera controlar el factor de la sobrecarga, los resultados arrojados por el monitor no serían fiables a la hora de analizar el rendimiento del sistema.

Los Monitores *hardware*, son dispositivos externos al sistema, se utilizan sólo en entornos muy específicos. Se conectan al sistema a monitorizar mediante sondas electromagnéticas. Tienen la ventaja respecto a los monitores *software* ya que no usan recursos del sistema monitorizado por esto no producen sobrecarga y son muy rápidos al tratarse de circuitos electrónicos. Sin embargo, hace falta personal especializado para su utilización, la instalación de sondas no es sencilla y no todas las magnitudes son medibles por *hardware*. La figura 4 muestra un ejemplo de monitor *hardware*.

Los Monitores híbridos, formados por una parte de *hardware* y otra parte de *software*. La primera actúa como un dispositivo de entrada/salida que guarda, analiza y procesa la información enviada por la parte *software*; mientras que la parte *software* se trata de instrucciones especiales de entrada/salida añadidas

al código del sistema operativo y actúa como una sonda recogiendo información para enviarla a la parte *hardware* para su posterior procesamiento.

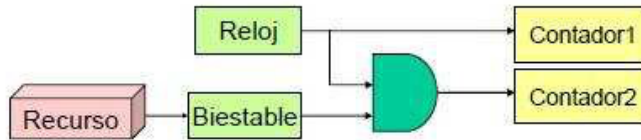


Figura 4. Monitor *hardware*.

5.1. El monitor SAR

El monitor SAR (*System Activity Reporter*) es una de las herramientas *software* más potentes disponibles actualmente para monitorizar sistemas informáticos. Es un monitor muy utilizado por los administradores de sistemas Unix para la detección de cuellos de botella. Al ser un monitor de tipo *software* el sistema tendrá una pequeña sobrecarga debido a su ejecución [10]. Este monitor se puede ejecutar en dos modos distintos: 1. *Modo interactivo*. El monitor recoge información actual sobre qué está pasando en el día de hoy o en ese mismo instante en el sistema. 2. *Modo histórico*. Para obtener información sobre monitorizaciones realizadas en días pasados y que se encuentran guardadas en ficheros históricos. La Figura 5 muestra un ejemplo de salida del monitor SAR.

```

$ sar
00:00:00      CPU      %user      %nice    %system    %idle
00:05:00      all       0.09       0.00     0.08     99.83
00:10:00      all       0.01       0.00     0.01     99.98
...
11:15:00      all       0.02       0.00     0.02     99.96
11:20:00      all       0.44       0.00     0.20     99.36
11:25:00      all       0.05       0.00     0.02     99.92
    
```

Figura 5. Ejemplo de salida del monitor SAR.

El funcionamiento del monitor (ver Figura 6) se basa en dos órdenes complementarias entre sí:

1. SADC (System Activity Data Collector) es el encargado de recolectar los datos que el sistema operativo guarda automáticamente en diversos contadores y

que provienen de la actividad de cada componente. Como resultado de la recolección, la instrucción SADC generará un registro binario con toda la información obtenida.

2. SAR (System Activity Reporter) es el encargado de transformar el registro binario a un fichero de texto legible con los datos solicitados por el usuario, ya sean de una ejecución en tiempo real o de ejecuciones anteriores.

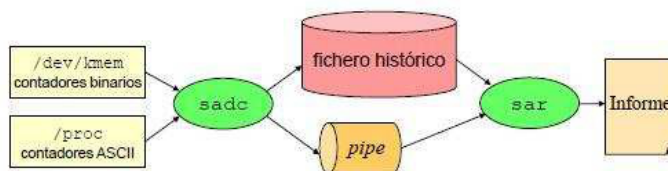


Figura 6. Funcionamiento monitor SAR.

El monitor SAR tiene una gran cantidad de parámetros según lo que interese medir cada vez que se ejecuta.

5.2. Monitorización de sistemas informáticos en EMSI

EMSI dispone de un módulo que permite obtener gráficas descriptivas —de las métricas que se necesiten— para poder evaluarlas y compararlas fácilmente a partir de los datos de monitorización obtenidos en un sistema tras ejecutar convenientemente el monitor SAR. Con este módulo el usuario podrá: seleccionar la opción de monitorización que desea aplicar, así como el número de muestras y el intervalo temporal de separación que más le convenga según la monitorización previa realizada. Introducir los datos correspondientes a cada una de las métricas relacionadas con la opción de monitorización escogida (ver Figura 7). Y generar gráficas como las de la Figura 8, a partir de la información obtenida que permita comparar fácilmente la evolución temporal de cada métrica. Así pues, se evaluará de forma visual, cuál de ellas tiene un comportamiento inapropiado para actuar sobre el sistema monitorizado de la manera más adecuada.

6. Análisis Comparativo de Sistemas

La comparación de sistemas para saber cuál de ellos se comporta mejor ante una carga determinada es un aspecto muy importante si el computador se va a dedicar a unas aplicaciones específicas, en cambio de un uso general. Para ello se usa la referenciación, una técnica usada para la comparación de rendimientos de sistemas ante una misma carga.

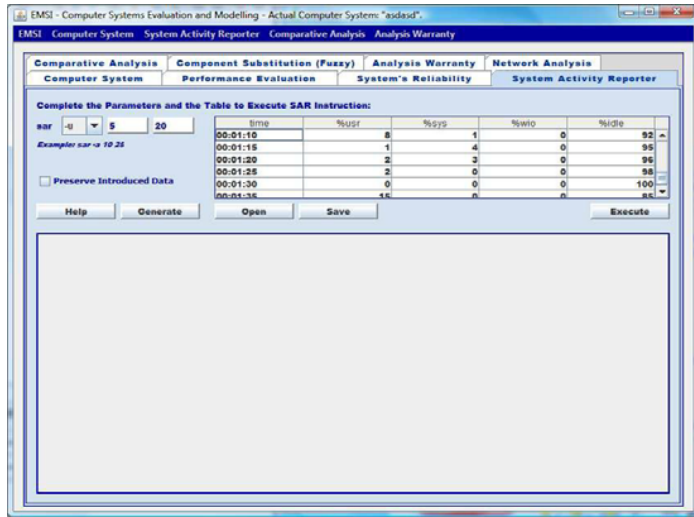


Figura 7. Informe de la actividad del sistema (SAR).

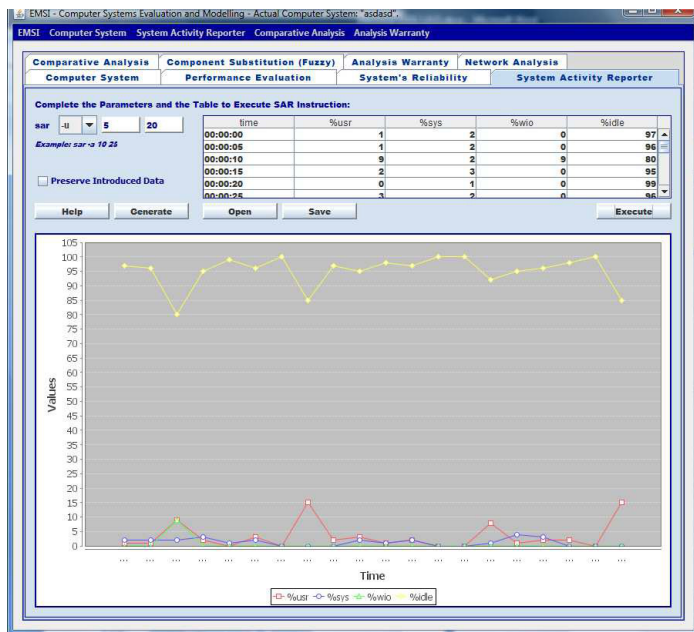


Figura 8. Gráfica de actividad del sistema.

Existen varios índices para medir el rendimiento, las más utilizadas han sido los MIPS (*Million Instructions Per Second*) y MFLOPS (*Million Floating*

point Operations Per Second). Sin embargo, ninguna de estas dos medidas es realmente fiable. Los MIPS no tienen en cuenta el repertorio de instrucciones y un sistema que utilice más instrucciones que otro, no tiene por qué ser más lento. El repertorio de instrucciones en coma flotante varía de una arquitectura a otra y, dentro de una misma arquitectura, cada instrucción tiene un tiempo distinto que puede variar según los operandos. No es lo mismo una suma que una multiplicación por ejemplo, por ello, los MFLOPS tampoco son adecuados. Para intentar solucionar este problema, se utilizan los MFLOPS normalizados que consideran la complejidad de las operaciones en coma flotante. Sin embargo siguen teniendo las mismas desventajas que los MIPS.

La medida más fiable es el tiempo de ejecución. Al ejecutar un determinado programa, un dato completamente objetivo se refiere a que un sistema rendirá mejor que otro si es capaz de ejecutarlo en menos tiempo. Esta medida depende exclusivamente del número de instrucciones que se tienen que ejecutar (I), del promedio de ciclos que la máquina tarda en completar una instrucción (CPI) y del periodo de reloj del procesador. Para más detalle, ver [10].

6.1. Medidas del Rendimiento

Expresar el rendimiento no es sencillo, ya que es una variable multidimensional, y para ello habría que expresar muchos índices. Sin embargo, a la hora de comparar dos sistemas entre sí, resulta más sencillo si se utiliza un único índice de rendimiento. Como el objetivo es expresar todas las variables en una sola, suelen utilizarse medias: (aritmética, armónica y geométrica) y sus normalizaciones. Para normalizar rendimientos una vez obtenidos los resultados de las medias, el índice que se suele utilizar es el ratio: cociente entre los valores de la máquina de referencia y los valores de cada sistema para obtener las aceleraciones de cada uno respectivamente.

Cuando se obtienen resultados diferentes de rendimiento tras la ejecución de n programas en dos máquinas distintas es necesario saber si las diferencias son significativas o no. Para ello se utiliza la inferencia estadística: métodos de estimación y contrastes de hipótesis.

6.2. Análisis Comparativo de Sistemas en EMSI

EMSI ofrece la posibilidad de realizar todos los cálculos relativos a la comparación de sistemas para una carga determinada de forma automática y obtener gráficos e informes descriptivos. En ella, el usuario puede:

- Indicar el número de programas ejecutados y el número de máquinas que desea comparar con una máquina de referencia que aparece por defecto.
- Introducir los datos correspondientes a los tiempos de ejecución de cada programa, en cada una de las máquinas que intervienen en las operaciones posteriores como se puede ver en la figura 9 y salvarlos para no tener que volver a introducirlos en otras ocasiones.

- Generar gráficas de distinto tipo, por ejemplo: gráficas que permitan evaluar fácilmente las medias normalizadas de cada sistema con respecto a la máquina de referencia, o gráficas como las mostradas en la Figura 10 con los ratios resultantes al ejecutar cada programa en una máquina, comparándolos con los tiempos de la máquina de referencia.
- Generar informes que detallen cuánto más rápidos son los sistemas mostrados con respecto a los demás, incluido el sistema de referencia y los intervalos de confianza que indican si las diferencias entre ellos son significativas realmente. La Figura 11 muestra un ejemplo de informe.

Complete the Data and the Table to Compare Computers:		E.T -> Execution Time (in seconds)				
Number of Programs:	12	A	Program Weights	Reference System	System1 (E.T)	System2 (E.T)
Number of Systems:	2	Program 6	0,08	390	366	320
<input type="checkbox"/> Preserve Introduced Data		Program 7	0,08	786	642	642
		Program 8	0,08	777	786	767
		Program 9	0,08	780	675	675
		Program 10	0,08	700	682	573
		Program 11	0,08	720	710	687
		Program 12	0,12	1.500	1.342	1.208

Figura 9. Análisis comparativo.

Mediante este módulo se puede aprender lo importante que es tener un sistema optimizado para el tipo de aplicaciones que se van a usar en él, observando la diferencia en los resultados según el tipo de media utilizada.

7. Análisis de garantías

El análisis de garantías estudia la fiabilidad de un sistema o sus componentes mediante técnicas de decisión bajo incertidumbre. Gracias al algoritmo de Hurwitz y conociendo los datos de puestas en marcha y elementos devueltos, se obtiene un análisis detallado, acompañado de gráficas, de la fiabilidad estimada de los componentes del sistema.

Hasta hace algunos años, la necesidad de tener un sistema fiable se limitaba a un reducido grupo de aplicaciones, aquellas cuyos fallos podían producir graves pérdidas económicas o humanas. En la actualidad se aplican a ordenadores de propósito general ya que, el coste de las reparaciones se ha incrementado, el sistema no debe tolerar un mal uso del mismo, o son sistemas más complejos, entre otras cosas.

La garantía de funcionamiento (*dependability*) de un sistema es la propiedad que permite a sus usuarios depositar una confianza justificada en el servicio que les proporciona. Un sistema informático está constantemente cambiando entre dos estados: funcionamiento correcto o sistema averiado. Se producen cambios

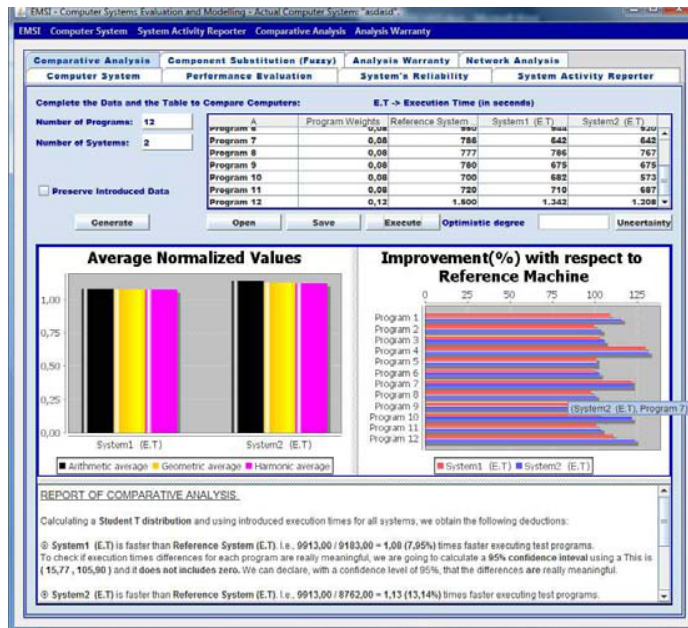


Figura 10. Gráfica comparación máquinas.

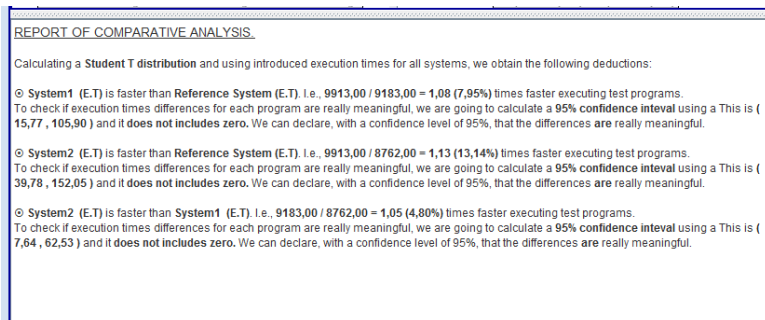


Figura 11. Informe comparación máquinas.

entre estos dos estados y disminuye la garantía del sistema debido a la existencia de fallos, errores y averías.

Hay dos formas principales de aumentar la fiabilidad y, en consecuencia, la garantía de un sistema informático. Prevención de fallos, intentando reducir la posibilidad de fallo eligiendo mejores componentes o mediante controles de calidad; y tolerancia a fallos, que lo que pretende es conseguir que el sistema siga funcionando a pesar de los diferentes fallos que puedan surgir. Los métodos

para obtener una confianza justificada en el sistema son eliminación de fallos y prevención de los mismos. El primero trataría de reducir la presencia de fallos y el impacto que su aparición causaría. Y el segundo consiste en obtener la garantía de funcionamiento a priori. Para ello se necesitaría realizar una evaluación del sistema respecto a los fallos.

En este artículo se aborda este último caso, obteniendo el dispositivo menos fiable; por lo tanto, el primero a tener en cuenta a la hora de sustituir componentes.

7.1. Análisis de garantías en EMSI

La aplicación EMSI proporciona un módulo para el Análisis de Garantías. Esta funcionalidad permite analizar la fiabilidad como garantía de un sistema informático o de componentes aislados. El estudio se realiza con base en unos datos de componentes puestas en marcha y componentes devueltas en un determinado tiempo, introducidas por el usuario. Concretamente con este módulo el usuario puede: 1. Cargar (y guardar) un sistema informático y obtener unas gráficas e informes descriptivos del análisis de la garantía del sistema completo; 2. Introducir componentes manualmente con sus datos para proceder a su análisis y 3. Ampliar el sistema informático cargado con componentes sueltos para comparar la fiabilidad de lo que ya se tenía con nuevas incorporaciones.

Mediante este módulo el usuario puede aprender todos los posibles usos de las garantías y su importancia a la hora de elegir entre un componente u otro [12]. En el siguiente ejemplo se presenta un análisis de las garantías de los componentes de un sistema informático. Tras cargar un sistema informático, se necesita introducir los datos de garantías de cada componente como se puede ver en la Figura 12. Es necesario rellenar los datos para todos los componentes que se quieran estudiar del sistema. Los coeficientes de cada mes aparecerán en la tabla superior derecha, acompañando a su componente correspondiente (ver Figura 13). Tras elegir un coeficiente de optimismo, y pulsar el botón “Generate” se obtienen dos gráficas descriptivas y un informe detallado con los resultados del estudio. La aplicación muestra en el informe un *ranking* de cuál componente obtiene mejores resultados (ver en la figura 14)

En otro ejemplo se compara un componente del sistema con otros nuevos. Para esta ocasión se elige sólo el componente del sistema que se quiere sustituir, rellenando sus datos de garantía. Mediante el botón “Components” se pueden ir añadiendo los elementos con los que se quiere comparar (ver Figura 15).

Tras introducir todos los elementos que se van a comparar, se elige el nivel de optimismo y se ejecuta. Los resultados se obtendrán de acuerdo con el algoritmo de Hurwick (ver la Figura 16).

Se puede observar que para un coeficiente de optimismo moderado de 0.6, EMSI propone el Modelo E como el componente que proporciona mejores garantías, ya que presenta unos resultados muy constantes y con un porcentaje de devoluciones bajo. La Figura 17 muestra los resultados correspondientes tras aplicar un coeficiente 1, que sería el grado de optimismo máximo.

En este caso el mejor componente es el Modelo C ya que al ser el grado máximo de optimismo se fijará en el componente que proporcione el mejor resultado en

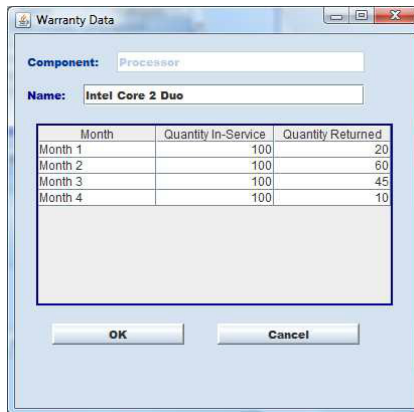


Figura 12. Datos de garantías de componentes.

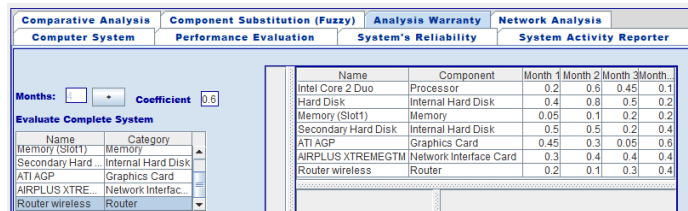


Figura 13. Análisis de garantía.

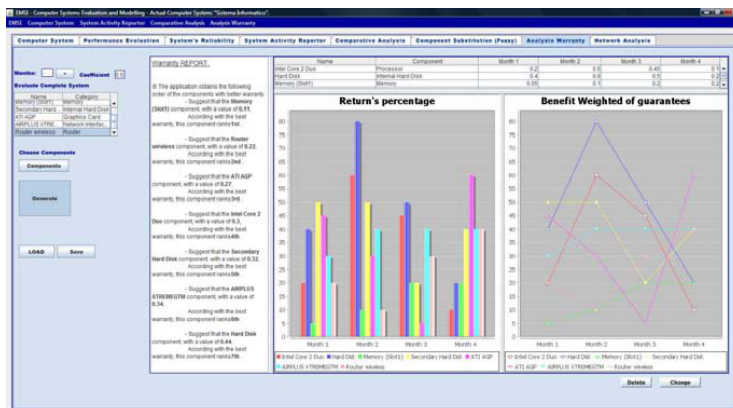


Figura 14. Resultados de análisis de garantías de componentes.

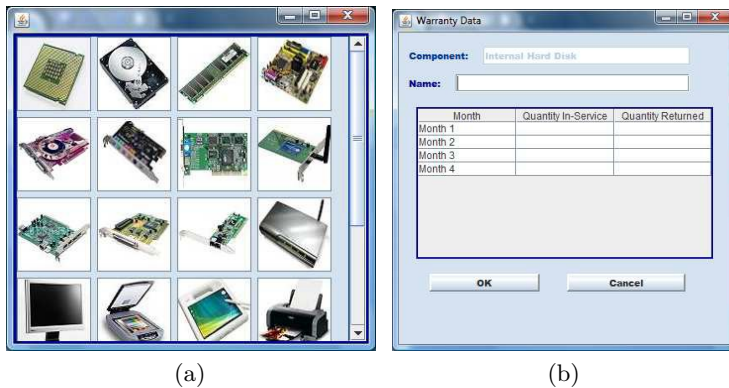


Figura 15. Ventanas diseñadas para añadir nuevos componentes a la comparación.

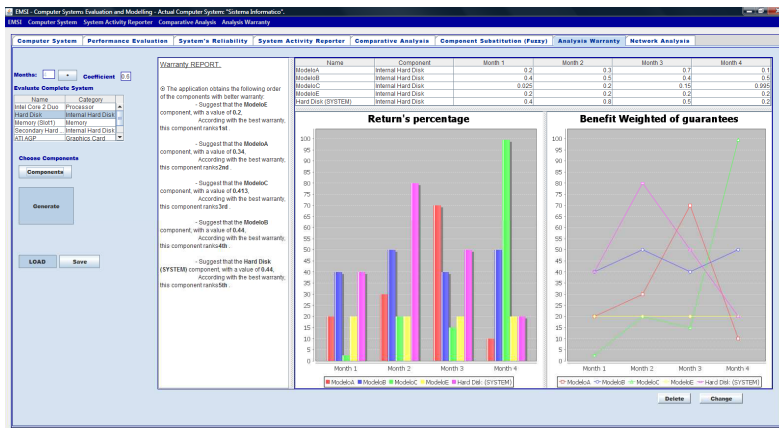


Figura 16. Resultados comparación nuevos componentes.

cualquiera de sus meses, obviando prácticamente que el resto de los resultados sean peores. Según vaya aproximándose a cero el coeficiente de optimismo, el *ranking* varía de acuerdo con los componentes que presenten mayor uniformidad en sus resultados.

8. Conclusiones

Los equipos y sistemas que diseñamos y adquirimos para satisfacer nuestras necesidades deben dar las prestaciones que de ellos esperamos con un elevado nivel de seguridad y confianza en su correcto funcionamiento. Esto dependerá siempre tanto de la importancia que para nosotros tenga la función desempeñada por ese equipo o sistema, como de las consecuencias de los fallos que puedan

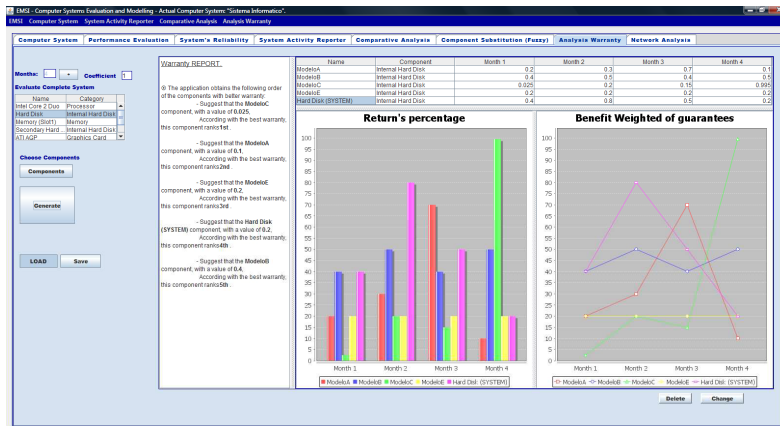


Figura 17. Resultados optimismo máximo.

presentarse. Por ello, es necesario considerar la fiabilidad como una disciplina más en el diseño de cualquier sistema, desde el análisis de la necesidad identificada hasta la retirada de servicio del sistema diseñado, y de forma integrada con el resto de disciplinas de apoyo logístico.

El objetivo de EMSI es crear una aplicación de evaluación de rendimiento y fiabilidad intuitiva y sencilla orientada al ámbito académico. El gran número de funcionalidades que ofrece la herramienta EMSI sirve al usuario para comprender la materia y ampliar los conocimientos sobre los que se basa la aplicación. Su diversidad, su facilidad de uso y sobre todo su gratuidad, hacen de EMSI una herramienta imprescindible para la realización de asignaturas enfocadas al estudio del rendimiento de sistemas.

Las posibles mejoras deberían ir encaminadas en la obtención de datos para hacer los diversos estudios que proporciona la aplicación.

Referencias

1. [en línea] <http://www.ucm.es/info/tecnomovil/>
2. SiSoftware Sandra (the System ANalyser, Diagnostic and Reporting Assistant), [en línea] <http://www.sisoftware.net/>
3. EVEREST Ultimate Edition – PC Diagnostics, [en línea] <http://www.lavalys.com/products/everest-pc-diagnostics>
4. Weibull++: Life Data Analysis Software Tool, [en línea] <http://www.reliasoft.com/Weibull/index.htm>
5. SYSmark® 2004 SE. Premier performance metric that measures and compares PC performance based on real world applications.
6. [en línea] <http://www.bapco.com/products/sysmark2004se/>
7. Standard Performance Evaluation Corporation, [en línea] <http://www.spec.org/>
8. Lopez, V.: Evaluación y Rendimiento de los Sistemas Informáticos. EME Editorial (2007).

9. Neil J.G: Analyzing Computer System Performance with Perl, PDQ, Ed. Springer, (2005).
10. Molero, X., Juiz, C., Rodeño, M.: Evaluación y modelado del Rendimiento de los Sistemas Informáticos. Pearson Prentice-Hall (2004).
11. [en línea] <http://www.sarcheck.com/>
12. Puigjaner, R., Serrano, J., Rubio, A.: Evaluación y Explotación de Sistemas Informáticos. Síntesis (1995).
13. Garantías de sistemas, [en línea] <http://informatica.uv.es/~rmtnez/ftf/teo/Tema01.pdf>



Obtención de ácidos grasos a partir de biomasa microalgal cultivada bajo diferentes condiciones de iluminación

Diego Rubio Fernández*, Claudia Chica**, Mónica Parra***

Universidad de América. Bogotá - Colombia

FECHA DE ENTREGA: 2 DE OCTUBRE DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: 3 DE ABRIL DE 2013

Resumen Se considera que los ácidos grasos provenientes de la biomasa microalgal tienen el potencial de ser utilizados como materia prima para la producción de biocombustibles como el biodiesel o para suplementos alimenticios. El tratamiento experimental consistió en cultivar las microalgas bajo diferentes parámetros de luz, incluidos el fotoperiodo y la longitud de onda. Para cada tratamiento, se cultivó la microalga *Chlorella* sp desde 0.5 ml y se escaló hasta 5 litros; se determinó la velocidad de crecimiento de cada microalga, y la composición de ácidos grasos de uno de los tratamientos fue establecida.

El tratamiento de luz roja bajo un fotoperiodo de doce horas luz y doce horas oscuridad presentó la mayor tasa de crecimiento de 2.33^9 células/día; los ácidos grasos obtenidos mostraron una importante cantidad de ácido oleico, indicando un fuerte potencial de la biomasa de las microalgas para ser utilizadas en la industria alimenticia.

Abstract It is considered that microalgae fatty acids have the potential to be used as raw material for the production of biofuels such as biodiesel or food supplements. The experimental treatment consisted in the exposure of the microalgae to different light color and photoperiod. For each treatment, microalgae *Chlorella* sp was cultivated from a 0.5 ml inoculum and escalated to 5 liters; the growth speed of the microalgae was determined, and the composition of fatty acids of one of the treatments was established.

The treatment of red light under a photoperiod of twelve hours of light and twelve of dark showed the highest growth rate of 2.33^9 cells/day; the fatty acids obtained showed an important quantity of oleic acid, indicating

* Docente Investigador Universidad de América. Grupo de Investigación en Energías Alternativas, línea de investigación en biohidrógeno y biocombustibles. diego.rubio@profesores.uamerica.edu.co

** Estudiante de X semestre de Ingeniería Química (en este momento egresada) Universidad de América Grupo de Investigación en Energías Alternativas, línea de investigación en biohidrógeno y biocombustibles. claurisr@hotmail.com

*** Estudiante de X semestre de Ingeniería Química (en este momento egresada) Universidad de América Grupo de Investigación en Energías Alternativas, línea de investigación en biohidrógeno y biocombustibles. monis_f1@hotmail.com

a strong potential of the microalgae biomass for its use in alimentary industry.

Palabras Clave: ácidos grasos, biomasa, *Chlorella* sp, ácido oleico.

Keywords: fatty acids, biomass, *Chlorella* sp, oleic acid.

1. Introducción

Las microalgas son un grupo altamente diverso de organismos unicelulares entre los que se encuentran protistas eucarióticos y cianobacterias procarióticas, que pueden crecer rápidamente debido a su estructura simple y tienen un alto potencial para la producción de sustancias de interés [9].

Las materias primas para la producción de lípidos y aceites son de interés prioritario, pues la demanda de este tipo de sustancias se encuentra en aumento para la producción de alimentos, la síntesis de biocombustibles o sustancias farmacéuticas de interés; los procesos de producción masiva de microalgas tienen el potencial de ser aplicados a la industria alimenticia, farmacéutica o de biocombustibles; sin embargo, el biodiesel a partir de aceites de microalgas, aun no compite en términos de costos con los aceites obtenidos de otros cultivos [11], aunque en términos de rendimiento, los cultivos de microalgas sean comparativamente superiores [2]; el conocimiento referente a los parámetros de producción de biomasa microalgal desde la escala experimental, pueden ser probados en mayores escalas, constituyéndose en tema de investigación del área de ingeniería química.

Los estudios recientes de producción de ácidos grasos a partir de microalgas, buscan principalmente determinar métodos adecuados para que los rendimientos permitan por ejemplo, producir biodiesel de forma sostenida; sin embargo, los aceites microalgales tienen otras aplicaciones importantes, entre las cuales se encuentra su uso como aditivo nutricional en alimentos para recién nacidos [12]. Los ácidos grasos poliinsaturados a partir de microalgas, tienen ventajas sobre los ácidos grasos de origen animal, principalmente de pescado, los cuales en muchos casos tienen olores desagradables, contaminación con metales pesados, presencia de colesterol, y producción variable, además de tener una composición muy heterogénea que dificulta la purificación [8].

Teniendo en cuenta la relación entre generación de biomasa y producción de lípidos, las microalgas pueden dividirse en dos grupos: de rápido crecimiento y baja acumulación de lípidos; por ejemplo, *Chlorella vulgaris* y de alta acumulación de lípidos pero tiempos de duplicación poblacional largos, o producción de biomasa poco eficiente, por ejemplo, *Botriococcus brauni* [3].

En [4] analizaron la producción de lípidos en *Chlorella vulgaris* y determinaron una productividad de 147 mg/1/día de ácidos grasos, concluyendo que el acoplar procesos de tipo ambiental como el tratamiento de aguas con la generación de biomasa, se pueden disminuir los costos y aumentar las eficiencias. En [6], establecieron un método para aumentar la producción de lípidos en *Chlorella vulgaris*, variando y ajustando las condiciones de los cultivos, concluyendo que las condiciones de cultivo influyen en la producción de biomasa y acumulación

de ácidos grasos; en este contexto, se estableció un proceso para la producción de ácidos grasos a partir de cultivos de la microalga *Chlorella* sp, en los que se evaluaron la longitud de onda y el fotoperiodo como parámetros para mejorar el crecimiento y la producción de biomasa de las microalgas.

2. Materiales y métodos

2.1. Microalga y condiciones de cultivo

Se cultivó la microalga *Chlorella* sp obtenida en el Laboratorio de Biotecnología Vegetal de la Universidad de Antioquia. El medio de cultivo empleado fue Bold Basal BBM, (Figura 1) a temperatura constante de 25 °C.

	Macronutrientes	Cantidad usada para 250 ml
	NaNO ₃	6,25 g
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,88 g
	NaCl	0,63 g
	K ₂ HPO ₄	1,88 g
	KH ₂ PO ₄	4,38 g
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,63 g
	Micronutrientes	Cantidad usada para 250 ml
Trace Metal Solutions	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2,21 g
	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,36 g
	MoO ₃	0,18 g
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,39 g
	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,12 g
Boron Solution	H ₃ BO ₃	2,86 g
Alkaline EDTA Solution	EDTA	12,50 g
	KOH	7,75 g
Acidified Iron Solution	FeSO ₄ ·7H ₂ O	1,25 g
	H ₂ SO ₄ (Conc)	0,25 ml

Figura 1. Concentraciones de macro y micronutrientes utilizados para el cultivo BBM.

2.2. Producción de biomasa y tratamiento experimental

Las condiciones de cultivo variaron de acuerdo con la longitud de onda utilizada y de acuerdo con el fotoperiodo (Figura 2). El fotoperiodo comprende la relación entre horas luz y horas oscuridad a las cuales se exponen los cultivos; tres fotoperiodos se establecieron, cuyas proporciones luz: oscuridad fueron, 12:12; 15:09; 18:06. La adecuación de los fotoperiodos se dio por medio de un temporizador unido a las fuentes de luz que permitió establecer diferentes periodos de luz y oscuridad.

La longitud de onda se relaciona con el color de la luz a la cual se expusieron los cultivos; las cuatro longitudes de onda establecidas fueron roja, azul, verde y amarilla, y fueron aplicadas a los cultivos microalgales por medio de recipientes adaptados para aislar los cultivos y permitir el contacto de estos solo con la respectiva longitud de onda según el tratamiento experimental; las longitudes de onda fueron aplicadas desde los volúmenes de cultivo de 500 ml hasta los volúmenes de 5 L.

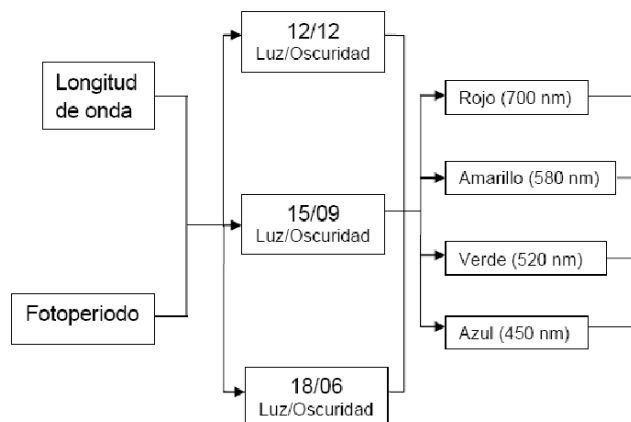


Figura 2. Condiciones experimentales planteadas para la producción de biomasa, fotoperiodo y longitud de onda. Fuente: Los Autores.

Se realizaron 12 ensayos en los que se comparó la producción de biomasa microalgal expuestas a condiciones de longitud de onda y fotoperiodo diferentes. Los cultivos se realizaron en recipientes transparentes de vidrio, a los cuales se les implementó un sistema para agitación y monitoreo de la temperatura. Se llevó a cabo un proceso de escalamiento desde 10 ml hasta 5 litros. Las microalgas fueron cultivadas de forma mixotrófica, suministrando CO_2 a partir del medio de cultivo (EDTA). El aire para agitación fue provisto a los cultivos a través de una bomba marca Hermle E101 con capacidad de diez y nueve litros de bombeo. El monitoreo de la temperatura se estableció por medio de un controlador digital de temperatura, este parámetro se controló por medio de una termocupla que permitió mantener la temperatura entre los 25 °C y los 27 °C.

2.3. Determinación de los patrones de crecimiento de los cultivos

El seguimiento a los cultivos microalgales se llevó a cabo por conteos celulares diarios en cámara de Neubauer. La tasa de crecimiento poblacional se determinó por la ecuación 1.

$$\mu_i = \frac{\Delta \text{Número de células}}{\Delta \text{Tiempo}} \quad (1)$$

Donde μ representa la tasa de crecimiento poblacional obtenida según el fotoperiodo y la longitud de onda trabajados.

2.4. Tratamiento de la biomasa

La biomasa microalgal fue separada del medio de cultivo por centrifugación y posteriormente se estableció un proceso de extracción de ácidos grasos por el método “*Blight and Dyer*” [1] para una de las muestras obtenidas.

2.5. Cuantificación de lípidos y perfil de ácidos grasos

La determinación de ácidos grasos fue realizada por cromatografía de gases, a la biomasa obtenida bajo luz roja. Los patrones de ácidos grasos utilizados fueron ácido palmítico (C16:0); ácido palmitoleico (C16:1); ácido heptadecanoico (C17:0); ácido esteárico (C18:0); ácido oléico (C18:1n-9c, C18:1n-7); ácido linolelaídico (C18:2n-6t); ácido linoléico (C18:2n-6t); ácido araquídico (C20:0); ácido cis_11-eicosenoico (C20:1n-9); ácido α -linoléico; ácido behénico (C22:0).

3. Resultados

3.1. Crecimiento microalgal bajo diferentes longitudes de onda

La mayor producción de biomasa se dio para el fotoperiodo 12:12 (Figura 3A), con una concentración de células por mililitro superior al fotoperiodo 18:6 (Figura 3B) y al fotoperiodo 15:9 (Figura 3C). Bajo la longitud de onda roja se presentaron mayores crecimientos de la biomasa en los cultivos establecidos para los tres fotoperiodos (Figura 3A, 3B y 3C).

Las tasas de crecimiento poblacional reflejan que la longitud de onda roja fue la que permitió obtener los valores más altos en el fotoperiodo 12:12, 18:06 y 15:09 (Figura 4).

3.2. Obtención de lípidos de la biomasa microalgal

Las concentraciones de ácidos grasos para la biomasa obtenida en fotoperiodo 12:12 y longitud de onda roja, presenta altos niveles de ácido palmítico, ácido oleico y ácido linoleico (Cuadro 1). El porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados fue inferior al de ácidos grasos monosaturados y saturados, siendo estos últimos los que presentaron mayor porcentaje (Cuadro 2).

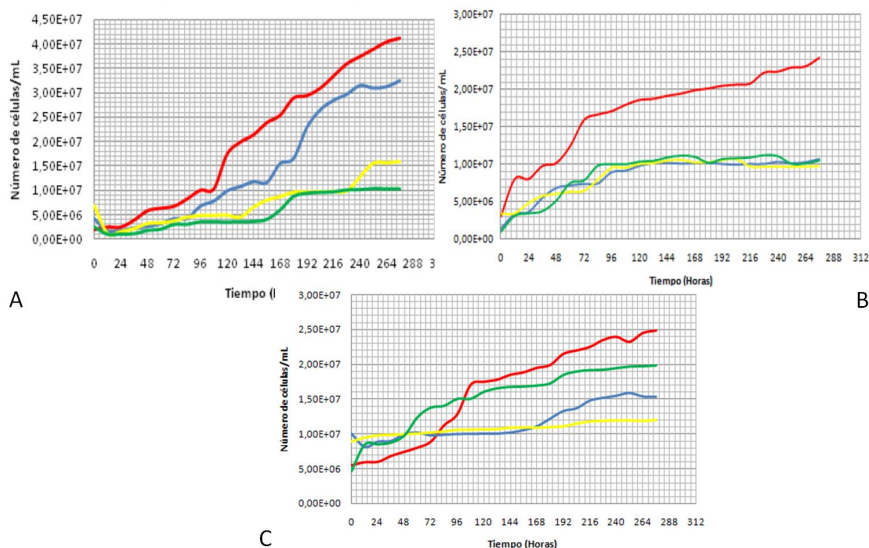


Figura 3. Patrones de crecimiento de cultivos de *Chlorella* sp bajo las condiciones experimentales fotoperiodo en horas y longitud de onda. 3A: Fotoperiodo 12:12; 3B: Fotoperiodo 18:06; 3C: Fotoperiodo 15:09. Los colores de las gráficas corresponden a las longitudes de onda bajo las cuales se llevaron a cabo los cultivos. Fuente: Los Autores.

Longitud de onda	Fotoperiodo 12/12	Fotoperiodo 18/06	Fotoperiodo 15/09
Rojo	2,33E+09	2,16E+09	1,64E+08
Azul	1,76E+09	7,80E+08	8,02E+06
Amarillo	8,48E+08	9,37E+08	8,96E+07
Verde	1,04E+09	8,41E+08	5,56E+06

Figura 4. Tasas de crecimiento poblacional de *Chlorella* sp determinadas según las condiciones experimentales. Fuente: Los Autores.

4. Discusión

El éxito de la producción de biomasa microalgal para la obtención de sustancias de interés, depende de factores que aparentemente son poco similares como la fisiología de los cultivos y la tecnología [5]. Por esta razón, aunque muchos de los factores que pueden afectar el cultivo de las microalgas se relacionan, por ejemplo, como el caso de la transferencia de calor a los cultivos microalgales y el tipo de iluminación suministrado a estos en el caso de fuentes de luz que transmiten luz y calor, o la agitación y la transferencia de masa, su análisis individual permite

Ácido Graso	Biomasa <i>Chlorella</i> sp (%)
Palmítico	23,13
Palmitoleico	0,40
Heptadecanóico	0,26
Estearico	4,76
Oléico	26,33
Linolelaílico	0,39
Linoléico	14,09
Araquídico	6,34
Cis_11-Eicosenoico	0,52
Alfa-linoléico	9,03
Behénico	0,24

Cuadro 1. Perfil de ácidos grasos (%) de la microalga *Chlorella* sp, cultivada bajo condiciones de fotoperiodo 12:12 y longitud de onda roja. Fuente: Los Autores.

Tipo de ácido graso	Biomasa <i>Chlorella</i> sp (%)
Poliinsaturados (Pufas)	23,51
Monosaturados (Mufas)	32,92
Saturados (Sfas)	34,72

Cuadro 2. Porcentaje de ácidos grasos obtenidos de la muestra microalgal según su grado de saturación. Fuente: Los Autores.

establecer de una forma más directa, los valores específicos que permiten la optimización de la fisiología de un cultivo, lo cual se traduce en un aumento de la eficiencia del proceso. Por otra parte, al analizar factores conjuntos, se hace difícil establecer cuáles son los factores que benefician o perjudican un proceso relacionado con la producción de bienes a través de técnicas biotecnológicas.

Según [5], es imperativo el entendimiento de cómo las variables relacionadas con los procesos afectan la producción de biocompuestos, en el caso de la biotecnología de microalgas. La evaluación del fotoperiodo, para la producción de biomasa, indica que la proporción luz: oscuridad de 12:12 horas, fue el parámetro que mostró mayor incidencia en la producción de la biomasa, mientras que la longitud de onda roja fue la que permitió la generación de biomasa con mayor eficiencia. Sin embargo, la acumulación de algunos ácidos grasos no fue óptima, lo que concuerda con la teoría referente a la relación del crecimiento de microalgas y la acumulación de ácidos grasos.

La producción de ácidos grasos, a nivel de microalgas es superior a otras fuentes de estos materiales como la soya o el algodón. Dentro del perfil de ácidos grasos obtenidos, se hace importante determinar cuál es el potencial de esta materia prima desde el punto de vista cualitativo, pues una cantidad alta de ácidos grasos libres limitaría el proceso de transesterificación alcalina para la producción de biodiesel [10].

La composición de ácidos grasos de microalgas, del género *Chlorella*, ha sido estudiada principalmente con respecto a las condiciones de cultivo; se estableció [7] que hay un perfil definido para ciertas condiciones de cultivo de 14:0, 16:0, 16:1, 16:2, 16:3,18:0,18:1,18:2,18:3; este perfil coincide en algunos ácidos grasos contenidos en las muestras analizadas, particularmente en el caso de 16:0, 18:1, 18:2; sin embargo, la presencia de ácidos grasos como 20:0, 20:1 o 20:2 se asocia con impurezas en la muestra o posiblemente contaminación. Este puede haber sido el caso de este estudio, pues los cultivos fueron monoalgales pero no completamente estériles, pues durante los procesos de escalamiento principalmente a volúmenes superiores a 5 L se presentó contacto con aire no estéril.

5. Conclusión

El proceso establecido permitió comparar diferentes tipos de luz para obtener biomasa microalgal y de esta fue posible obtener una muestra de ácidos grasos. Los resultados obtenidos indican que los cultivos de microalgas bajo luz roja y fotoperiodo 12:12 tienden a generar concentraciones de microalgas altas en periodos cortos; sin embargo no pudo obtenerse información referente a la cantidad y calidad de ácidos grasos bajo otras longitudes de onda. Durante el proceso se evidenció que la posibilidad de escalar este tipo de procesos para establecer producciones a nivel industrial depende de la capacidad de generar biomasa en volúmenes y concentraciones elevadas, lo cual a su vez depende de un completo conocimiento de la fisiología de los cultivos de microalgas en niveles industriales, problemas muy relacionados con la transferencia de masa, calor y el diseño de condiciones adecuadas que pueden variar según las especies estudiadas.

Referencias

1. Bligh, E.G., Dyer, W.J.: A rapid method of total lipid extraction and purification. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology 37: 911-917. (1959)
2. Chisti, J.: Biodiesel from microalgae, research review paper. Biotechnology Advances 25: 294-306 (2007)
3. Dayananda, C., Sarada, R., Usha, R.M., Shamala, T.R., Ravishankar, G.A.: Autotrophic cultivation of *Botryococcus braunii* for the production of hydrocarbons and exopolysaccharide in various media. Biomass Bioenergy 31:87-93. (2007)
4. Feng, Y., Li, C., Zhang, D.: Lipid Production of *Chlorella vulgaris* cultured in artificial wastewater médium. Bioresource Technology 102:101-105. (2011)
5. Grobbelaar, J.U.: Physiological and Technological considerations for optimising mass algal cultures. Journal of Applied Phycology 12: 201-206. (2000)

6. Ming, J., Cheng, L.H., Xu,X., Zhang, L., Chen,H.: Enhanced lipid production of *Chlorella vulgaris* by adjustment of cultivation conditions. *Bioresource Technology* 101:6797-6804. (2010)
7. Petkov, G., Garcia, G.: Which are Fatty Acids of the Green Algae *Chlorella*?. *Biochemical Systematics and Ecology* 35: 281-285. (2007)
8. Robles, A., Molina, E., Giménez, A., Ibañes, M.J.: Downstream processing of algal polyunsaturated fatty acids. *Biotechnology Advances* 16(3): 517-580 (1998)
9. Sforza, E., Bertucco, A., Morosinotto, T., Giacometti, G.M.: Vegetal oil from microalgae: species selection and optimization of growth parameters. *Chemical Engineering Transactions* 20: 199-204. (2010)
10. Sharma, Y.C., Singh, B.: Development of Biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13:1646-1651. (2009)
11. Sheenan, J., Dunahay, T., Benemann, T., Roessler, P.: A look back at the US department of energy's aquatic species program: biodiesel from algae. (1998)
12. Varfolomeev, S.D., Wasserman, L.A.: Microalgae as source of biofuel, food, fodder, and medicines. *Applied Biochemistry and Microbiology* 47(9): 789-907. (2011)



Síntesis de películas delgadas de ZnS por CBD para uso como capa *buffer* en celdas solares basadas en $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$

Saul Daniel Cruz Lemus^{1*}, John Michael Correa Hoyos^{1**}, William Chamorro Coral^{1***}, Raúl Andrés Becerra Arciniegas¹, Hugo Alexander Suarez¹, Oscar Rodríguez Bejarano¹, Gerardo Gordillo Guzmán²

¹ Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá - Colombia

² Departamento de Física. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá - Colombia

FECHA DE ENTREGA: 6 DE FEBRERO DE 2013

FECHA DE APROBACIÓN: 29 DE ABRIL DE 2013

Resumen Películas delgadas de ZnS fueron sintetizadas por el método CBD (*Chemical bath deposition*) usando una solución constituida por tiourea y acetato de zinc como fuentes de S y Zn y citrato de amonio como agente complejante. Estas fueron crecidas sobre sustratos de vidrio soda lime recubiertos con películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ (CZTS). A través de múltiples ensayos realizados variando los principales parámetros de síntesis se encontraron condiciones para crecer películas delgadas de ZnS con propiedades adecuadas para ser usadas como capa *buffer* de celdas solares basadas en $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$.

Las películas de ZnS fueron caracterizadas usando técnicas tales como espectrofotometría, Difracción de rayos-x (DRX) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Medidas de DRX revelaron que las películas de ZnS con espesores menores que 200 nm, crecidas sobre vidrio y sobre $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ presentan una estructura amorfa; sin embargo, muestras con espesores mayores de 300 nm crecen con estructura cristalina correspondiente a la fase ZnSO_8H_8 (sulfohidróxido de zinc), indicando que la película formada es realmente una mezcla de ZnS e hidróxidos de Zn, conocidos genéricamente en la literatura como $\text{Zn}(\text{S},\text{OH})$.

Abstract ZnS thin films were deposited by CBD (chemical bath deposition) method using a solution containing thiourea and zinc acetate as sources of S and Zn and ammonium citrate as complexing agent. The samples were grown on soda lime glass substrates covered with a $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ (CZTS) thin film. Through an extensive parameter study carried out varying the main deposition parameter in a wide range, conditions were found to grow ZnS thin films with suitable properties to be used as buffer layer in $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ based solar cells.

* sdcruz1@unal.edu.co

** jmcorreah@unal.edu.co

*** williamchamorrocoral@gmail.com

The ZnS films were characterized using techniques such as spectrophotometry, X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). XRD measurements revealed that ZnS films with thicknesses lower than 200 nm grow with amorphous structure; however, samples with thicknesses higher than 3 nm present crystalline structure corresponding to the ZnSO_8H_8 (zinc sulphohydroxide) phase, indicating that the film formed is really a mixture of ZnS and Zn hydroxides, known generically in the literature as Zn(S,OH).

Palabras Clave: películas delgadas, capa *buffer* de ZnS, Zn(S,OH), $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$, CBD.

Keywords: thin films, ZnS, Zn(S,OH) buffer layer, $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$, CBD.

1. Introducción

La tecnología de película delgada ha hecho grandes avances en materia de fabricación de módulos fotovoltaicos de bajo costo y alta estabilidad; sin embargo, esta tecnología tiene una gran limitante ya que usa CdS en su estructura, compuesto que desde el punto de vista medio ambiental no es conveniente utilizar debido a su alta toxicidad. Por razones medioambientales, muchos centros de investigación y desarrollo en el mundo están haciendo esfuerzos para encontrar nuevos materiales que sustituyan al CdS sin deteriorar significativamente la eficiencia del dispositivo. Entre los nuevos materiales que se están investigando para sustituir el CdS, el ZnS es uno de los compuestos que ha demostrado tener propiedades ópticas y estructurales similares al CdS, convirtiéndolo en un potencial candidato a reemplazarlo; el ZnS presenta ventajas adicionales ya que la ruta de síntesis en medio acuoso es sencilla, rápida y económica y además presenta una menor toxicidad [1].

En este trabajo el compuesto ZnS se depositó usando la técnica CBD, en donde películas delgadas son crecidas sobre sustratos inmersos en soluciones que contienen iones metálicos y una fuente de calcogenuro; un agente quelante es usado para limitar la hidrólisis del ion metálico, manteniendo así su estabilidad; el no uso del agente quelante da lugar a una rápida hidrólisis que conlleva a una precipitación. Además esta técnica se basa en una lenta liberación del ion calcogenuro en la disolución y en la cual se encuentra en baja concentración el metal precursor para favorecer la formación de la película. La formación de la película delgada se lleva a cabo cuando el producto iónico (PI), excede el producto de solubilidad (PS) [2,3,4]. El mecanismo que da inicio a la formación de una película delgada por el método CBD es el proceso de nucleación, el cual ocurre tanto en fase homogénea como en fase heterogénea [5].

La nucleación en fase homogénea lleva a la formación del compuesto en forma de polvo que por gravedad se deposita en el fondo del sistema de reacción (precipitado), mientras que la nucleación en fase heterogénea permite que se forme la película sobre la superficie del sustrato; estos dos procesos pueden ocurrir simultáneamente y compiten entre sí, pero para la formación de una película

se debe favorecer el proceso en fase heterogénea controlando la velocidad de crecimiento del sólido. Para que ocurra la formación de una película delgada, primero se forman centros de nucleación que se dan por adsorción de iones (mecanismo *ion by ion*) o moléculas del sólido (mecanismo *cluster-cluster*) en la superficie del sustrato, luego se da el proceso en fase heterogénea; un crecimiento a muy baja velocidad produce superficies lisas y viceversa [1,2,5].

2. Detalles experimentales

La síntesis de las películas delgadas de ZnS se realizó usando el método CBD; estas se depositaron sobre vidrio soda-lime y sobre vidrio recubierto con películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ depositada por co-evaporación de sus precursores metálicos en presencia de azufre [6]. Las películas se forman mediante inmersión del sustrato en una disolución con un volumen de 20 mL, constituida por acetato de zinc dihidratado ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de concentración 22,5 mM como fuente de iones Zn^{2+} , citrato trisódico dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 37,5 mM usado como agente acomplejante, 2,00 mL de amoníaco (NH_3) 0,45 % v/v para mantener el pH de la disolución (aprox. 10,5 a temperatura ambiente) y 0,360 g de tiourea (CSN_2H_4) como fuente de iones sulfuro S^{2-} ; la temperatura de la solución se mantuvo siempre constante alrededor de 80 °C. Los parámetros de síntesis que se variaron para encontrar condiciones óptimas de preparación fueron: concentración de Zn^{2+} , concentración de tiourea y pH. Durante el estudio se mantuvo constante la temperatura de solución y el tiempo de reacción; el cuadro 1 resume el rango en que se variaron los parámetros.

Parámetro	Rango de variación
Concentración de Zn^{2+} (mM)	15 – 60
Concentración de tiourea (mM)	1 – 7
pH	10, 15 – 10, 80
Tiempo (min)	30 – 140

Cuadro 1. Rango de variación de los parámetros de síntesis.

Las películas se caracterizaron ópticamente mediante medidas de transmitancia espectral tomadas con un espectrofotómetro de alta resolución Ocean Optics HR2000CG-UV-VIS, estructuralmente mediante medidas de difracción de rayos-x utilizando un difractómetro XRD-6000 Shimadzu usando la radiación $\text{CuK}\alpha$ de un tubo polarizado a 40 KV y 30 mA, y morfológicamente con un microscopio de fuerza atómica (AFM) Autoprobe CP5 de Park Scientific Instruments. El espesor de las películas depositadas se midió con un perfilómetro Veeco Dektak 150.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización estructural

Las películas delgadas de ZnS con espesores adecuados para su uso como capa buffer (< 100 nm) fueron inicialmente caracterizadas mediante medidas de XRD. Se encontró que películas de ZnS con espesores < 100 nm depositadas por CBD sobre sustrato de vidrio y sobre películas delgadas de CZTS crecen con estructura amorfa; Por el contrario, películas delgadas de ZnS de referencia depositada por co-evaporación presentaron una reflexión en $2\theta = 27,878$ que corresponde al plano (102) de la estructura hexagonal. Sin embargo el difractograma de películas depositadas por CBD con espesores mayores a 300 nm mostró reflexiones en $2\theta = 13,087$, $2\theta = 14,994$ y $2\theta = 24,836$ que corresponde a la fase ZnSO_8H_8 con estructura monoclinica, indicando que la película formada es realmente una mezcla de ZnS e hidróxidos de Zn a la cual genéricamente se le asigna en la literatura la fase Zn(S,OH). El difractograma del polvo precipitado en el reactor durante una deposición típica por CBD muestra las mismas reflexiones en $2\theta = 13,087$, $2\theta = 14,994$ y $2\theta = 24,836$ lo cual indica que cuando la capa depositada por CBD es muy gruesa, la mayor parte corresponde a material precipitado como resultado de la reacción homogénea.

En la figura 1 se muestran difractogramas correspondientes a películas delgadas de ZnS depositadas por co-evaporación sobre vidrio y por CBD sobre vidrio y sobre una película delgada de CZTS. Estas se comparan con el difractograma de una película delgada de CZTS depositada sobre vidrio.

Se observa que la película de ZnS sintetizada por CBD muestra un crecimiento orientado en el plano (110), distinto del ZnS depositado por co-evaporación sobre vidrio, que crece con una estructura hexagonal y presenta una reflexión en el plano (102).

El difractograma de la muestra depositado sobre vidrio recubierto por CZTS no mostró ningún pico debido a que el espesor de la película de ZnS es muy delgado (60 nm) y en este caso la capa de ZnS tiene estructura amorfa.

3.2. Caracterización óptica

Las Figuras 2, 3 y 4 muestran curvas de transmitancia espectral de películas delgadas de ZnS depositadas sobre vidrio por CBD variando la concentración de Zn^{2+} , tiourea y pH. Estos resultados muestran que la transmitancia es fuertemente afectada por los parámetros de síntesis estudiados (ver recuadros). Este comportamiento se puede explicar a través de los procesos cinéticos de formación de núcleos que se llevan a cabo en fase homogénea (solución) y en fase heterogénea (interfase sustrato-solución).

La alta transmitancia observada a bajas concentraciones de Zn^{2+} y tiourea es debida fundamentalmente a un espesor pequeño de las películas de ZnS. Esto se puede explicar por una baja tasa de formación de núcleos en la superficie del sustrato, ya que la formación de núcleos tanto en la solución como en la superficie depende de las concentraciones de los precursores.

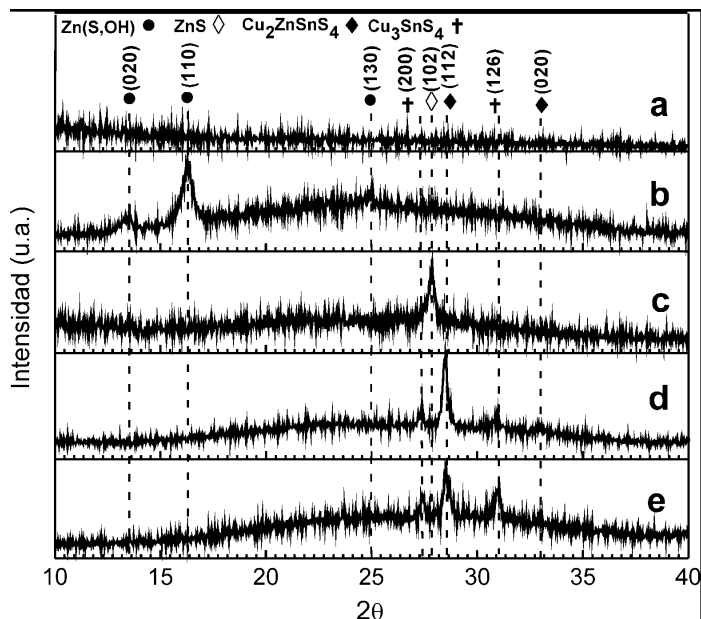


Figura 1. Difractogramas correspondientes a películas delgadas de: a) ZnS sintetizado por CBD sobre vidrio con espesor de 60 nm, b) ZnS sintetizado por CBD sobre vidrio con espesor del 300 nm, c) ZnS sintetizado por co-evaporación sobre vidrio con espesor 200 nm, d) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ depositada sobre vidrio y e) ZnS sintetizado por CBD sobre $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con un espesor de 60 nm.

La baja transmitancia observada con el incremento de las concentraciones de Zn y tiourea se explica principalmente por un aumento del espesor y del tamaño de grano, ocasionado por el incremento en la tasa de formación de núcleos en la superficie del sustrato al aumentar la concentración de las especies precursoras. El incremento en tamaño de grano aumenta la rugosidad superficial dando lugar a una disminución de la transmitancia.

El aumento posterior de transmitancia observado, al aumentar las concentraciones de los precursores se explica por una disminución en la velocidad de crecimiento que se presenta, pues a altas concentraciones la tasa de formación de núcleos se disminuye, debido a que el Zn^{2+} no se encuentra acomplejado en su totalidad por el citrato; esto induce una mayor cantidad de Zn^{2+} libre en solución y en consecuencia una menor probabilidad de formación de núcleos en la superficie.

Los resultados de la Figura 4 muestran que el pH también afecta significativamente la transmitancia. Para valores de pH menores que 10.35 la transmitancia decrece al aumentar el pH y para valores mayores de 10.35 la transmitancia aumenta, al aumentar el pH. La disminución de la transmitancia al aumentar el pH entre 10.26 y 10.35 se explica teniendo en cuenta que en esta región el aumento

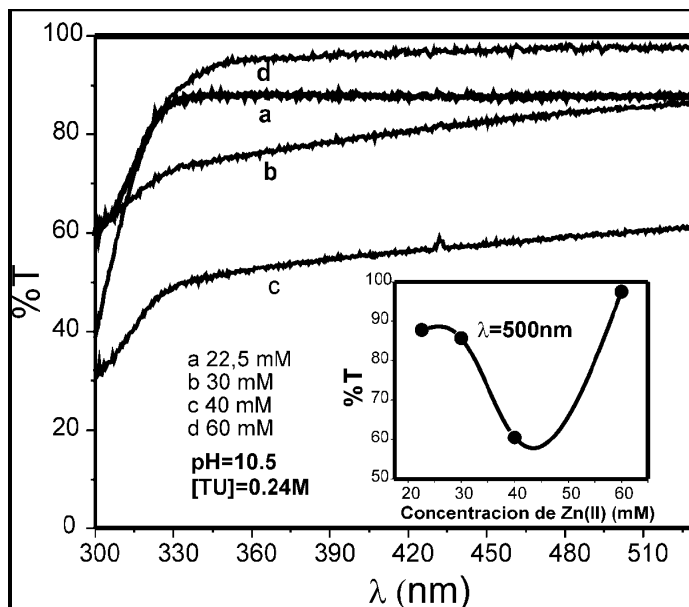


Figura 2. Transmitancia de películas de ZnS depositadas por CBD, variando la concentración de Zn: a) [Zn]= 22.5 mM, b) [Zn]=30 mM, c) [Zn]=40 mM y d) [Zn]=60 mM.

de pH aumenta la hidrólisis de la tiourea y se favorece la reacción heterogénea debido a que en este caso hay control cinético de la reacción:

La tiourea hidrolizada forma sulfuros que posteriormente reaccionara con el Zn^{2+} , dando lugar a la formación de una película de $\text{Zn}(\text{S},\text{OH})$ sobre el sustrato. De esta forma la velocidad de crecimiento del $\text{Zn}(\text{S},\text{OH})$ aumenta al aumentar el pH lo que da lugar a capas de mayor espesor.

De otro lado, a pH mayores que 10.35 se afecta los equilibrios químicos en los complejos que se forman en la reacción, de tal forma que al aumentar el pH aumenta la concentración de citrato el cual acomplejará una mayor proporción de Zn^{2+} , y por lo tanto se liberará menor cantidad de este, conllevando a una disminución de la velocidad de deposición al aumentar el pH.

En la Figura 5 se comparan curvas de variación del espesor en función del tiempo de deposición, correspondiente a películas de ZnS crecidas por el método CBD sobre sustrato de vidrio soda-lime y sobre sustrato de vidrio recubierto con una capa delgada de CZTS. Se observa que durante el crecimiento de las películas de ZnS se presentan dos procesos con diferente cinética de crecimiento; inicialmente las películas de ZnS aumentan su espesor en forma lineal y posteriormente la velocidad de crecimiento de estas tiende a saturarse. Antes de iniciar el proceso de crecimiento lineal, existe un periodo de tiempo (denominado tiempo de inducción) durante el cual tiene lugar el proceso de nucleación heterogénea

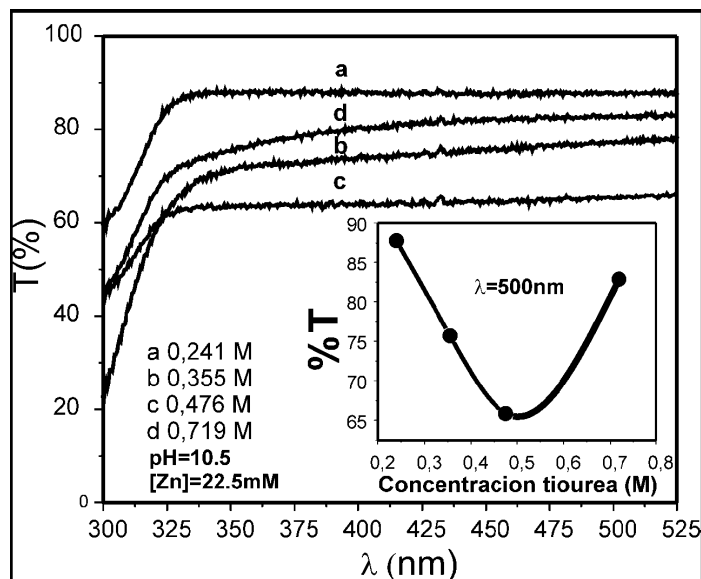


Figura 3. Transmitancia de películas de ZnS depositadas por CBD, variando la concentración de tiourea: a) [TU]=0.24 M, b) [TU]=0.35 M, c) [TU]=0.47 M y d) [TU]=0.71 M.

que da inicio a la formación de la capa delgada. Este tiempo se determina por el cambio de color de la solución y depende principalmente de la temperatura y de la concentración de los precursores en la solución. La reducción de la velocidad de crecimiento durante la etapa de saturación es causada por una disminución de la concentración de los reactivos disponibles en la solución como consecuencia de la formación de ZnS en fase homogénea (en polvo), ya que la cantidad de reactivos consumidos para la formación de la película es mucho menor que la producida en forma de precipitado sólido.

Los resultados muestran que la velocidad de crecimiento de las películas de ZnS es significativamente mayor sobre CZTS, que sobre sustrato de vidrio. La mayor velocidad de crecimiento de ZnS sobre la capa de CZTS que sobre sustratos de vidrio se explica teniendo en cuenta que el crecimiento de películas delgadas por el método CBD es afectado por los procesos de nucleación que ocurren en la superficie del sustrato; entonces, los resultados de la figura 5 indican que el sustrato de CZTS favorece el proceso de nucleación y presenta una mayor fisiorción para el proceso de crecimiento del 5 por el método CBD que la superficie del vidrio.

3.3. Propiedades morfológicas del ZnS

La figura 6 muestra imágenes AFM de películas delgadas de ZnS sintetizadas sobre vidrio variando la concentración de Zn^{2+} entre 22.5 y 60 mM. Se observa

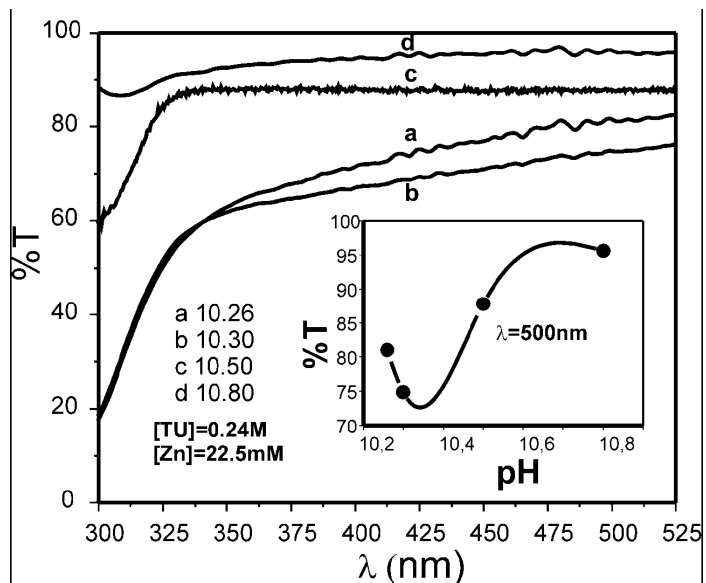


Figura 4. Transmittancia de películas delgadas de ZnS depositadas por CBD, variando el pH: a) 10.26 b) 10.30 c) 10.5 y d) 10.8.

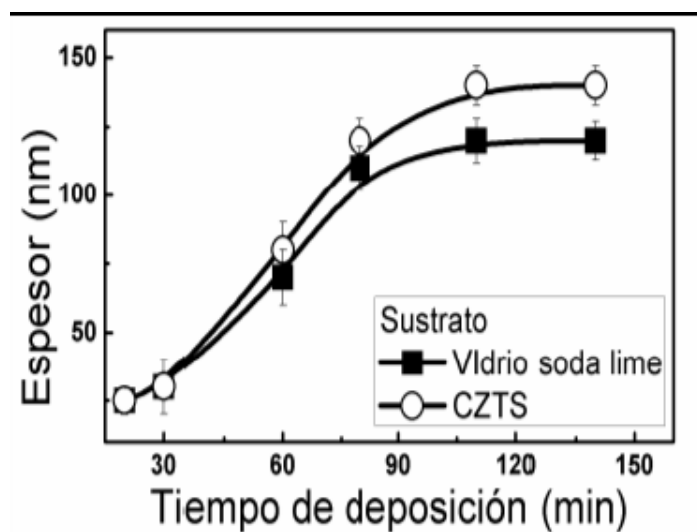


Figura 5. Variación del espesor vs tiempo de deposición, de películas de ZnS crecidas por CBD sobre sustrato de vidrio y sobre películas de CZTS.

que la concentración molar de los precursores afectan la morfología de las películas de ZnS; en particular el tamaño de grano crece con el aumento de la concentración de Zn^{2+} cuando esta varía entre 22.5 y 40 mM. Posteriormente este disminuye al continuar aumentando la concentración de Zn^{2+} . Comparando la curva de variación del tamaño de grano en dependencia de la concentración de Zn^{2+} (ver Figura 6d) con la curva de variación de la transmitancia en dependencia de la concentración de Zn^{2+} (ver recuadro de la figura 2) se observa un comportamiento opuesto de estos dos parámetros con respecto a la variación de la concentración de Zn^{2+} , indicando que el tamaño de grano depende de la cinética de crecimiento. Velocidades de crecimiento grandes inducen tamaños de grano grandes y viceversa.

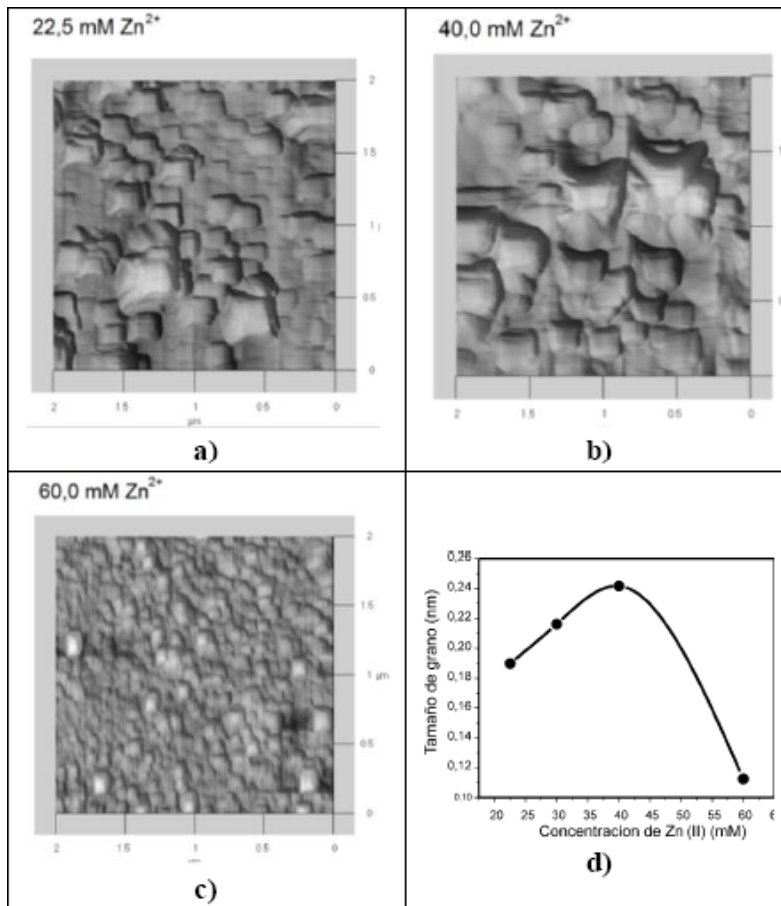


Figura 6. Imágenes AFM de películas delgadas de ZnS depositadas por CBD sobre vidrio a diferentes concentraciones de Zn^{2+} .

En la Figura 7 se compara la imagen AFM de una película delgada de CZTS depositada sobre vidrio con las imágenes AFM de películas delgadas de ZnS diferentes espesores, crecidas por CBD sobre películas delgadas de CZTS. De estos resultados se puede destacar lo siguiente:

Las películas de CZTS crecen con granos de diferente tamaño, siendo su valor promedio de 700 nm.

Las películas de ZnS depositadas por CBD sobre CZTS con espesores del orden de 400 nm (30 minutos de reacción) crecen con granos muy pequeños (120 nm en promedio) que inician su crecimiento preferencialmente en la zona de frontera de grano del CZTS. Películas de ZnS de mayor espesor (80 nm) depositadas CZTS crecen con granos de un tamaño promedio de 150 nm y la capa de ZnS formada logra cubrir la totalidad de la superficie del CZTS.

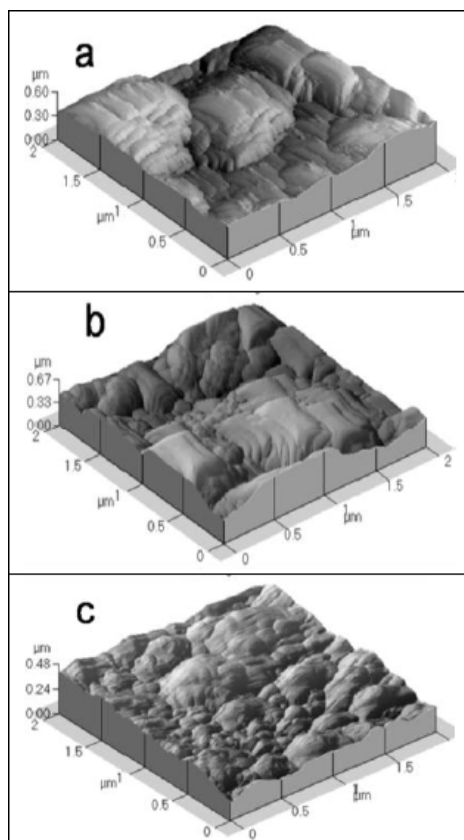


Figura 7. Imágenes AFM de películas delgadas de: a) CZTS depositadas sobre sustrato de vidrio b) ZnS depositada por CBD durante 30 minutos (40 nm) sobre CZTS, c) ZnS depositada por CBD durante 60 minutos (80 nm) sobre CZTS.

4. Conclusiones

A través de un estudio de parámetros, se encontraron condiciones para crecer en forma reproducible películas delgadas de ZnS por el método CBD usando una solución constituida por tiourea y acetato de zinc como fuentes de S y Zn y citrato de amonio como agente acomplejante. Medidas de XRD indicaron que las películas delgadas de ZnS con espesores menores que 100 nm, crecidas sobre vidrio y sobre $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ presentan una estructura amorfa; sin embargo, muestras con espesores mayores de 300 nm crecen con estructura cristalina correspondiente a la fase ZnSO_8H_8 (sulfohidróxido de zinc), indicando que la película formada es realmente una mezcla de ZnS e hidróxidos de Zn.

La transmitancia de las películas de ZnS es afectada principalmente por el espesor y el tamaño de grano, los cuales dependen a su vez de procesos cinéticos de formación de núcleos que se llevan a cabo en fase homogénea y en fase heterogénea; estos procesos son críticamente afectados por la concentración de precursores y pH.

La cinética de crecimiento de las películas de ZnS es afectada por el tipo de sustrato. Estas crecen más rápidamente sobre sustrato de CZTS que sobre vidrio, indicando que el primero favorece la nucleación más efectivamente que el segundo.

Referencias

1. Hurtado M.F.: Síntesis de películas delgadas de ZnS por el método CBD y uso como capa buffer en celdas solares basadas en $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. Tesis de magíster, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. (2010)
2. Sáez, R.: Síntesis de capas buffer de $\text{Zn}(\text{S,O})$ vía Chemical Bath Deposition y su aplicación en celdas solares basadas en calcopirita libres de cadmio. http://www.diss.fublin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_00000006629/.
3. Nasr B.T., Kamoun N., Kanzari M., Bennaceur R.: Thin Solid Films, 500 4. (2006)
4. Cheng J., Fan D.B., Wang H., Liu B.W., Zhang Y.C., Yan H.: Semicond. Sci. Technol. 18, 676. (2003)
5. Chamorro, W.: Síntesis y caracterización de materiales semiconductores usados como capa buffer en celdas solares basadas en Cu_3BiS_3 . Tesis de magíster, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, (2010)
6. D.B. Mitzi et al.: The path towards a high performance solution processed kesterite solar cells. Solar Energy Materials and Solar cells, Article In Press.



Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Josué Clavijo*

Universidad de América. Bogotá - Colombia

FECHA DE ENTREGA: 2 DE OCTUBRE DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: 7 DE MARZO DE 2013

Resumen La microscopía de barrido electrónico (*SEM*) es una técnica de obtención de imágenes ampliamente utilizada en investigación de materiales debido a su alta resolución y capacidades de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de las muestras bajo estudio. En este documento revisamos los fundamentos tanto conceptuales como de funcionamiento y utilidad de las imágenes que resultan de una medida de *SEM*, relacionando todo con el material más usado en fotocatalisis heterogénea, el dióxido de titanio (TiO_2).

Abstract *SEM* is an image generation technique widely used on materials research due to its high-resolution capabilities and proven aptitude to unveil morphological, structural and even chemical features of a given sample. This paper brings out a concise review of the fundamentals, instrumental details and usefulness of the resulting SEM images. All of the concluding facts were thus related with the most important photocatalyst: TiO_2 .

Palabras Clave: SEM, microscopía de barrido electrónico, fotocatalisis, TiO_2 .

Keywords: SEM, photocatalysis, image analysis, TiO_2 .

* Profesor investigador de la Universidad de América. Grupo de investigación: Grupo de Materiales Fotoactivos. josue.clavijo@gmail.com

1. Introducción

La microscopía electrónica de barrido *SEM* (de sus iniciales en el idioma inglés *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, la cual se ha usado extensamente en el estudio de tópicos tales como semiconductores [1]-[8], nanopartículas [9], modificación de productos comerciales [10], catálisis heterogénea [11]-[13], dispositivos de juntura p-n [14], películas delgadas [15], física de nanocomposiciones [16], fotoelectroquímica [17], dadas sus posibilidades de resolución, magnificación y versatilidad de variantes que permite que sea aplicada a diversidad de muestras, ambientes y necesidades experimentales (procesos térmicos, corrosivos, etc.).

En términos generales, un equipo de *SEM* es capaz de tomar una “imagen” de la muestra aunque realmente lo que se detecta es la respuesta del material al impacto de un haz de electrones (electrones llamados primarios), en vez de registrar fotones propiamente dichos (como en la microscopía óptica). Al ser impactada por el haz de electrones de alta energía, la muestra produce una serie de señales que son registradas en los diferentes detectores del equipo, en donde cada una de dichas señales ofrece independientemente información acerca de la topografía, composición y hasta conductividad eléctrica de la muestra. Por supuesto, para adquirir la “imagen” se hace mover el haz en el plano xy (con sistemas ópticos, antes de impactar la muestra) de forma que recorra el área deseada o planificada. La resolución que puede alcanzarse; es decir, la capacidad de distinguir en la imagen entre dos puntos diferentes pero próximos entre sí, en la superficie del material, puede ser tan alta como 2 nm [18].

En términos de lo que se puede estudiar con *SEM*, se puede afirmar que los resultados de una análisis por *SEM* se resumen en información topográfica, morfológica, de composición química, de cristalografía (estructura y orientación de grano) y de dinámica de reacciones (experimentos *in situ*).

2. SEM: Instrumental y teoría

2.1. Instrumental: ¿Cómo funciona un *SEM*?

La idea básica de funcionamiento de un equipo de *SEM* es la siguiente: se genera un haz de electrones de alta energía (o electrones incidentes *EI*) y se usa un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre una muestra, la cual generará, a su vez, electrones (llamados secundarios y retrodispersados con siglas *SE* y *BSE*, respectivamente) como respuesta al impacto electrónico, y dichos electrones que salen de la muestra son detectados mediante dispositivos *Everhart-Thornley* y *SED* (*Solid State Detector*) que registran cada uno la cantidad de electrones detectados y lo convierten en una señal digital que se interpreta como intensidad de color, para construir una “imagen” aunque no se usen fotones. Si, además de lo anterior, se tiene todo el equipo trabajando en una atmósfera interna prácticamente inexistente (alto vacío), y se reemplaza el detector de los *SE* convencional (*Everhart-Thornley*) por uno que genera un campo eléctrico para llevar los *SE* hacia el cuerpo del detector, entonces se puede hacer *ESEM*

(*environmental SEM*) o *SEM* ambiental, el cual es una técnica muy usada en la actualidad para poder tomar imágenes de muestras “difíciles” de tratar: a) muestras aislantes, b) sensibles al vacío o radiación, c) muestras en estado líquido, además de dar la posibilidad de estudiar procesos *in situ* tales como corrosión, estrés mecánico o hidratación/deshidratación. La Figura 1 presenta un esquema del equipo, y la Figura 2 ejemplifica cómo se genera la “imagen” (en adelante, se usará el término imagen sin comillas, dando por explicado que aunque no proviene de una señal de intensidad o flujo de fotones, el resultado final es una interpretación en escala de colores del flujo de electrones *SE* o *BSE* detectados).

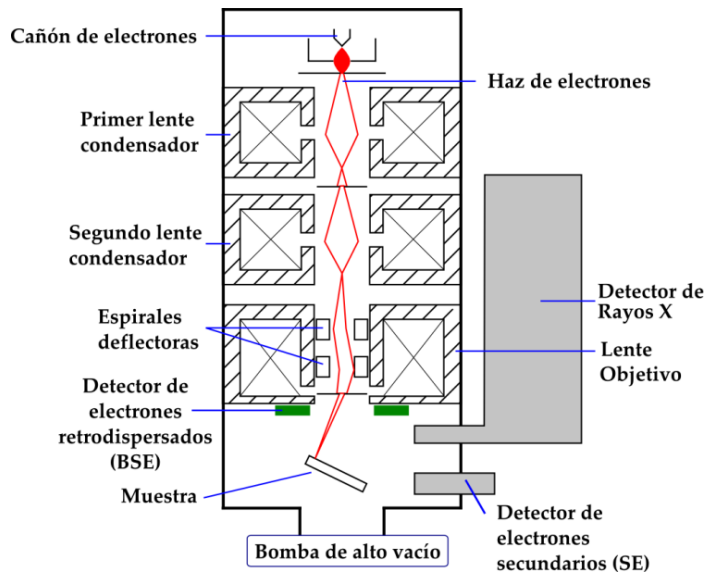


Figura 1. Esquema de un equipo de SEM.

Los dispositivos para generar el haz de electrones son generalmente de dos tipos: Emisores termoiónicos o los cañones de emisión de campo (*FEG, Field Emission Gun*) [19]. Los termoiónicos generan electrones de alta velocidad (y, por ende, alta energía) cuando se calienta un filamento metálico (generalmente tungsteno) o de un compuesto como LaB_6 si el sistema está en alto vacío. Un tipo más reciente de emisores de electrones los *FEG*, funcionan cuando una punta cristalina de tungsteno recubierta de óxido de Zirconio se somete a un gran campo eléctrico (del orden de los kV/cm). Todos ellos requieren un ambiente de alto vacío (del orden de 10^{-6} torr) para minimizar la corrosión del emisor, que está a alta temperatura, ya que puede reaccionar con las moléculas del aire.

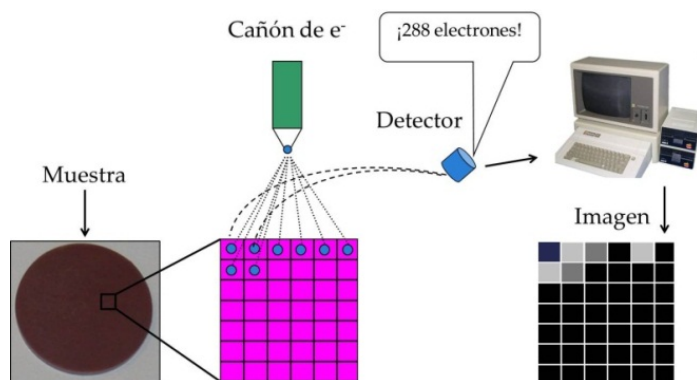


Figura 2. Secuencia del proceso de formación de la imagen. © y ® Harald Fjeld, University of Oslo (Noruega).

2.2. Teoría: Interacción electrones-materia

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan dos tipos de señales: los electrones Secundarios (*SE*) y los electrones retrodispersados (*BSE*). Cada una de esas señales brinda información diferente acerca de la muestra, dado que se generan a partir de procesos diferentes. Como se ilustra en la figura 3, los electrones *SE* se generan por la colisión de los *EI* con los átomos superficiales de la muestra (los primeros cristales); son electrones de baja energía ($\sim 10\text{-}50\text{ eV}$), y como provienen de la superficie pueden escapar con información de la morfología de la muestra (información topográfica). Los *SE* son mayores en número que los *EI*, por lo cual se puede saber que no son simplemente electrones *EI* reflejados que no interactúan con la muestra. Ahora bien, puede haber electrones *SE1* y *SE2* ya que algunos electrones *EI* pueden viajar al interior de la muestra y colisionar con átomos que no necesariamente estén en la superficie sino unas capas atómicas debajo, probablemente (electrones *SE2*).

Por su lado, los electrones *BSE* son electrones que alcanzan a viajar mucho más al interior de la muestra y, aunque no choquen con ningún átomo, traen información acerca de la muestra debido a que son perturbados en su viaje por los campos magnéticos de los núcleos atómicos de la muestra y pueden ser desviados con ángulos mayores de 180° , de forma que puedan escapar de la superficie (Figura 3).

2.3. Acerca de la formación de la imagen: Resolución y magnificación

Como se afirmó anteriormente, la imagen se forma de manera digital. Un PC con el *software* adecuado interpreta la cantidad de electrones detectados (ya sean *SE* o *BSE*) y a cada zona le asigna una intensidad de color en la escala de grises de acuerdo a una convención general: Las zonas de donde se detecten mayor

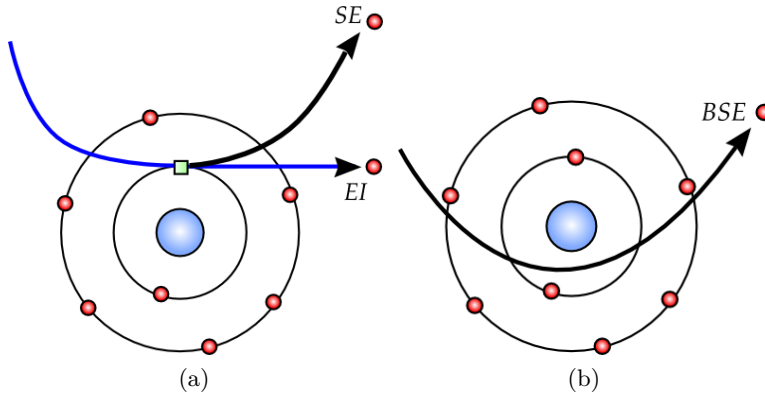


Figura 3. Generación de electrones *SE* (izquierda) y *BSE*. Tomado bajo licencia CC-BY de wikimedia commons.

número de electrones se representarán con un color más blanco. Por ello, las imágenes construidas tienen la apariencia de una fotografía en escala de grises, aunque algunas veces se añade un color en escala de saturación creciente para resaltar ciertos aspectos morfológicos o para resaltar cambios en la superficie de la muestra.

Resolución y magnificación. Los términos conocidos como resolución y magnificación suelen tomarse como sinónimos aunque presentan diferencias. Al hablar de la resolución de una imagen de *SEM* se tiene en cuenta la capacidad conjunta del sistema haz de electrones – sistema óptico – detectores – *software* de adquisición e interpretación para brindar una distinción clara entre dos puntos cercanos dentro del área de muestra en la cual se está tomando el barrido. Generalmente, a menor diámetro del haz de electrones incidentes *EI*, mayor será la resolución; ya que se barrerá un área muy pequeña ($\sim \text{nm}^2$) con respecto a toda el área a la cual se le hace incidir el haz.

La magnificación, por su parte, está relacionada al tiempo con el área de muestra que se barre con el haz de electrones *EI* y con el área de visualización que se construya en el *software* de interpretación. Principalmente se puede variar la magnificación desde 10 y hasta 500.000 veces el tamaño real de un área de muestra, dependiendo de los dos parámetros antes mencionados. Así, la mayor magnificación se logrará barriendo un área muy pequeña e interpretando la señal para construir una imagen de grandes dimensiones (pantalla o visualización grande, de 1920×1080 pixel, por ejemplo.)

3. SEM: Caracterización de materiales

Dada la alta resolución que se puede lograr en *SEM*, es posible conocer las características más detalladas de un material: su estructura cristalina, porosidad,

morfología superficial y hasta su composición química. Es de aclarar que las imágenes de electrones *SE* tienen mucha mejor resolución que las generadas con electrones *BSE*, debido a el número de electrones detectados, que es mucho mayor en los *SE*, y a efectos de superficie y penetración de los electrones incidentes o *EI*. Algunos ejemplos de imágenes de *SEM* se presentan en la Figuras 4 a 8. Se puede apreciar en las distintas figuras que la morfología y la estructura cristalina de cada muestra analizada es particularmente distinguible, siendo estructuras muy variadas en formas y disposiciones; la principal característica morfológica de todas las muestras (todas ellas de materiales semiconductores) es su altísima área superficial, la cual es un parámetro muy importante; ya que la mayoría de procesos de transporte tanto eléctrico como de catálisis asistida por luz están muy fuertemente influenciados por la superficie de material.

Nótese cómo, especialmente en el caso del TiO_2 , los semiconductores presentan formas muy repetitivas y armónicas, algunas de ellas hasta espectaculares, lo cual es una evidencia directa del carácter cristalino de su crecimiento (es decir, que crecen formando millones de cristales con la misma estructura y morfología). Cuando no se obtiene mediante un proceso de síntesis de materiales la forma casi esférica que presenta el TiO_2 de la Figuras 4 a 8, se puede perder área superficial ya que la forma esférica es la que mejor relación área/volumen presenta.

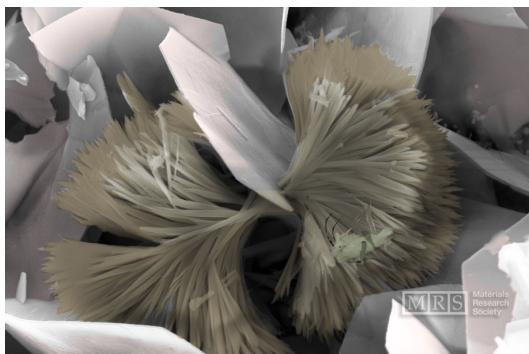


Figura 4. Imágenes SEM: Nanocristales de CuInS_2 . © y ® Materials Research Society.

Por otro lado, y como se ilustra también en la figura 9, la composición química se puede diferenciar según los diferentes patrones de contraste que cada zona, según los átomos que la conforman, origina. Frecuentemente, las imágenes obtenidas se relacionan con los resultados de otras técnicas y se contrastan contra modelos estructurales [20]-[35] para estudiar a una mayor profundidad un material; con ello el *SEM* ha logrado incursionar en campos de la ciencia tan amplios como los estudios de topografía [36], recubrimientos microestructurados [37], paleobotánica [38], reconstrucción de imágenes en 3D [39], nanoelectricidad [40], fotoluminiscencia y emisión de campo [41], síntesis solvotérmica [42], sensores de gases

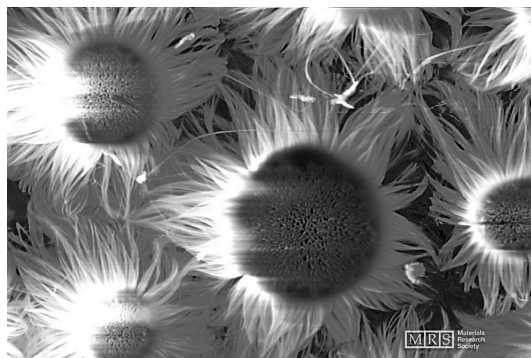


Figura 5. Imágenes SEM: Nanoestructuras de SiO_x . © y ® Materials Research Society.

[43], nanobarras (*nanorods*) [44], nanoalambres (*nanowires*) [45], fotocatalisis [46]-[48], semiconductores compuestos [49], computación por *software* de imagen [50], geomateriales [51], nanoesferas (*nanospheres*) [52], nanoestructuras [53]-[55], sensores de glucosa [56], compuestos antibacterianos [57], electroquímica de la corrosión [58], síntesis química por *Spray Pyrolysis* y por evaporación térmica [59,60]; películas delgadas dopadas [61].

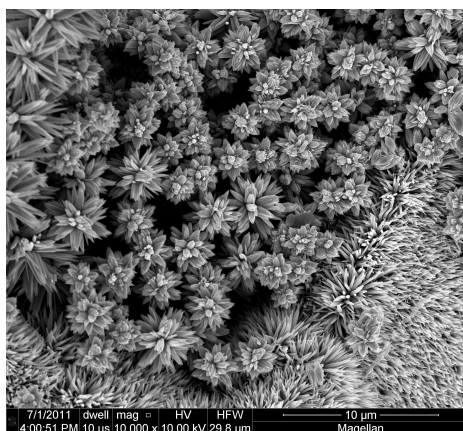


Figura 6. Imágenes SEM: Nanocristales de ZnO . © y ® Magellan Institute.

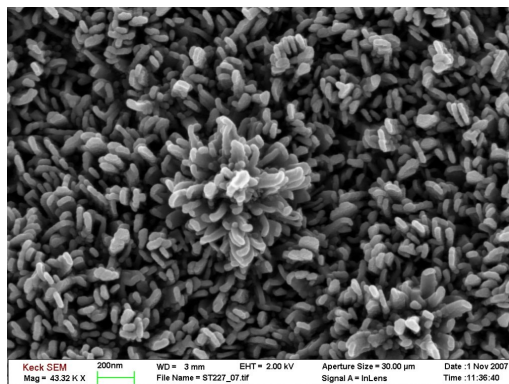


Figura 7. Imágenes SEM: Nanoestructuras de TiO_2 . © y ® Keck Institute.

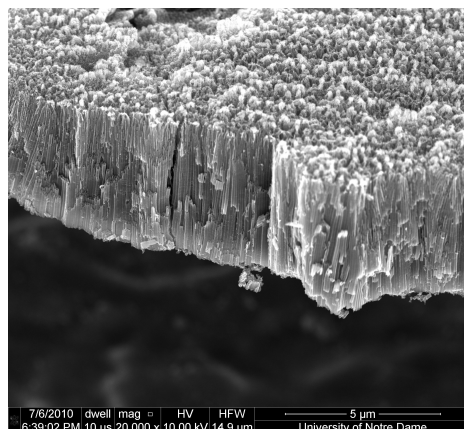


Figura 8. Imágenes SEM: Nanotubos de $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$. © y ® University of Notre Dame.

4. Conclusiones

En este documento se presentaron, de manera básica, los fundamentos de la técnica de análisis morfológico, estructural y química llamada Microscopía de barrido electrónico o SEM. Se explicó el funcionamiento y las diferentes señales que una muestra origina, así como la información que cada una de ellas conlleva. Se aclaran aspectos experimentales como la resolución y la magnificación y, finalmente, se presentan ejemplos claros de los resultados de la técnica en términos de morfología, estudios de nanoestructuras y análisis químico elemental.

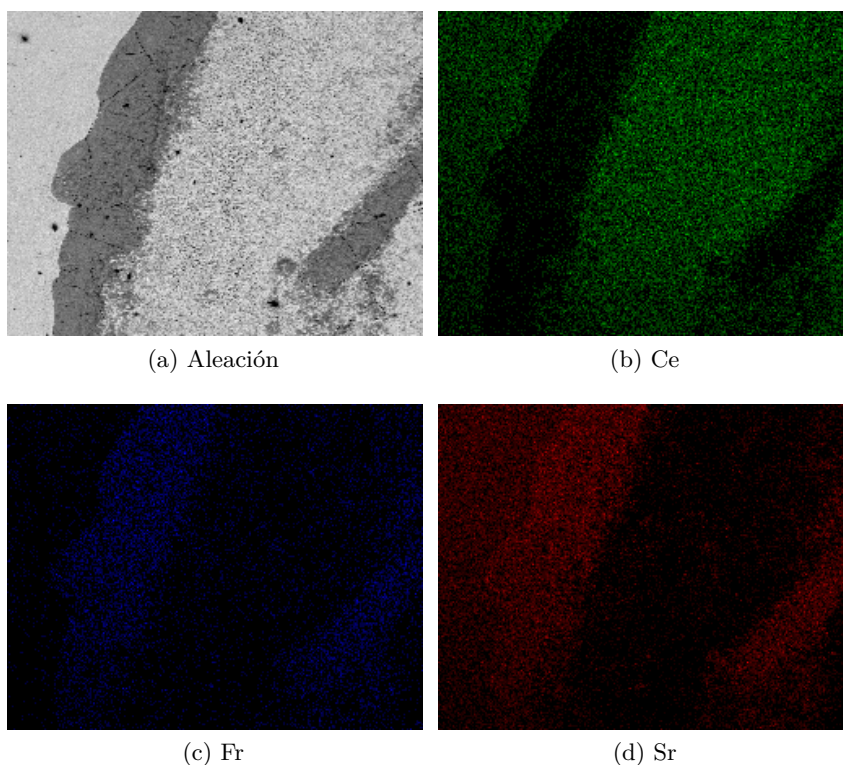


Figura 9. Análisis de composición química en una aleación de Fe–Ce–Sr. © y ® Harald Fjeld, University of Oslo (Noruega).

Agradecimientos: El autor desea agradecer a Dios, en primera medida, por su amor, apoyo y presencia. A la Fundación Universidad de América por facilitar el escenario propicio para la realización del primer Seminario de Fotocatálisis. Al director del grupo de Fotocatálisis de la Universidad de América, Dr. Sc. César Quiñones, por su apoyo y sus valiosas sugerencias para la realización de este documento.

Referencias

1. Mahajan L.H., Mhaske S.T.: Composite microspheres of poly(o-anisidine)/TiO₂, Materials Letters 68 183–186. (2012)
2. Murcia-López S. et al.: Photocatalytic activity of single and mixed nanosheet-like Bi₂WO₆ and TiO₂ for Rhodamine B degradation under sunlike and visible illumination, Applied Catalysis A: General 423–424 34–41 (2012)
3. Xiuwen Cheng et al.: Enhanced Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO₂ Anatase Nano-Particle under Simulated Sunlight Irradiation, Energy Procedia 16 598 – 605 (2012)

4. Sangchay W. et al.: Comparison of photocatalytic reaction of commercial P25 and synthetic TiO_2 -AgCl nanoparticles, *Procedia Engineering* 32 590 - 596 (2012)
5. Henderson M.A.: A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis, *Surface Science Reports* 66 185-297 (2011)
6. Penghua Wang et al.: Carbon-sensitized and nitrogen-doped TiO_2 for photocatalytic degradation of sulfanilamide under visible-light irradiation, *Water Research* 45 5015 - 5026 (2011)
7. Wu F. et al.: Membrane vis-LED photoreactor for simultaneous penicillin G degradation and TiO_2 separation, *Powder Technology* 213 192-198 (2011)
8. Faure M. et al.: Study of photocatalytic damages induced on *E. coli* by different photocatalytic supports (various types and TiO_2 configurations), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 222 323-329 (2011)
9. Ubonchonlakate K., Sikong L., Saito F.: Photocatalytic disinfection of *P.aeruginosa* bacterial Ag-doped TiO_2 film, *Procedia Engineering*, Volumen 32, Páginas 656-662 (2012)
10. Chengbao Liu, Zhigang Chen, Zhi Miao, Feng Chen, Cheng Gu, Minqi Huang, Xiaobing Zhao.: Properties and preparation of porous carbon material supported with modified TiO_2 , *Procedia Engineering*, Volumen 27, Páginas 557-563 (2012)
11. Magdalena Palacio, Paula I. Villabrille, Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez, Carmen V. Cáceres, Preparation, characterization and use of V_2O_5 - TiO_2 mixed xerogels as catalysts for sustainable oxidation with hydrogen peroxide of 2,3,6-trimethylphenol, *Applied Catalysis A: General*, Volúmenes 417-418, 29 de Febrero de 2012, Páginas 273-280 (2012)
12. K.V. Narayana, A. Venugopal, K.S. Rama Rao, S. Khaja Masthan, V. Venkat Rao, P. Kanta Rao.: Ammoxidation of 3-picoline over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (anatase) system. II. Characterisation of the catalysts by DTA, SEM, FTIR, ESR and oxygen and ammonia chemisorption, *Applied Catalysis A: General*, Volumen 167, Número 1, 5 de Febrero de 1998, Páginas 11-22 (1998)
13. Won-Chun Oh, Feng-Jun Zhang, Ming-Liang Chen, Synthesis and characterization of V-C60/ TiO_2 photocatalysts designed for degradation of methylene blue, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volumen 16, Número 2, 25 de Marzo de 2010, Páginas 299-304 (2010)
14. Shifu Chen, Wei Zhao, Wei Liu, Sujuan Zhang.: Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-ZnO/n- TiO_2 , *Applied Surface Science*, Volumen 255, Número 5, Parte 1, 30 de Diciembre de 2008, Páginas 2478-2484 (2008)
15. S.C. Lee, Huogen Yu, Jiaguo Yu, C.H. Ao.: Fabrication, characterization and photocatalytic activity of preferentially oriented TiO_2 films, *Journal of Crystal Growth*, Volumen 295, Número 1, 15 de Septiembre de 2006, Páginas 60-68 (2006)
16. Jiabin Zhou, Ya Cheng, Jiaguo Yu.: Preparation and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/ TiO_2 nanocomposite thin films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volumen 223, Números 2-3, 25 de Septiembre de 2011, Páginas 82-87. (2011)
17. Remigijus Juškėnas, Darius Aviānis, Putinas Kalinauskas, Algirdas Selskis, Raimondas Giraitis, Vidas Pakātas, Violeta Karpaviāienā, Stasā Kanapeckaitā, Zenius Mockus, Rokas Kondrotas.: XRD, SEM and photoelectrochemical characterization of ZnSe electrodeposited on Cu and Cu-Sn substrates, *Electrochimica Acta*, Volumen 70, 30 de Mayo de 2012, Páginas 118-123 (2012)
18. Vilá A., Comerma A., Trenado J., Arbat A., Gascon D., Garrido L., Diáñez A.: SEM/FIB for characterization of nanosized imagers, *Procedia Engineering*, Volumen 5, Páginas 697-700. (2010)

19. Perovic D.D., Castell M.R., Howie A., Lavoie C., Tiedje T., Cole J.S.W.: Field-emission SEM imaging of compositional and doping layer semiconductor superlattices, *Ultramicroscopy*, Volumen 58, Número 1, Páginas 104-113 (1995)
20. Edward T. Yu.: Nanoscale characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe techniques, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Volumen 17, Números 4-5, 15 de Noviembre de 1996, Páginas 147-206 (1996)
21. Edwards N.V., Bremser M.D., Batchelor A.D., Buyanova I.A., Madsen L.D., Yoo S.D., Wethkamp T., Wilmers K., Cobet C., Esser N., Davis R.F., Aspnes D.E., Monemar B.: Optical characterization of wide bandgap semiconductors, *Thin Solid Films*, Volumen 364, Números 1-2, 27 de Marzo de 2000, Páginas 98-106 (2000)
22. Mane R.S, Lokhande C.D.: HRTEM, SEM and XRD characterization of nanocrystalline Sb_2S_3 thin films deposited by chemical bath route, *Surface and Coatings Technology*, Volumen 172, Número 1, 15 de Julio de 2003, Páginas 51-56 (2003)
23. Analá L. Soldati, Laura Baquío, Horacio Troiani, Carlos Cotaro, Anja Schreiber, Alberto Caneiro, Adriana Serquis.: High resolution FIB-TEM and FIB-SEM characterization of electrode/electrolyte interfaces in solid oxide fuel cells materials, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volumen 36, Número 15, Julio de 2011, Páginas 9180-9188 (2011)
24. Zahava Barkay, Ilia Rivkin, Rimona Margalit.: Three-dimensional characterization of drug-encapsulating particles using STEM detector in FEG-SEM, *Micron*, Volumen 40, Número 4, Junio de 2009, Páginas 480-485 (2009)
25. Nakabayashi D., Silva P.C., Ugarte D.: Inexpensive two-tip nanomanipulator for a SEM, *Applied Surface Science*, Volumen 254, Número 1, 31 de Octubre 2007, Páginas 405-411 (2007)
26. Robert Krueger.: Dual-column (FIB-SEM) wafer applications, *Micron*, Volumen 30, Número 3, Junio de 1999, Páginas 221-226 (1999)
27. Mätois J.J., Le Lay G.: Complementary data obtained on the metal-semiconductor interface by LEED, AES and SEM: Pb/Ge(111), *Surface Science*, Volumen 133, Números 2-3, 2 de Octubre de 1983, Páginas 422-442 (1983)
28. Baykul M.C, Balcioglu A.: AFM and SEM studies of CdS thin films produced by an ultrasonic spray pyrolysis method, *Microelectronic Engineering*, Volúmenes 51-52, Mayo de 2000, Páginas 703-713 (2000)
29. Hirata T., Akane T., Jinno S., Kuno T., Yang Y., Fujiwara Y., Nakamura A., Takeda Y.: SEM observation of InP/ErP/InP double heterostructures grown on InP(001), InP(111)A, and InP(111)B, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volumen 6, Números 5-6, Octubre-Diciembre de 2003, Páginas 473-476 (2000)
30. Petersen C., Lasagni A., Holzapfel C., Daniel C., Mäcklich F., Veith M.: SEM/TEM characterization of periodical novel amorphous/nano-crystalline micro-composites obtained by laser interference structuring: The system $HAIO-Al-Al_2O_3$, *Applied Surface Science*, Volumen 253, Número 19, 31 de Julio de 2007, Páginas 8022-8027 (2007)
31. David A. Stanley, Hossein Alizadeh, Amr Helmy, Nazir P. Kherani, Li Qian, Stefan Zukotynski.: SEM-mapped micro-photoluminescence studies of highly luminescent micro-clusters in erbium-doped silicon-rich silicon oxide, *Journal of Luminescence*, Volumen 131, Número 1, Enero de 2011, Páginas 72-77 (2011)
32. Iacob E., Bersani M., Lui A., Giubertoni D., Barozzi M., Anderle M.: Topography induced by sputtering in a magnetic sector instrument: an AFM and SEM study, *Applied Surface Science*, Volumen 238, Números 1-4, 15 de Noviembre de 2004, Páginas 24-28 (2011)

33. Robert-Goumet C., Monier G., Zefack B., Chelda S., Bideux L., Gruzza B., Awitor O.K.: SEM and XPS studies of nanohole arrays on InP(1 0 0) surfaces created by coupling AAO templates and low energy Ar⁺ ion sputtering, *Surface Science*, Volumen 603, Número 19, 1 de Octubre de 2009, Páginas 2923-2927 (2009)
34. Hui Luo, L.E. Scriven, Lorraine F. Francis.: Cryo-SEM studies of latex/ceramic nanoparticle coating microstructure development, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volumen 316, Número 2, 15 de Diciembre de 2007, Páginas 500-509 (2007)
35. Olivier Guise, Carl Strom, Nisha Preschilla.: STEM-in-SEM method for morphology analysis of polymer systems, *Polymer*, Volumen 52, Número 5, 1 de Marzo de 2011, Páginas 1278-1285 (2011)
36. Iacob E., Bersani M., Lui A., Giubertoni D., Barozzi M., Anderle M.: Topography induced by sputtering in a magnetic sector instrument: an AFM and SEM study, *Applied Surface Science*, Volumen 238, Números 1-4, 15 de Noviembre de 2004, Páginas 24-28, ISSN 0169-4332 (2004)
37. Hui Luo, L.E. Scriven, Lorraine F. Francis.: Cryo-SEM studies of latex/ceramic nanoparticle coating microstructure development, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volumen 316, Número 2, 15 De Diciembre de 2007, Páginas 500-509 (2007)
38. Imogen Poole, Geoffrey E. Lloyd.: Alternative SEM techniques for observing pyritised fossil material, *Review of Palaeobotany and Palynology*, Volumen 112, Número 4, De Noviembre de 2000, Páginas 287-295 (2000)
39. Franziska Schmidt, Markus KÁijhbacher, Ulrich Gross, Antonius Kyriakopoulos, Helmut Schubert, Rolf Zehbe.: From 2D slices to 3D Volumens: Image based reconstruction and morphological characterization of hippocampal cells on charged and uncharged surfaces using FIB/SEM serial sectioning, *Ultramicroscopy*, Volumen 111, Número 4, De Marzo de 2011, Páginas 259-266 (2011)
40. Muhamamd Naeem Ashiq, Muhammad Fahad Ehsan, Muhammad Javed Iqbal, Iftikhar Hussain Gul.: Synthesis, structural and electrical characterization of Sb₃⁺ substituted spinel nickel ferrite (NiSbxFe_{2-x}O₄) nanoparticles by reverse micelle technique, *Journal of Alloys and Compounds*, Volumen 509, Número 16, 21 De Abril de 2011, Páginas 5119-5126 (2011)
41. Ghulam Nabi, Chuanbao Cao, Waheed S. Khan, Sajad Hussain, Zahid Usman, Tariq Mahmood, Noor Abass Din Khattak, Suling Zhao, Xu Xin, Dapeng Yu, Xuewen Fu.: Synthesis, characterization, photoluminescence and field emission properties of novel durian-like gallium nitride microstructures, *Materials Chemistry and Physics*, Volumen 133, Números 2-3, 16 De Abril de 2012, Páginas 793-798 (2012)
42. Juan Yang, Guoxiu Wang, Hao Liu, Jinsoo Park, Xiaonong Cheng.: Controlled synthesis and characterization of ZnSe nanostructures via a solvothermal approach in a mixed solution, *Materials Chemistry and Physics*, Volumen 115, Número 1, 15 May 2009, Páginas 204-208 (2009)
43. Balamurugan C., Vijayakumar E., Subramania A.: Synthesis and characterization of InNbO₄ nanopowder for gas sensors, *Talanta*, Volumen 88, 15 De Enero de 2012, Páginas 115-120 (2012)
44. Maleki M., Mirdamadi Sh., Ghasemzadeh R., Sasani Ghamsari M.: Preparation and characterization of cadmium sulfide nanorods by novel solvothermal method, *Materials Letters*, Volumen 62, Números 12-13, 30 De Abril de 2008, Páginas 1993-1995 (2008)
45. Emanuela Filippo, Gioacchino Micocci, Antonio Tepore, Tiziana Siciliano.: Fabrication of α -TeO₂ smooth and beaded microwires by thermal evaporation method, *Journal of Crystal Growth*, Volumen 336, Número 1, 1 De Diciembre de 2011, Páginas 101-105 (2011)

46. Won-Chun Oh, Feng-Jun Zhang, Ming-Liang Chen.: Synthesis and characterization of V-C₆₀/TiO₂ photocatalysts designed for degradation of methylene blue, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volumen 16, Número 2, 25 De Marzo de 2010, Páginas 299-304 (2010)
47. Chen Shifu, Yang Yunguang, Liu Wei.: Preparation, characterization and activity evaluation of TiN/F-TiO₂ photocatalyst, *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 186, Números 2-3, 28 De Febrero de 2011, Páginas 1560-1567 (2011)
48. Haitao Zhang, Shuxin Ouyang, Zhaosheng Li, Lifei Liu, Tao Yu, Jinhua Ye, Zhigang Zou.: Preparation, characterization and photocatalytic activity of polycrystalline Bi₂O₃/SrTiO₃ composite powders, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volumen 67, Número 12, De Diciembre de 2006, Páginas 2501-2505 (2006)
49. Heera T.R., Cindrella L.: PbS/CoS-Pani composite semiconductor films, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volumen 14, Número 2, De Junio de 2011 (2011)
50. Koji Nakamae, Masaki Chikahisa, Hiromu Fujioka.: Estimation of electron probe profile from SEM image through wavelet multiresolution analysis for inline SEM inspection, *Image and Vision Computing*, Volumen 25, Número 7, 1 De Julio de 2007, Páginas 1117-1123 (2007)
51. Richard Wirth.: Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale, *Chemical Geology*, Volumen 261, Números 3-4, 30 De Abril de 2009, Páginas 217-229 (2009)
52. Qingyao Wang, Shengsong Ge, Qian Shao, Yuhua Zhao.: Self-assembly of Sb₂O₃ nanowires into microspheres: Synthesis and characterization, *Physica B: Condensed Matter*, Volumen 406, Número 4, 15 De Febrero de 2011, Páginas 731-736 (2011)
53. Juan Lu, Qiaofeng Han, Xujie Yang, Lude Lu, Xin Wang: Microwave-assisted synthesis and characterization of 3D flower-like Bi₂S₃ superstructures, *Materials Letters*, Volumen 61, Números 14-15, De Junio de 2007 (2007)
54. Amir Abbas Rafati, Ahmad Reza Afraz Borujeni, Mojgan Najafi, Ahmad Bagheri.: Ultrasonic/surfactant assisted of CdS nano hollow sphere synthesis and characterization, *Materials Characterization*, Volumen 62, Número 1, De Enero de 2011, Páginas 94-98 (2011)
55. Mousavi S.H., Haratizadeh H., Kitai A.H.: Formation and characterization of zinc oxide nanowires grown on hexagonal-prism microstructures, *Materials Letters*, Volumen 65, Números 15-16, De Agosto de 2011, Páginas 2470-2472 (2011)
56. Shou-Nian Ding, Dan Shan, Huai-Guo Xue, Serge Cosnier.: A promising biosensing-platform based on bismuth oxide polycrystalline-modified electrode: Characterization and its application in development of amperometric glucose sensor, *Bioelectrochemistry*, Volumen 79, Número 2, De Octubre de 2010, Páginas 218-222 (2010)
57. Nasrin Talebian, Mohammad Reza Nilforoushan, Elahe Badri Zargar.: Enhanced antibacterial performance of hybrid semiconductor nanomaterials: ZnO/SnO₂ nanocomposite thin films, *Applied Surface Science*, Volumen 258, Número 1, 15 De Octubre de 2011, Páginas 547-555 (2011)
58. Fabio Bolzoni, Patrizia Fassina, Gabriele Fumagalli, Sara Goidanich.: Electrochemical characterization of corrosion resistant alloys in chloride solutions, In: Philippe Marcus and Vincent Maurice, Editor(s), *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*, Elsevier Science, Amsterdam, 2006, Páginas 573-578 (2006)

59. Ankit Goyal, Kachhwaha S.: ZnO thin films preparation by spray pyrolysis and electrical characterization, *Materials Letters*, Volumen 68, 1 De Febrero de 2012, Páginas 354-356 (2012)
60. Libing Feng, Aihua Liu, Mei Liu, Yuying Ma, Jing Wei, Baoyuan Man.: Synthesis, characterization and optical properties of flower-like ZnO nanorods by non-catalytic thermal evaporation, *Journal of Alloys and Compounds*, Volumen 492, Números 1-2, 4 De Marzo de 2010, Páginas 427-432 (2010)
61. Yongjuan Lu, Gewen Yi, Junhong Jia, Yongmin Liang.: Preparation and characterization of patterned copper sulfide thin films on n-type TiO₂ film surfaces, *Applied Surface Science*, Volumen 256, Número 23, 15 De Septiembre de 2010, Páginas 7316-7322 (2010)



Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocátalisis con TiO_2/UV : caso azul de metileno

Julio Alberto Clavijo Penagos*

Universidad de América. Bogotá - Colombia

FECHA DE ENTREGA: 7 DE FEBRERO DE 2013

FECHA DE APROBACIÓN: 7 DE MARZO DE 2013

Resumen Dada la gran importancia que la fotocátalisis heterogénea y los procesos avanzados de oxidación actualmente tienen alrededor del mundo entero en cuanto a la descontaminación de aguas se refiere, es necesario entender los procesos básicos que permiten la degradación de contaminantes orgánicos para apreciar o aplicar adecuadamente la fotocátalisis heterogénea a un interés dado. Por ello, este trabajo presenta una revisión de las reacciones que permiten degradar un contaminante del agua orgánico típico (Azul de metileno) mediante fotocátalisis con TiO_2/UV , como punto de partida para profundizar en esta tecnología de altísimo interés mundial desde hace ya casi 30 años.

Abstract Given the high relevance that heterogeneous photocatalysis and advanced oxidation processes have referred to water decontamination problems around the whole world, it is necessary to understand the basic processes that allow the degradation of organic pollutants to estimate or to apply heterogeneous photocatalysis adequately to a given interest. Then, this work presents a review of the chemical reactions that allow degrading a typically organic water pollutant (Methylene Blue) by heterogeneous photocatalysis with TiO_2/UV as initial step to understand this technology which is of the highest world concern since almost 30 years so far.

Palabras Clave: fotocátalisis, degradación, TiO_2 , azul de metileno.

Keywords: photocatalysis, degradation, TiO_2 , methylene blue.

* julio.clavijo@profesores.uamerica.edu.co

1. Introducción

Es ya un tema de interés mundial el estudio y la aplicación de la fotocatalisis heterogénea para resolución de problemas ambientales, dado que la descontaminación del aire y de las aguas puede hacerse, dentro de ciertos límites operacionales, con un alto grado de purificación, a bajo costo y sin producir resultados indeseables, como nuevas fases orgánicas enriquecidas con los contaminantes retirados del agua, por ejemplo [7]. La fotocatalisis mediante TiO_2/UV , que pertenece al grupo de las llamadas tecnologías avanzadas de oxidación (TAO), promete ser una de las herramientas más usadas en un futuro ya bastante cercano para solucionar los problemas de contaminación del aire y de las aguas, especialmente de las aguas producto de la actividad industrial [2].

La literatura demuestra ampliamente que la utilización de TiO_2 y luz UV permite la degradación de una gran variedad de contaminantes orgánicos en aguas [7] [1] [8], incluso hasta niveles de degradación cercanos al 100 %, si bien el valor real de la cantidad de contaminante degradado depende directamente de los diversos factores que intervienen en las reacciones del proceso actualmente identificadas, como se tratará de ilustrar más adelante en este texto. Teniendo en cuenta este muy interesante y promisorio panorama, el objetivo de este documento es delinear los fundamentos que gobiernan las reacciones de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en aguas según como la literatura actual lo permite entender [8] [5].

Por tanto, este trabajo es una presentación de los fundamentos de las reacciones de degradación de compuestos orgánicos en aguas por fotocatalisis con TiO_2/UV basado en una revisión de la literatura disponible, para que el interesado en ingresar por este medio a la fotocatalisis aplicada pueda tener una base razonable para empezar a trabajar en este tema, sobre todo, en lo que a la teoría de las reacciones involucradas y a sus mecanismos se refiere. Se hace especial énfasis en el caso del azul de metileno como molécula representativa de los diversos contaminantes que puede tener el agua, y se incluyen las reacciones propuestas en la literatura para la degradación fotocatalítica con TiO_2/UV de otros tipos de contaminantes acuosos, como otros tintes y algunas moléculas orgánicas usadas comúnmente como solventes o como biocidas.

2. Esquema básico de las reacciones de degradación

La degradación de contaminantes orgánicos, especialmente moléculas con altos contenidos de anillos aromáticos y alta diversidad de grupos funcionales, es de alta importancia para aproximarse al entendimiento de la forma en que la fotocatalisis con TiO_2/UV funciona para la purificación de aguas por este método. Como las aguas que están contaminadas pueden ser matrices bastante complejas, la aplicación de la fotocatalisis con TiO_2/UV resulta ser bastante interesante dado que se ha demostrado que la fotocatalisis con TiO_2/UV procede a través de procesos avanzados de oxidación (PAO) y mediante ellos se puede llegar a la casi total mineralización de los contenidos contaminantes de las aguas puesto que la

técnica, al no ser selectiva a algún contaminante en especial, puede degradar casi cualquier contaminante orgánico que tenga el agua, gracias a las propiedades de la especie degradante conocida más importante del proceso, el radical OH^\bullet .

La fotocatalisis heterogénea ocurre básicamente de acuerdo al siguiente esquema de cinco pasos [9]:

1. Transferencia de los reactivos en la fase fluida.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos sobre el catalizador sólido.
3. Reacción en la fase adsorbida.
 - (a) Absorción de los fotones por el sólido.
 - (b) Creación fotoinducida de electrones y huecos.
 - (c) Reacciones de transferencia de electrones (Ionosorción, neutralización de carga, formación de radicales, reacciones superficiales...).
4. Desorción de los productos de la fotocatalisis.
5. Remoción de los productos de la fotocatalisis de la fase fluida.

Debe tenerse claro que los fotones son absorbidos por el sólido, y esto cuando la energía de los mismos es $\geq E_G$ ($E_G = \text{gap}$ del TiO_2 , alrededor de 3 eV). Por ello, se habla de fotocatalisis y no de fotoquímica en fase absorbida [9].

En el caso de la eliminación de contaminantes orgánicos por fotocatalisis con TiO_2/UV , el primer paso es la transferencia de R desde la fase fluida hacia la superficie del catalizador, donde R es el contaminante orgánico; el segundo paso es la adsorción de R sobre el TiO_2 ; el tercer paso es la formación fotoinducida de un electrón e^- (para la banda de conducción del catalizador) y un hueco h^+ (en la banda de valencia del TiO_2); el cuarto paso es la ocurrencia de las reacciones que dan lugar a la degradación de R; el quinto paso es la desorción de los productos de degradación y el último paso es la remoción (o eliminación) de los productos provenientes de la degradación.

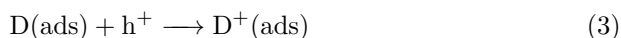
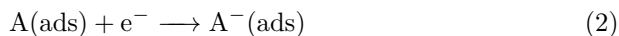
La fotocatalisis con TiO_2/UV es uno de los denominados procesos avanzados de oxidación (PAO) porque en el paso 3) aparecen reacciones que dan lugar a la formación de especies no comúnmente encontradas en procesos de oxidación conocidos, y entre ellas, el radical hidroxilo, OH^\bullet , el cual es uno de los oxidantes más fuertes conocidos, y se cree que es la intervención del OH^\bullet la que facilita la degradación del contaminante orgánico [8] [5] [9] [13] como se verá a continuación.

3. Posibles mecanismos de las reacciones de degradación

3.1. Fundamento general del proceso fotocatalítico

Una vez que las moléculas del contaminante orgánico se han adsorbido sobre la superficie del catalizador, en este caso TiO_2 , puede empezar el proceso fotocatalítico, porque la interacción de la radiación UV con el sólido produce la aparición de los pares electrón-hueco, puesto que simultánea a la formación del par electrón-hueco, en presencia de la fase fluida ocurre la adsorción espontánea antes descrita de especies aceptoras (A) o dadoras (D) de electrones, y según el potencial redox (o el nivel de energía) de la especie adsorbida, ocurre transferencia

de electrones hacia las moléculasceptoras y también ocurre cesión de electrones desde las moléculas dadoras hacia el catalizador sólido (CS) [8]:



Cada uno de los iones formados empieza entonces a reaccionar con R para formar los productos de degradación, que son los intermediarios y los productos finales. Se espera que el proceso de degradación logre la transformación de la mayor cantidad posible de contaminante orgánico, y que los productos finales de la degradación sean especies totalmente inocuas tanto para la vida acuática como para el ambiente en general; y en lo posible, que sean en su totalidad sustancias inorgánicas (mineralización), o por lo menos, orgánicas no tóxicas para la vida animal ni humana. Claramente, la degradación puede verse afectada si ocurre la recombinación de las especies fotogeneradas, razón por la que muchos estudios han incluido especies que al ser adicionadas al empezar la fotocatalisis evitan la recombinación y así aumentan el porcentaje de contaminante finalmente degradado [11].

Entre los muchos compuestos orgánicos e inorgánicos que se pueden degradar por fotocatalisis con TiO_2/UV , los colorantes o tintes han sido las moléculas más estudiadas gracias a que el seguimiento de la degradación puede hacerse a través de espectrofotometría, aprovechando la absorción en el visible característica de cada colorante. Como ejemplo de la forma en que puede proceder la degradación de contaminantes orgánicos por fotocatalisis con TiO_2/UV , a continuación el caso del azul de metileno. Debe tenerse en cuenta que el TiO_2 usado con mayor frecuencia en la literatura es el Degussa P-25, y a éste se aplica lo expuesto en este documento.

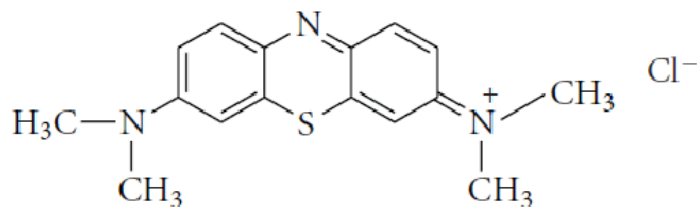


Figura 1. Estructura química del Azul de metileno (AM, Cloruro de Tetrametiltionina, Cloruro de 3,7-bis (dimetilamino)-fenazationio, 319,85 g/mol).

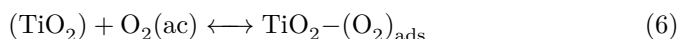
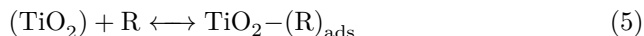
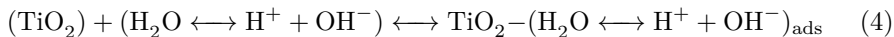
3.2. Mecanismo de la degradación del Azul de metileno con TiO_2/UV

Lo primero que debe tenerse claro es acerca de las reacciones que llevan a la degradación del contaminante orgánico, en este caso AM, pueden ser muy variadas en virtud de la presencia de radiación UV, la cual puede dar lugar a la aparición de muchas especies fotogeneradas al interior del sistema. Además, aunque pueden producirse muchas especies reactivas, y por lo tanto, muchas reacciones, la importancia de cada especie o de una reacción particular está íntimamente relacionada con los diversos factores que afectan las reacciones fotocatalíticas, como el flujo de radiación UV, el medio de la reacción, la masa del catalizador, o el estado de agregación del mismo, entre otros. [6]

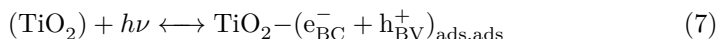
La literatura demuestra que los huecos positivos son las mayores especies oxidantes si el pH del sistema es ácido, pero a pH básico, las principales especies oxidantes son los radicales hidroxilos, como se dijo antes. [6]. Esto se explica porque a pH básico los radicales OH^\bullet se forman más fácilmente por oxidación de los aniones OH^- disponibles (adsorbidos) sobre la superficie del TiO_2 , por lo que la eficiencia del proceso fotocatalítico aumenta [14] [4].

Cuando la degradación se realiza con Degussa P-25 en medio acuoso, la literatura demuestra que se logra la casi total mineralización del contaminante orgánico, es decir, que casi todo el carbono, el nitrógeno y el azufre presentes en la molécula se convierten en especies inorgánicas, o por lo menos, en sustancias orgánicas no contaminantes [7] [10]. Esto puede ocurrir, cuando R es el AM, según las siguientes reacciones [10], que se pueden clasificar en varias etapas, si bien ellos pueden ocurrir de manera consecutiva, simultánea o alternativa [3]:

Interacción de las especies presentes en el agua con el TiO_2 (Adsorción):



Formación de los pares electrón-hueco:

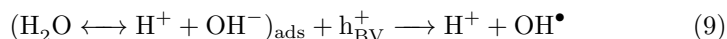


Formación de especies oxigenadas reactivas (EOR):

- Ionosorción del oxígeno:



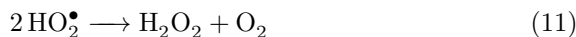
- Reacción de los OH^- con el h^+ :



- Producción de HO_2^\bullet :



- Formación transitoria de H_2O_2 :

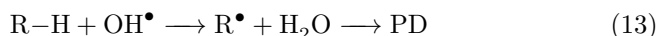


- Reacción del H_2O_2 con el e_{BC}^- :

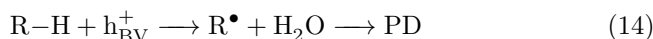


Degradación de R:

- Oxidación de R por sucesivos ataques del OH^\bullet :



- Oxidación directa de R por reacción con el h^+ :

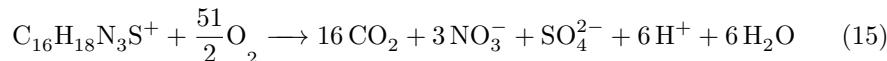


PD = Productos de degradación.

De todas las especies oxigenadas reactivas que se han propuesto en la literatura ocurren en la degradación de contaminantes orgánicos, se cree que la importancia del radical $\bullet\text{OH}$ en la degradación depende estrechamente de la molécula a ser degradada al tiempo que pueden existir mecanismos de degradación diferentes para cada contaminante de acuerdo con las condiciones experimentales bajo las cuales se realice la degradación fotocatalítica [11] [3].

Entonces, debe tenerse claro que este ejemplo de degradación del azul de metileno es tan sólo una muestra de lo que puede lograrse con fotocatalisis en cuanto a eliminar un contaminante típico del medio acuoso. Existen otros muy buenos ejemplos en la literatura de degradación fotocatalítica de otros tipos de contaminantes, como por ejemplo, pesticidas diversos [13] contaminantes orgánicos nitrogenados [11] compuestos azoicos [12], colorantes [7], y otros, y cada uno propone su mecanismo de degradación para cada compuestos y para cada conjunto de condiciones experimentales trabajados. Incluso hay autores que asignan mucha mayor importancia en la degradación del compuesto orgánico de turno a los huecos h^+ y a los radicales $\bullet\text{OH}$ que a cualquier otra especie reactiva [6]. Hay trabajos con nanopartículas de TiO_2 que también incluyen sus propios mecanismos de degradación de compuestos orgánicos en agua para cada contaminante orgánico de interés en cada trabajo.

Claramente, las reacciones (13) y (14) tan sólo representan una gran variedad de procesos complejos que permiten que el colorante sea destruido por las especies oxidantes hasta lograr la total mineralización del mismo, la cual generalmente consiste en que el colorante se descompone dando sus átomos constituyentes diferentes al carbono en forma de especies inorgánicas donde los mismos están en sus más altos estados de oxidación, quedando prácticamente todo el carbono inicial como $\text{CO}_2(\text{g})$. Finalmente, en el caso de la degradación con TiO_2/UV del AM, la estequiometría de la degradación vía oxidación total del AM, tal como lo indica la literatura [7], es muy probablemente la siguiente:



Como se puede notar en la anterior ecuación, la degradación del AM termina produciendo compuestos totalmente inofensivos para la vida acuática, es decir, logra una mineralización totalmente conveniente. Esto indica que la degradación no sólo puede seguirse por método colorimétrico (como tradicionalmente se hace), sino también puede pensarse en implementar nuevos métodos de seguimiento de la degradación fotocatalítica del AM aprovechando el cambio en las propiedades fisicoquímicas del sistema a medida que van apareciendo los productos de degradación. Sustancias como las vistas en la parte derecha de la ecuación (15) claramente deben permitir observar un cambio evidente y medible en propiedades como la conductancia eléctrica, la densidad, la tensión superficial, el índice de refracción e incluso la viscosidad, con respecto a la mezcla acuosa antes de la degradación. Esto permite plantear y explorar nuevos posibles métodos de seguimiento *in situ* de la degradación no sólo del AM, sino muy probablemente, de muchos otros contaminantes acuosos degradados por fotocátalisis con TiO_2/UV .

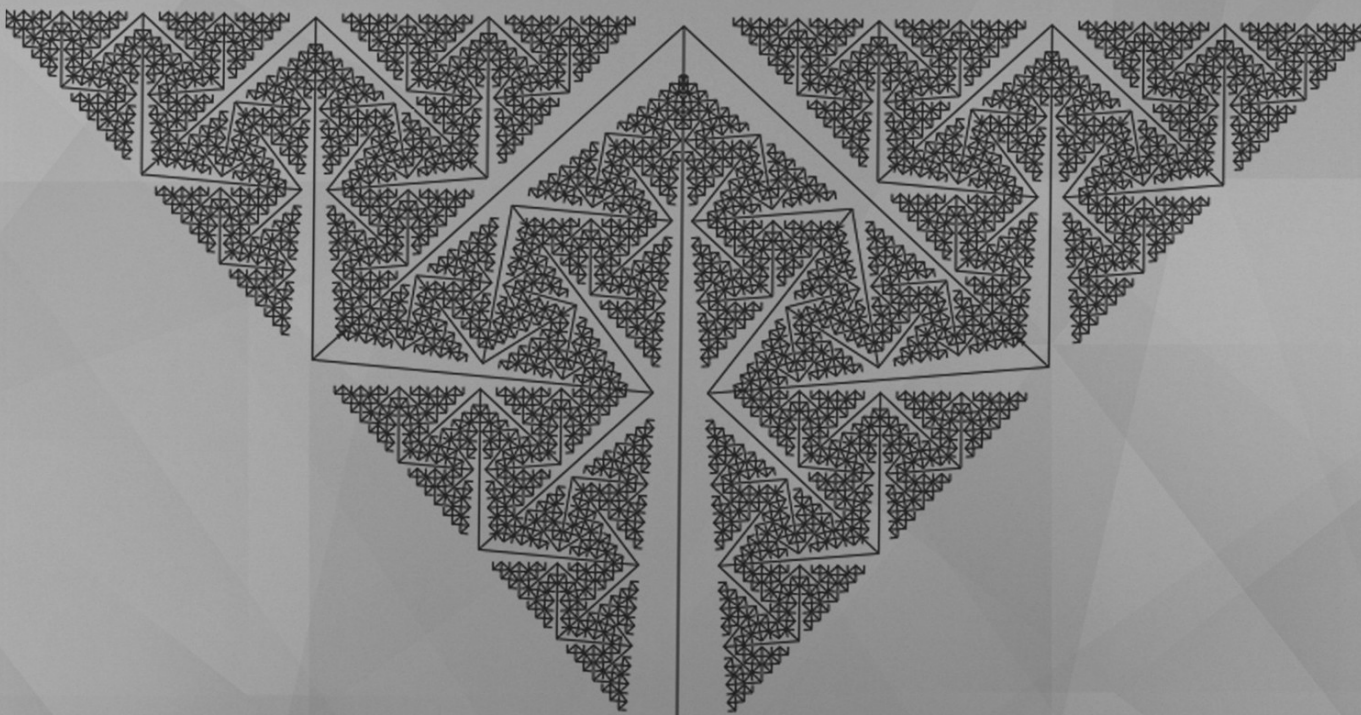
4. Conclusiones

La degradación de contaminantes orgánicos mediante fotocátalisis con TiO_2/UV ha sido un campo de investigación muy prolífico desde los años 80–90, por lo que actualmente son muy abundantes las aplicaciones que de esta tecnología se encuentran en la literatura. Es claro que para cada conjunto de condiciones experimentales y para cada contaminante degradado de interés se puede proponer un mecanismo de degradación, por lo que no se puede hablar de mecanismo universales de degradación ni de especies degradantes de importancia sino al interior de cada caso en particular. Sin embargo, es claro que la degradación de contaminantes orgánicos es una posibilidad de tecnología verde para el tratamiento de aguas de muy interesante perspectiva para un futuro bastante cercano y al alcance de economías de toda capacidad, dado sus muy bajos costos de implementación en comparación a muchas otras tecnologías de descontaminación de aguas existentes en la actualidad.

Referencias

1. Blake, D. (1997). Bibliography of Work on Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. National Renewable Energy Laboratory: Golden Co.
2. Blesa, M.: Introducción. En M. Blesa (Ed.), Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea (pág. xii). Buenos aires, Argentina: CYTED. (2011).
3. Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D.: TiO_2 for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. Applied Catalysis B: Environmental, 99, 398–406. (2010).
4. Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A.: Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 and VIS/ TiO_2 : Comparative mechanistic and kinetic investigations. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 130, 35.(2000).

5. Grella, M., Loeb, B., Restrepo, G., Lagorio, M., Román, E.S.: Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. En M. Blesa (Ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (págs. 103-117). Buenos aires, Argentina: CYTED. (2011).
6. Guo, M., Ng, A., Liu, F., Djuricic, A., Chan, W.: Photocatalytic activity of metal oxides – The role of holes and OH* radicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107, 150–157. (2011).
7. H. Lachheb, E. P.: Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75. (2002).
8. Herrmann, J.-M.: Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115–129. (1999).
9. Herrmann, J.-M.: Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 461–468. (2010).
10. Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., C. Guillard, J.: Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 145. (2001).
11. Jing, J., Liu, M., Colvin, V. L., Li, W., Yu, W. W.: Photocatalytic Degradation of Nitrogen-containing Organic Compounds over TiO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2010), doi:10.1016/j.molcata.2011.10.002 (2011).
12. Konstantinou, I., Albanis, T.: TiO₂ – assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Appl. Catal. B: Environmental* 49, 1–14. (2004).
13. S. Devipriya, S. Y.: Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials & Solar Cells* , 86, 309–348. (2005).
14. Shourong, Z., Qingguo, H., Jun, Z., Bingkun, W.: A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 235. (1997).



Rediseño y optimización de un dispositivo de compostaje a pequeña escala para ser utilizado en proyectos de agricultura urbana

Jimmy Álvarez Díaz*, Christian Gómez**, Fabián Herrera***, Monika Cristina Echavarria Pedraza†

Universidad Manuela Beltrán. Bogotá - Colombia

FECHA DE ENTREGA: 6 DE FEBRERO DE 2013

FECHA DE APROBACIÓN: 4 DE ABRIL DE 2013

Resumen El compostaje a pequeña escala en dispositivos cerrados fue uno de los temas claves de investigación del Jardín Botánico de Bogotá (JBB) para el desarrollo de las actividades del proyecto 319 de Agricultura Urbana. Ante el escenario de consolidación de un programa de agricultura urbana en la ciudad, el JBB diseñó y construyó un prototipo para la producción de *compost* en condiciones urbanas. El objetivo de esta investigación fue el rediseño y optimización de este prototipo teniendo en consideración los factores condicionantes de un proceso aeróbico de compostaje a pequeña escala. De acuerdo con un análisis de las dimensiones reales del prototipo y las características de diseño y manejo del material orgánico tenidas en cuenta por el JBB para la producción de *compost* de buena calidad, en esta investigación se realizó una primera fase de diagnóstico de la eficiencia del prototipo, en cuanto a la calidad del producto obtenido, e identificación de las posibles mejoras. Una segunda fase consistió en la construcción de un dispositivo rediseñado, para culminar en una última fase de experimentación y verificación de la eficiencia del mismo. Durante la realización de las distintas fases se tuvieron en cuenta siempre los factores que controlan un proceso aeróbico de compostaje (oxígeno, pH, humedad y temperatura), así como para luego mejorar algunas características del prototipo del JBB, tales como su tamaño, modo de aireación, aislamiento térmico y facilidad de volteo, entre otras, que aumentarían la eficiencia del proceso de compostaje a pequeña escala.

Abstract Small-scale composting on closed devices was one of the key research topics of the Bogota Botanical Garden (JBB) for the development of the Urban Agriculture Project 319 activities. Given the consolidation scenario of an urban agriculture program in the city, the JBB designed and built a prototype for producing compost in urban conditions. The

* jimmy.alvarez@docentes.umb.edu.co

** cgomez@umb.edu.co

*** fherrera@umb.edu.co

† monikepe@hotmail.com

goal of this research was the redesign and optimization of this prototype taking into account the determinants of a small scale aerobic process. According to an analysis of the dimensions of the actual prototype, the design features and the handling of organic materials taken into account by JBB for the production of good quality compost, this research carried out a phase to determine the diagnostic efficiency of the prototype, in terms of product quality and to identify possible improvements. A second phase consisted on the construction of a redesigned device and a final experimentation and verification phase of its efficiency. During the execution of the different phases the factors that control a compost aerobic process (oxygen, pH, humidity and temperature) were always taken into account, to improve some features of the prototype JBB, such as its size, ventilation mode, thermal insulation and ease of turning among others, to increase the efficiency of the composting process to small scale.

Palabras Clave: biodigestión aerobia, aerobio, agricultura urbana, compostaje, hojarasca, aireación pasiva, dispositivos de compostaje.

Keywords: aerobic biodigestion, aerobic, urban agriculture, composting, litter, passive ventilation, composting devices.

1. Introducción

Los residuos sólidos orgánicos (RSO) conforman una gran parte de los residuos sólidos (RS) generados en la ciudad de Bogotá, y es un punto dentro del cual no se hace mucho énfasis en una ciudad como la nuestra. La mayoría de estos se originan principalmente dentro de los hogares, en los comercios, y de forma secundaria en instituciones educativas y parques industriales.

Los residuos orgánicos son biodegradables y pueden ser procesados en presencia de oxígeno para su compostaje, o en la ausencia de oxígeno mediante la digestión anaeróbica. Ambos métodos producen, una especie de abono orgánico o fertilizante, que si se prepara correctamente también puede ser utilizado como una valiosa fuente de nutrientes en la agricultura urbana. Algunos estudios muestran que del volumen total de residuos orgánicos urbanos generados por un hogar promedio, los que más contribuyen con un 25 % cada uno son los originados por desechos vegetales (por ejemplo, residuos verdes o de jardín) y por residuos de alimentos. Además de ser un recurso valioso para los suelos pobres en nutrientes (si se les proporciona un manejo adecuado), este material genera los más importantes niveles de contaminación cuando se depositan en vertederos. Algunas formas de desechos orgánicos pueden causar problemas de salud pública, tales como enfermedades, malos olores y vectores pues se descomponen mediante digestión anaerobia produciendo biogás, como el metano, que es un gas de efecto invernadero. También se producen filtraciones de líquidos lixiviados, los cuales tienen el potencial de contaminar las aguas subterráneas y en algunas ocasiones llegan a liberar metales pesados.

Las medidas que se deben adoptar para contrarrestar los impactos ambientales generados por la sociedad actual, por un lado deben ser más contundentes y por

otro deben intensificarse la búsqueda de alternativas que aseguren la minimización de aquellos impactos que están degradando el planeta que habitamos todos. Entre otras preocupaciones, la búsqueda de una solución viable al manejo de los residuos orgánicos urbanos llevó al planteamiento del mejoramiento del diseño del prototipo de *compost* domiciliario construido por el Jardín Botánico de Bogotá, que en un principio fue pensado como alternativa para darle solución al manejo seguro de los residuos orgánicos domiciliarios pero que al mismo tiempo, pretendía darle solución al manejo adecuado y seguro del *compost* utilizado por la red de agricultores urbanos de la ciudad.

En este trabajo se parte del supuesto que es posible realizar mejoras al prototipo de *compost* domiciliario construido por el equipo técnico del JBB, que en un primer análisis demostró que era posible mejorar algunas características que aumentará la eficiencia del proceso de compostaje. Esto origino el rediseño de optimización planteado en el presente estudio, el cual genera como su resultado más importante el rediseño de una nueva versión mejorada del prototipo existente en el JBB.

2. Establecimiento de los montajes

Los dispositivos construidos fueron ubicados en el área establecida por el JBB como zona de compostaje (Figuras 1 y 2), la cual consiste de una estructura techada de zinc y plástico negro con una altura de 4 metros del suelo, sin muros y piso en tierra, de aproximadamente 160 m² que se encuentra rodeado por una cerca viva que lo protege en uno de sus costados. Esta zona está destinada a la producción del abono orgánico que la institución requiere y se realiza la investigación referente a diferentes técnicas para la producción de *compost* y lombricultura. Debido a que la compostera no está aislada del ambiente del jardín, el cual se caracteriza por su exuberante vegetación de bosque andino, hace que se presenten condiciones altas de humedad, de aproximadamente el 75 %.

3. Procedimiento

El siguiente fue el procedimiento empleado para la generación de este material:

1. Recolección de residuos orgánicos.
2. Recolección de hojarasca.
3. Selección del material orgánico adecuado para el proceso de compostaje (no todo el material orgánico sirve).
4. Trituración por separado del material orgánico y hojarasca, lo más finamente posible.
5. Pesaje por separado del material orgánico y hojarasca triturada.
6. Mezcla de los dos tipos de material (orgánico y hojarasca) de acuerdo a una relación previamente establecida 1:1 en volumen.
7. Adición del carbonato de calcio (80 gr) por montaje individual, para estabilización del pH.

8. Los montajes se identificaron asignándoles una numeración:
 - (a) Prototipo 1: tiene la particularidad de habersele agregado un inóculo casero de microorganismos coadyuvantes del proceso de fermentación (levadura, melaza, estiércol y agua).
 - (b) Prototipo 2: se diferencia del anterior por que se le agrega estiércol fresco de ganado vacuno.
9. Una vez establecidos los dos montajes, se procedió a la toma diaria de los parámetros de T y pH, durante un periodo máximo de 28 días. Este periodo se estableció de acuerdo con experiencia previa de compostaje, el cual se ajustó perfectamente al cronograma de trabajo.
10. El procedimiento de volteo fue realizado para efectuar una homogenización regular, cuando hubo cambios de temperatura significativos o una humedad excesiva.
11. Según sea el caso, se procede a realizar variaciones en el proceso de experimentación de acuerdo con los contratiempos puntuales que se vayan presentando durante el proceso.

4. Ensamblaje

Se llevó a cabo un análisis detallado para determinar el volumen de residuos orgánicos adecuado para ser manejado en el dispositivo a rediseñar, el cual de acuerdo con la producción per cápita de basura en Bogotá que es de 0,77 kg/hab/día y cuya composición en un 50 % es de material orgánico¹. Adicionalmente, a estas cifras si se estima que una familia de 4 personas (promedio nacional habitantes por vivienda, 3,5)², produce un promedio de residuos orgánicos mensuales de 46 kg, aproximadamente, de los cuales tan solo el 65 % es apto para la utilización en un sistema de compostaje (el 35 % restante no son aptos para el proceso de compostaje).

Partiendo de estas cifras, entonces se estima que un dispositivo de compostaje diseñado para un grupo familiar de estas características debe ser diseñado para una capacidad de manejo de 31 kg de residuos orgánicos domiciliarios. Este volumen de material no debe ocupar todo el espacio de una caneca, sino que se debe planificar para que ocupen una tercera parte de la capacidad total de la caneca. Es decir que se necesita una caneca plástica de un volumen de 60 litros como capacidad estimada como óptima para el rediseño del prototipo de *compost* domiciliario. Es importante destacar que el rediseño se habilitó para que funcionara a una capacidad del 75 %, en un rango entre 30 y 35 kg, de esta manera se asegura que exista un espacio suficientemente libre para homogenización del material, mediante el volteo, se facilite y consiguientemente se favorezca y agilice el proceso de descomposición de la materia orgánica.

Posterior a la determinación de la cantidad y composición de la materia prima e insumos a utilizar, se procedió al ensamblaje del biorreactor y su respectivo

¹ <http://www.secretariadeambiente.gov.co/sda/libreria/pdf/anexospot/Volumen%20Diagnostico.pdf>

² <http://www.dane.gov.co/>

duplicado. Las canecas comerciales fueron evaluadas por sus capacidades de durabilidad, soporte y capacidad de aislamiento del material a trabajar. Posteriormente fueron esterilizadas con hipoclorito de sodio al 5% (cloro). Para asegurar el aislamiento térmico del contenido al interior de las canecas, estas se recubrieron con una capa de isoflon de 5 ml de espesor y una camisa de plastilona negra, haciendo énfasis en la obtención y conservación de la temperatura óptima para el proceso microbiológico del sistema.

Una vez escogidos los materiales más adecuados para ser utilizados, se dio inicio a las labores del diseño de la parte interior de la caneca, enfocándose primero en la construcción del filtro de separación para la evacuación efectiva de lixiviados. Para esto, se cortó una malla de forma circular con el diámetro inferior de la caneca, esta malla forma un tamiz de 5 mm de apertura para la separación efectiva de los lixiviados y el material orgánico en proceso de compostaje.

Se fabricó una base en lámina metálica de forma rectangular de 6 cm de ancho \times 12 cm de longitud, que se ancló al fondo de la caneca por medio de dos tornillos de $\frac{1}{4}$ de pulgada, el cual permitió la fijación del filtro de separación y del sistema de aireación principal (tubo central de PVC).

Este tubo central de PVC de 2 pulgadas de diámetro y 58 cm de altura, constituyó el conducto de aireación principal y se ubicó en el centro de la estructura, atravesando toda la longitud de la caneca. A dicho conducto central se le perforaron ocho orificios ubicados en dos secciones independientes de cuatro orificios cada una. Los orificios en cada sección circular estuvieron separados entre sí por un ángulo de 90° , los cuales se habilitan para servir de base de anclaje de flautas de aireación secundarias que constan de tubos conductos de $\frac{1}{2}$ pulgada de tubo PVC perforados. A su vez, estas flautas cuentan con dos secciones de orificios de $\frac{3}{16}$ pulgadas, a una distancia de 5 y 10 cm respectivamente, desde el conducto de aireación principal, las cuales constan de dos orificios cada una y se encuentran separados entre sí por un ángulo de 180° . Estas flautas fueron aseguradas a la parte externa del dispositivo para facilitar una entrada constante de oxígeno.

La primera flauta de aireación secundaria se fijó a 20 cm de altura y la segunda a 40 cm. Algo novedoso en este diseño, fue la inclinación de 10° de las flautas desde tubo central hasta la pared de la caneca, para impedir la entrada de agua al dispositivo, producto de la condensación del vapor de agua o la lluvia y que por la gravedad se facilitará la evacuación de líquidos. Para dar mayor rigidez a la estructura interna las flautas fueron reforzadas desde la parte exterior de la caneca con uniones de tubo PVC de $\frac{1}{2}$ pulgada. Cada una de las partes fue previamente limpiada y posteriormente unida con limpiador y pegamento para tubería PVC.

La caneca fue perforada a una altura de 40 cm, por dos orificios de 1 pulgada de diámetro, opuestos entre sí a cada lado de la caneca, los cuales cumplieron la función de dar soporte para el sistema de volteo. Estos orificios fueron reforzados con dos láminas de 10 cm de longitud y 5 cm de ancho que fueron ajustadas a la pared exterior de la caneca por medio de dos tornillos de $\frac{1}{4}$ pulgada, con su respectiva tuerca y arandela.

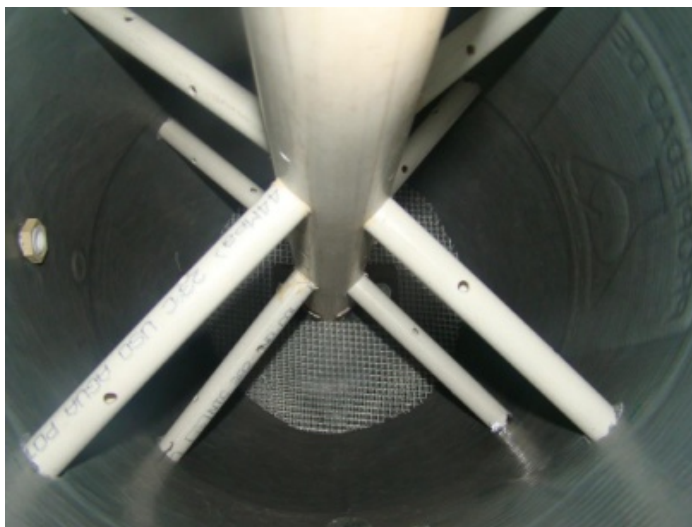


Figura 1. Estructura de flautas de aireación secundarias y sistema de separación para la lixiviación con tamiz de 5 mm.



(a)



(b)

Figura 2. Sistema de aireación interno, conformado por el tubo principal y las dos flautas secundarias.

Para la construcción de la estructura de soporte que va sostener la caneca y va permitir su volteo en un giro completo de 360° , se utilizó un perfil cuadrado metálico de un espesor de 2 pulgadas y 3 metros de longitud. Este perfil consistió en la unión de dos secciones que fueron soldadas entre sí, cada una de estas secciones actúa como una columna 1.10 metros de altura cada una y se disponen paralelamente entre sí por 45 cm de separación. A 10 cm desde la parte superior de las columnas, se realizaron orificios de 1 pulgada para ensamblar el soporte metálico a la caneca. Estos orificios del soporte metálico encajan perfectamente con los orificios de la caneca, para ser unidos mediante tornillos, no sin antes instalarse un separador de 2 cm de longitud a cada tornillo, de tal forma que se impida el rozamiento caneca-soporte metálico y se facilite al máximo el sistema de volteo sin ninguna dificultad. El soporte metálico fue pulido, pintado con una capa de anticorrosivo y esmalte gris para asegurar su vida útil ante los efectos corrosivos del ambiente.

5. Comparación final entre dispositivos

Al terminar la fase de ensamblaje y conclusión de los detalles finales del rediseño y optimización del dispositivo de compostaje, el siguiente paso fue la comparación de las características físicas de los dispositivos con aquellas del prototipo de *compost* domiciliario presente en el JBB.

	Disp. A	Disp. B	
Volumen (m ³)	0.208	0.06	Volumen total de cada dispositivo
Altura (m)	1,1	0,8	Únicamente se toma el de las canecas. Dispositivo B tiene su eje de rotación 0,1 m por encima de su altura, por tal razón al girar ocupa 0,2 m más (0,6 + 0,2)
Diámetro (m)	0,52	0,37	Diámetro útil mas aislante o aislantes.
Ancho (m)	0,62	0,47	Diámetro más sistema de base y rotación.
Área (m ²)	0,3224	0,1739	Área en estado estático.
Ángulo Crítico (°)	65 – 245	65 – 245	Ángulo de máxima extensión del dispositivo.
Longitud Máxima (m)	1,22	0,88	Longitud lograda al adoptar el ángulo crítico.
Área Máxima (m ²)	0,75	0,41	Área usada al lograr un ángulo crítico.

Cuadro 1. Comparación física de los dispositivos A (Prototipo del JBB) y B (Dispositivo rediseñado y construido).

El prototipo compostador urbano (dispositivo A), consiste en una caneca de 55 galones de color negro para un manejo de material en peso de 50 kg. El tamaño de la caneca del dispositivo B, en comparación con el dispositivo anterior, resulta mucho más pequeña (Capacidad de 15 galones). Al reducir el volumen, hasta llevarlo a los requerimientos mínimos de una unidad residencial promedio generadora de residuos sólidos.



Figura 3. Flautas de aireación que quedan cubiertas por el material depositado dentro de los dispositivos.

6. Resultados

6.1. Resultados del proceso de compostaje en los dispositivos rediseñados y construidos

Se procedió a realizar el montaje en el área de compostaje habilitado por el JBB. Se preparó el material orgánico que sería compostado en cada uno de los dispositivos construidos de la siguiente manera.

1. Recolección de los residuos orgánicos en un establecimiento comercial del municipio de Funza (Cundinamarca) y transportados en bolsas negras a las instalaciones del JBB.
2. Trituración de los residuos orgánicos y la hojarasca (material seco) por separado en pedazos muy finos para facilitar la asimilación de los nutrientes por parte de los microorganismos.



Figura 4. Dispositivos A y B.

3. Pesaje de la muestra, 30 kg del material orgánico (fuente de nitrógeno) y 5 kg de hojarasca (Fuente de Carbono).
4. Mezcla de ambos materiales triturados.

Una vez establecidos los montajes, se procedió a la toma diaria de los parámetros de temperatura, pH y humedad, como punto de partida para el inicio del proceso de compostaje que tendría una duración de 28 días a partir del día de actividades del 19 de abril de 2011. Se manejó una periodicidad de muestreo de 24 horas aproximadamente.

6.2. Medición de parámetros

pH. En la Figura 5 se observa que entre los días 14 y 23 se pierde la similitud entre los valores de pH (por periodicidad entre volteos) entre ambos dispositivos que se venían manteniendo hasta esta fecha, A partir del día 24, se vuelve a estabilizar los valores de pH entre los dos dispositivos y termina de esta forma hasta la culminación de la fase experimental en el día 28.

Pérdidas de masa. Para determinar la pérdida de masa del dispositivo por emisión de gases (CO_2) y evacuación de lixiviados, se llevaron a cabo dos mediciones, al principio y al final del proceso. Por diferencia de pesos, se observó que la pérdida de masa del dispositivo 1 (inóculo), fue mayor pérdida de masa que la del dispositivo 2 (estiércol), en un 6%. Ver cuadro 2.

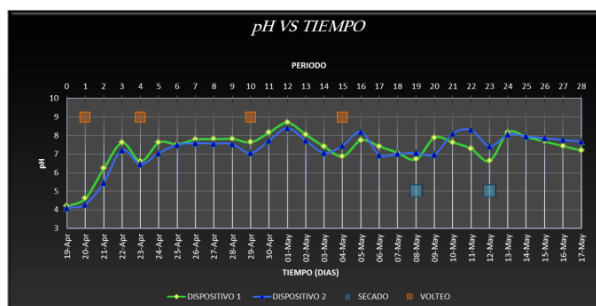


Figura 5. Comportamiento del pH registrado durante el proceso.

	Día 0 (kg)	Día 28 (kg)	Pérdida (kg)	% de pérdida
Dispositivo 1 (inóculo)	35	11	24	69 %
Dispositivo 2 (estiércol)	35	13	22	63 %

Cuadro 2. Pérdida de masa del proceso.

Temperatura. Es de notar el alto valor de temperatura (Figura 6) alcanzado en el día dos, el cual superó los 40 °C en ambos dispositivos. Debido a este gran valor, se procedió a realizar un primer volteo procurando evitar los cambios extremos de las condiciones de medio de cultivo de los microorganismos. Posteriormente, la frecuencia con que se efectuaron los volteos fue determinada por las exigencias de ambos parámetros de medida involucrados en la evaluación del proceso de compostaje.

Resultados físico-químicos del producto final obtenido. Los análisis químicos (cuadro 3) del *compost* obtenido en ambos dispositivos de compostaje evidenciaron propiedades similares, a excepción de la humedad y la saturación de Na, que resultaron mayores en el dispositivo 2.

6.3. Discusión de los resultados

Son muchos los autores que han encontrado útil la utilización de dispositivos de compostaje para el tratamiento de residuos orgánicos domiciliarios, la mayoría han encontrado en el producto final obtenido altos contenidos de nitrógeno y materia orgánica, ausencia de patógenos y compuestos fitotóxicos, aunque los promedios de temperatura durante el proceso hayan estado por debajo del rango

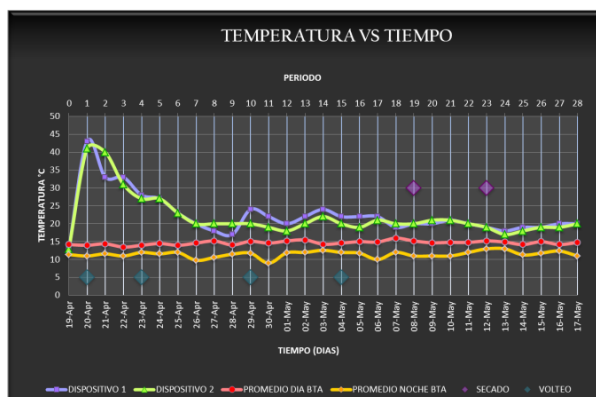


Figura 6. Comportamiento de la temperatura registrada durante el proceso.

Análisis	Unidades	Dispositivo 1	Dispositivo 2
Humedad	%	51.66	59.73
Conductividad	Ds/m	5480	4720
pH	U de pH	7.73	7.74
Capacidad de intercambio catiónico	meq/100g	106.15	108.04
% de saturación	%	82.97	85.76
Calcio	Ca meq/100g	21.44	21.32
Magnesio	Mg meq/100g	13.66	13.64
Sodio	Na meq/100g	4.8	7.74
Potasio	K meq/100g	48.19	49.96
Saturación de bases	%	82,98	85,76
Nitrógeno total	N-Nt %	1.27	1.36
Fósforo	P/p.p.m	692.75	654.47
Materia orgánica	%	18.99	17.84
Carbono orgánico ³	%	11,01	10,34
Relación C:N	%	0.049305555555556	0.048611111111111

Cuadro 3. Análisis físico-químico del *compost* obtenido en ambos dispositivos de compostaje.

termofílico [3]. En adición, pocas emisiones de gases han sido detectadas. La información concerniente a la aplicación.

³ Como el contenido en carbono de la materia orgánica es de 58 %, esto hace que para pasar del porcentaje de carbono orgánico al porcentaje de materia orgánica tengamos que aplicar el factor 1.724, es decir: % materia orgánica = % C orgánico × 1.724.

A pesar de que en muchos casos no se alcancen temperaturas por encima de los 45 °C, el compostaje en canecas resulta adecuado para ambientes urbanos porque permite mantener la temperatura y humedad, además de optimizar la seguridad sanitaria de todo el proceso. El ambiente cerrado del proceso, facilita el aislamiento del material orgánico durante todo el tiempo del compostaje, impidiendo la proliferación de vectores de enfermedades. La temperatura es el indicador más importante de la eficiencia del proceso de compostaje [11]. Se encontraron temperaturas de hasta 43 °C en el *compost* evaluado, cerca de la fase termofílica, aunque la disminución paulatina hasta niveles de 20 °C (por encima de la temperatura ambiente) se debieron principalmente a los altos contenidos de humedad del material orgánico. En general, no se encontraron temperaturas altas al final del proceso de experimentación como se debería esperar por la alta actividad de los microorganismos.

Un inconveniente presentado y escasamente controlado en el montaje de la experimentación realizada, fue la alta humedad que presentó el material orgánico. Durante el proceso de descomposición normal, los residuos orgánicos se descomponen rápidamente para producir ácidos orgánicos y una fracción [2] considerable se transforma en contenidos de humedad. Según las revisiones en la literatura, la humedad alcanzada por la materia orgánica en descomposición se encuentra por encima del 80 %, razón por la cual la adición de material seco constituye un buen control del ajuste del contenido de humedad que debe bajarse hasta un rango comprendido entre un 55–65 %, para que se pueda llevar a cabo un buen compostaje de los residuos orgánicos. La adición de hojas secas además de aportar el carbono ayuda en la absorción de los lixiviados que se producen en el proceso de compostaje.

Por lo tanto, la composición inicial del material orgánico que fue de 1:1 en este experimento, influyó grandemente en los excesos de humedad presentados durante el proceso, el cual fue muy difícil de controlar a pesar de haberse efectuado procesos de secamiento directo al sol a fin de eliminar el exceso de humedad producido por el proceso de descomposición.

Si asumimos que en 28 días, los microorganismos actúan normalmente y se ha producido una descomposición asistida por el dispositivo, se pueden comparar los resultados de la calidad del *compost* obtenido con unos datos de un *compost* maduro, como los del cuadro 3, aportados por la investigación adelantada en la asignatura de microbiología de la UMB. Primero, es de anotar que una relación C:N < 20 muestra que los residuos orgánicos han sido estabilizados [8]. La relación encontrada en este trabajo de 1:10, está acorde con investigaciones adelantadas anteriormente en el JBB que han estado alrededor de este valor y hasta 1:20.

En relación con la humedad, se observa que en un dispositivo se logró controlar la humedad al final del proceso, manteniéndose en rangos adecuados del 50 % mientras que en el dispositivo 2 que se subió hasta un 60 % empezó a afectar los valores de conductividad eléctrica por el aumento casi del doble de cantidades de Sodio. Este aumento de humedad, no condicionó el aumento de otros parámetros químicos evaluados, que en general mostraron un *compost* producido dentro de parámetros normales con una alta saturación de bases cerca al 80 %, alta

concentración de fósforo (690 ppm aproximadamente) y valores de Nitrógeno y Carbono total dentro de los valores normales que demostraron una correcta descomposición del material orgánico facilitado por los dispositivos.

7. Conclusiones

El sistema de aireación pasiva presentó algunas inconsistencias en el transporte adecuado del oxígeno requerido para el desarrollo del proceso aerobio. La separación entre las flautas secundarias de aireación, no permitió que la zona central del material se aireara adecuadamente, donde se genera la mayor actividad microbiana.

El sistema de inclinación pensado para la eliminación de excesos de humedad ambiental, resultó adecuada al canalizar los líquidos hacia el exterior por gravedad, generados en estratos altos de la columna de *compost*.

El mecanismo de evacuación de lixiviados conformado por el filtro y zona de desalajo mostró un óptimo comportamiento al lograr la separación de las fases (sólido-líquido), y posterior expulsión de líquidos presentes en la zona inferior del dispositivo.

El aislamiento térmico logró mantener las condiciones propias del sistema dentro del dispositivo, pese a los eventos climáticos y condiciones poco favorables del ambiente que se presentaron durante el periodo de experimentación.

La infraestructura base, el eje de volteo y el punto de muestreo mejoró notablemente la manipulación y funcionamiento del dispositivo.

El exceso de humedad fue la variable de mayor preocupación, impidiendo el incremento de la temperatura y por ende, la óptima actividad microbiana; el control de este factor exigió el secado del material en dos ocasiones durante el proceso.

La temperatura no logró el nivel adecuado para la eliminación de patógenos, lo cual no clasifica el *compost* generado como óptimo para fines concernientes con la norma.

Aunque se logró un *compost* de buena textura al final de la etapa de experimentación, el tiempo previsto para la obtención de *compost* maduro, no fue suficiente, esto debido a las condiciones generadas en el sistema interno y las presentadas en el metasistema.

La pérdida de volumen del material en el interior del dispositivo, se debe al consumo de este por parte de los microorganismos, además de los lixiviados y emisiones de gases producto de la actividad metabólica y condiciones termófilas generadas en este proceso.

Se evidenció en la comparación final entre el dispositivo diseñado en el jardín botánico y el rediseño del presente trabajo de grado, que las mejoras implementadas tuvieron un comportamiento positivo, logrando mejorar las condiciones del proceso de producción de *compost* y facilidad de operación, disminuyendo los costos de fabricación por encima del 50%. En consecuencia, se cumplió con los objetivos trazados y se demostraron los beneficios del nuevo diseño.

Evaluando los resultados obtenidos en la fase de experimentación de 28 días y el análisis físico-químico de suelos al final de dicha fase, se observó que aunque el *compost* producido no fue maduro, las características que presentó son mejores que las generadas en un proceso normal, lo cual indica que el tiempo necesario para generar un *compost* maduro es menor a los 90 días mínimos que requiere un proceso estándar.

Referencias

1. Castañeda, E.: Informe final de investigación: evaluación del manejo de residuos sólidos domésticos para producción de *compost* y humus domiciliario bajo condiciones de agricultura urbana en el distrito capital. Jardín Botánico de Bogotá “José Celestino Mutis”, Proyecto 319, Subdirección Científica. (2010)
2. Chanakya H. N, Ramachandra T. V., Guruprasad M, Devi V.: Micro-treatment options for components of organic fraction of msw in residential areas. *Environ Monit Assess* 2007; 135: 129–39. (2007)
3. Colon J., Martinez-Blanco J., Gabarrell X., Artola A., Sanchez A., Rieradevall J.: Environmental assessment of home composting. *Resource, Conservation Recycle*. 2010; 54: 893–904. (2010)
4. CONAMA: Manual de compostaje casero. Gestión de Residuos Municipales. (2001)
5. COOPEBRIZAS: Abonos para la producción de hortalizas orgánicas. Costa Rica. (1998)
6. Jardín Botánico de Bogotá José Celestino Mutis: Agricultura urbana: manual de tecnologías, Bogotá D.C. (2009)
7. Karnchanawong S., Suriyanon N.: Household organic waste composting using bins with different types of passive aeration. *Resources, Conservation and Recycling*, 55: 248-553. (2011)
8. Mathur S. P, Owen G., Dinel H., Schnitzer M.: Determination of compost biomaturity. Literature review. *Biol Agric Hortic*, 10:65–85. (1993)
9. Merzthal, G.: Ponencia sobre el diagnóstico de la agricultura urbana en Lima. Segundo encuentro Internacional de Agricultura Urbana. Bogotá, abril de 2009. (2009)
10. Navarro, R.: Manual para hacer composta aeróbica. CESTA, Amigos de la Tierra El Salvador. págs. 2–5. (2003)
11. Stentiford E. I.: Composting control: principles and practice. En: de Bertoldi M, Sequi P, Lemmes B, Papi T, editors. The science of composting. Part 1. Glasgow: Blackie; p. 56–9. (1996)
12. Solomon S. Organic gardener’s composting: archivo del libro electrónico: [rggcm10.pdf](#) or [rggcm10.htm](#). The PGCC Collection eBook, Fecha de publicación: Agosto de 2003 (2003)



Determinación simultánea de Cu, Zn y Sn mediante voltametría de *stripping* anódico utilizando electrodo de película de Bismuto

Camilo Andrés Otálora Bastidas^{1*}, Eduard Ricardo Romero Malagon^{**}

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
Bogotá - Colombia

FECHA DE ENTREGA: 2 DE OCTUBRE DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: 7 DE MARZO DE 2013

Resumen Mediante la formación *in situ* de un Electrodo de Película de Bismuto (BiFE) sobre un electrodo de carbón vítreo, se evidenció la posibilidad de determinar de manera simultánea la concentración de Zn y Cu en solución acuosa mediante Voltametría de *Stripping* Anódico de Onda Cuadrada (SWASV). El BiFE se genera *in situ* por deposición simultánea de Bismuto y los metales a analizar, a un potencial de reducción de $-1,4$ V sobre un electrodo de carbón vítreo como sustrato. Luego de la formación del BiFE y la deposición de los metales a analizar, y mediante escaneo de oxidación entre $-1,4$ y $0,2$ V por voltametría de onda cuadrada, se logra determinar la relación que existe entre las señales de oxidación a $-0,95$ y $-0,01$ V para Zn y Cu, respectivamente, con la concentración en solución para cada uno de estos. Los parámetros de deposición así como los de la voltametría, fueron estudiados para optimizar las condiciones que generan una sensibilidad adecuada para la cuantificación de los dos metales. La determinación de Sn no se puede realizar utilizando BiFE pese a lo mostrado en reportes previos; las evidencias encontradas sustentan la hipótesis que la presencia de Sn(ii) interviene en el proceso de óxido reducción del Bismuto, por lo cual no se puede hacer la determinación de Sn utilizando BiFE.

Abstract It was shown the possibility to determine simultaneously the concentration of Zn and Cu in aqueous solution by Anodic Stripping Voltammetry Square Wave (SWASV) by *in situ* formation of a bismuth film electrode (BiFE) on a glassy carbon electrode. The BiFE is generated *in situ* by simultaneous deposition of bismuth and metals to analysis to a reduction potential of -1.4 V on a glassy carbon electrode as substrate. After the formation of the BiFE and the deposition of metals to be analyzed and by an oxidation scanning between -1.4 and 0.2 V in square wave voltammetry mode, were able to determine the relationship between oxidation signals in -0.95 and -0.01 V assigned to Zn and Cu respectively with solution concentration for each of these. The deposition parameters as well as those of the voltammetry, were studied to optimize

* caotalorab@unal.edu.co

** erromerom@unal.edu.co

the conditions to generate an adequate sensitivity for the quantification of the two metals. The determination of Sn can not be performed using BiFE despite what is shown in previous reports, the evidence found support the hypothesis that the presence of Sn(ii) participates in the Bismuth redox process and for this reason, is not possible to determinate Sn using the studied system.

Palabras Clave: voltametría de *stripping* anódico de ondacuadrada, electrodo de película de Bismuto, determinación simultánea de Cu, Zn y Sn.

Keywords: square-wave anodic stripping voltammetry, Bismuth-film electrodes, Cu, Zn and Sn simultaneous determination.

1. Introducción

Análisis mediante *stripping* anódico, han demostrado gran utilidad para la cuantificación a nivel de trazas de metales en muestras de tipo ambiental, industrial, forense, entre otros. Mercurio, en forma de Electrodo de Película de Mercurio (MFEs) o de Electrodo de Gota Colgante (HMDE), han sido los más empleados en análisis mediante voltametría de *Stripping* Anódico, sin embargo, debido a sus conocidas desventajas medio ambientales, se ha trabajado bastante en encontrar un sustituto alternativo como material de electrodo de trabajo, en esta búsqueda se ha encontrado a los electrodos de película de Bismuto con características comparables a las de los MFEs en Voltametría de *stripping* anódico (ASV) [1]. La utilidad del Bismuto para esta aplicación, se centra en la posibilidad que tiene de formar aleaciones con diferentes metales pesados. Los BiFEs se han depositado sobre diferentes tipos de sustratos incluyendo: grafito [2,3], metales nobles [2,4], pasta de carbón [2], carbón vítreo [2] e incluso lápices comunes de grafito [1]. En esta ocasión, el BiFE para los análisis se realizará sobre un electrodo común de análisis electroquímicos de Carbón Vitreo (GC). Otra de las ventajas que ofrece el uso de Bismuto en solución como fuente para la formación *in situ* del BiFE, es el uso como estándar interno que analíticamente evita interferencias propias del medio o fluctuaciones aleatorias en las medidas.

La determinación simultánea de metales como la que propone este estudio, puede tener gran importancia en varios sectores. Sin embargo, en este caso el principal interés se centra en el análisis confiable de la composición química de películas delgadas de materiales como las kesteritas ($\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$) que tienen importantes aplicaciones en campos como las celdas solares inorgánicas emergentes [5] y que debido a lo crítico de los cambios composicionales en las propiedades de los materiales, así como las pequeñas masas de muestra que se obtienen de películas delgadas de unas pocas micras de espesor, requiere el desarrollo de una técnica de cuantificación confiable, reproducible, económica y bastante sensible como la voltametría de *stripping* anódico.

Son varios los reportes que evidencian de manera independiente la posibilidad de realizar cuantificación de Cu, Zn [1,7] y Sn [6] empleando BiFE sobre GC y mediante SWASV, en lo cual se basa la propuesta para realizar una determinación

simultánea de los tres metales que, aparentemente, se evidencian a potenciales bastante diferentes, de manera que no habría interferencias lo cual facilitaría la determinación independiente de cada metal.

2. Experimental

Reactivos: soluciones *stocks* comerciales de 1000 ppm de Bi (III), Cu (II), Zn (II) y Sn (II). Se utilizó agua desionizada en todos los casos para preparar todas las soluciones requeridas. Solución *buffer* de acetato 0,1 M de pH 4,4 se preparó a partir de ácido acético glacial, y el acetato de sodio se empleó como medio para las medidas electroquímicas.

Aparatos: las medidas de voltametría, tanto de onda cuadrada como cíclicas, fueron realizadas con un potenciostato e-corder 210 de eDAQ; por otro lado el control automático de parámetros se realizó a través del software del equipo. El volumen total de celda fue entre 2 y 3 mL, mientras que el sistema de electrodos fue: electrodo de referencia de Ag/AgCl, contra electrodo de Platino y electrodo de trabajo GC (sustrato de deposición de BiFE).

Procedimiento de medida: el BiFE fue formado *in situ* mediante aplicación de un potencial (E_d) de $-1,4$ V por un tiempo t_d a una solución que contenía 500 ppb de Bi(III), junto con los metales a analizar y agitando constantemente. Luego de un tiempo de reposo (t_r), se medían los voltagramas mediante barrido de oxidación entre $-1,4$ y $0,2$ V aplicando onda cuadrada y controlando los parámetros de frecuencia (f), altura de pulso (ph) e incremento de paso (si). Todas las soluciones de análisis usaron solución *buffer* de acetato 0,1 M de pH 4,4 como medio y se realizó en todos los casos limpieza mecánica y electroquímica ($E_c = 0,3$ V durante 30 segundos) del electrodo antes de cada ensayo.

3. Resultados y discusión

Teniendo en cuenta reportes anteriores, es posible determinar de manera independiente Zn [1,7], Sn [6] y Cu mediante SWASV con BiFE a potenciales de alrededor de $-1,1$; $-0,6$ y 0 V respectivamente con respecto a electrodo de referencia de Ag/AgCl. De acuerdo con estos reportes los límites de detección para estos tres metales son menores a 1 ppm para cada uno de estos, razón por la cual se puede hacer la determinación simultánea de los tres metales y con muy bajos límites de detección. Los primeros ensayos que se realizaron y que se muestran en la Figura 1, señalan las diferencias entre los voltagramas de los diferentes metales de manera independiente y de todos juntos, para identificar y asignar las señales correspondientes a cada uno.

En todos los casos se observa una señal en alrededor de $-0,1$ V que corresponde a la oxidación de una concentración constante de Bismuto. De las Figuras 1B y 1C, es evidente que las señales correspondientes a Zn y Cu se diferencian perfectamente y se encuentran a potenciales de alrededor de -1 y 0 V respectivamente, mientras que no se evidencia una señal apreciable de Sn (figura 1D) en el rango de concentraciones analizado (desde 40 ppb hasta alrededor de 8 ppm). La única

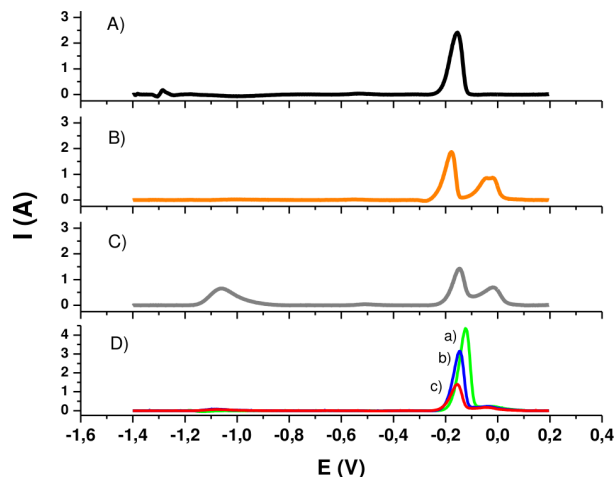


Figura 1. Voltagramas de *stripping* anódico con BiFE para soluciones de A) 503 ppb de Bi; B) 503 ppb de Bi y 58,1 ppb Cu; C) 503 ppb de Bi, 58,1 ppb de Cu y 195 ppb de Zn; D) 503 ppb de Bi y a) 40,5 ppb Sn, b) 4055 ppb Sn y c) 7706 ppb de Sn. Deposición a $-1,4$ V durante 120 segundos.

variación apreciada por la adición de estaño es una disminución en la señal de oxidación del bismuto con el aumento de la concentración de estaño.

3.1. Efecto del Estaño

De acuerdo con el estudio realizado por E.A. Hutton y colaboradores [6], se debería ver una señal para Sn en las condiciones trabajadas alrededor de $-0,6$ V la cual se intensifica por adición de catecol; en el mismo estudio se propuso que la adición de Catecol cumple la función de acomplejante que facilita la oxidación del Sn e incluso hace posible diferenciar la oxidación de Sn^0 a Sn^{2+} y de Sn^{2+} a Sn^{4+} , que se identifica por la aparición de una segunda señal a potenciales cercanos de $-0,3$ V. Por esta razón, se realizaron ensayos empleando catecol para identificar la señal de Sn y poder hacer la determinación simultánea de los metales. Los resultados encontrados se muestran en la Figura 2.

Con los resultados mostrados en la Figura 2A, que muestran los ensayos utilizando diferentes soluciones de Sn y conteniendo 0,5 mM de Catecol, que son las condiciones mostradas en el estudio realizado por E.A. Hutton y colaboradores [6], no lograron identificar una señal de oxidación correspondiente a Sn en ninguna de las dos posibles oxidaciones que según dicho reporte se evidencian.

La duda que surge al ver los resultados encontrados con los ensayos de estaño, es: ¿por qué razón no es posible ver señal de estaño en las condiciones de estudio? Para resolver esta duda o plantear una hipótesis, vale la pena ver el efecto sobre la señal de Bismuto que claramente se ve afectado por la concentración de Sn. La corriente pico de oxidación de Bi disminuye al crecer la concentración de Sn

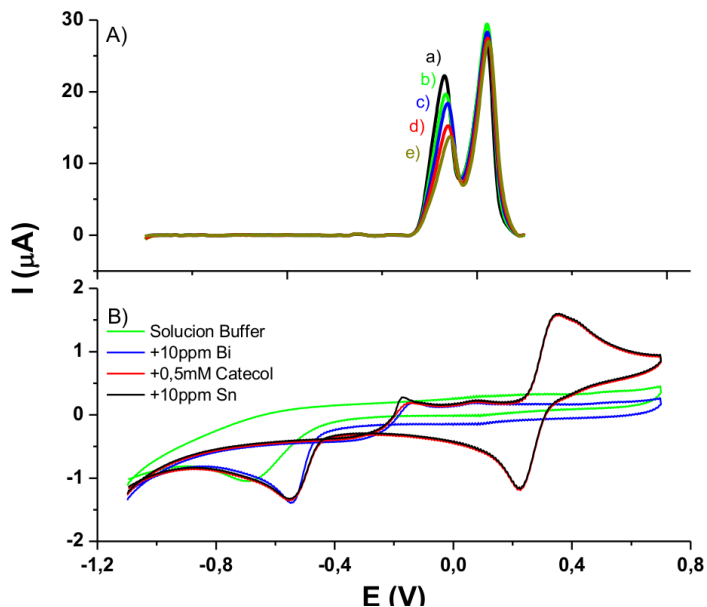


Figura 2. Voltagramas de *stripping* anódico de soluciones con 503 ppb de Bi, 50, 3 ppb de Cu, 0,52 mM de Catecol y a) 0 ppb de Sn; b) 105 ppb de Sn; c) 210 ppb de Sn; d) 315 ppb de Sn y e) 524 ppb de Sn. Deposición a $-1,4$ V durante 120 segundos. B) voltametría cíclica de *Buffer* de acetato; solución de 10ppm de Bi; solución de Bi y 0,5 mM de Catecol así como solución con Bi, Catecol y 10 ppm de Sn.

mientras que la banda se hace más ancha (Figuras 1D y 2A) mientras que el potencial al cual aparece la señal de oxidación de Bi, se desplaza indicando que se favorece el proceso de oxidación del Bismuto por presencia de estaño en la solución (Figura 1D). Los resultados de las voltametrías mostradas en la Figura 2B, son similares a las encontradas en el estudio de referencia desarrollado por E.A. Hutton y colaboradores, pero se complementa con la voltametría cíclica ante la adición de Sn, en el cual no se verifica la aparición de un proceso debido a la oxidación y reducción del estaño, lo cual corrobora que el sistema no es adecuado para determinar Sn y adicionalmente, lo que sí se evidencia es un leve aumento en la corriente pico asignada a la oxidación de Bismuto, lo cual puede indicar un favorecimiento sobre el proceso de oxidación de Bi ante la presencia de estaño.

De acuerdo con los diagramas de predominancia redox de Estaño y Bismuto (ver notas y referencias), es claro que la formación de Sn^0 a potenciales muy bajos como los de deposición, se ve desfavorecida por la presencia del Bismuto que tiende a reducirse por medio de la oxidación del Sn^0 a Sn^{2+} , lo que indica que aunque el potencial sea bastante negativo, la presencia del Bismuto en solución dificulta la formación estable de Sn^0 que pueda ser posteriormente detectado. Ya que la presencia de Bismuto dificulta la detección de estaño, se realizó un

ensayo sobre el electrodo de carbón vítreo sin llevar a cabo la formación de la película de Bismuto para ver si era posible detectar los tres metales de interés, pero lo encontrado revela que solo el cobre, debido al tan alto sobrepotencial de reducción aplicado, se deposita y se puede detectar. Es así que se corrobora la bondad del Bismuto para poder hacer determinaciones de diferentes especies.

Ya teniendo claro que la determinación de Sn no se puede llevar a cabo mediante ASV con BiFE, se continuó con el estudio para mejorar las condiciones analíticas para realizar la determinación simultánea de Cu y Zn, teniendo en cuenta la presencia del Sn en solución.

3.2. Concentración de Bismuto y tiempo de deposición

Los parámetros de deposición juegan un papel importante para mejorar principalmente la sensibilidad del método, así que determinar y escoger adecuadamente estos dos parámetros, tanto concentración de Bi para la formación del BiFE como el tiempo de deposición, es bastante importante para obtener más bajos límites de cuantificación y detección. En la Figura 3, se muestra el cambio en las corrientes pico de Cu y Bi con el cambio en la concentración de Bismuto así como con el tiempo de deposición.

De los resultados mostrados en la Figura 3, se concluye que una concentración de Bi cercana a 500 ppb es adecuada, pues arroja una señal máxima de Cu, mientras que en cuanto al tiempo de deposición, se determinó que 360 segundos de deposición son suficientes para obtener altas corrientes de pico sin tener que emplear altos tiempos de deposición que no generan incrementos notables en las señales obtenidas.

3.3. Parámetros de onda cuadrada

La ASV como método analítico, debe optimizarse para encontrar los mejores resultados de sensibilidad, así que mediante variación de los parámetros propios de la técnica, se puede lograr que las señales se intensifiquen. Es importante tener en cuenta que debido a las características mismas de la técnica, grandes cambios de estos parámetros (f , si y ph), pueden generar aumentos en las corrientes detectadas pero en parte debidas a aumentos en los aportes capacitivos medidos. En general, a mayores frecuencias, son mayores las velocidades de barrido y menores los tiempos de muestreo; a mayores alturas de pulso y/o incremento de paso, son mayores los efectos capacitivos.

De los resultados encontrados para la variación de los parámetros de la voltametría de onda cuadrada, se determinó que para efectos analíticos, los parámetros más adecuados son: $si = 5$ mV; $f = 40$ Hz y $ph = 40$ mV. Las razones para fijar estos parámetros como los óptimos, se centran en obtener mayores corrientes de pico de los analitos de interés, así como evitar que dichos aumentos no correspondan a detecciones propias de los procesos farádicos.

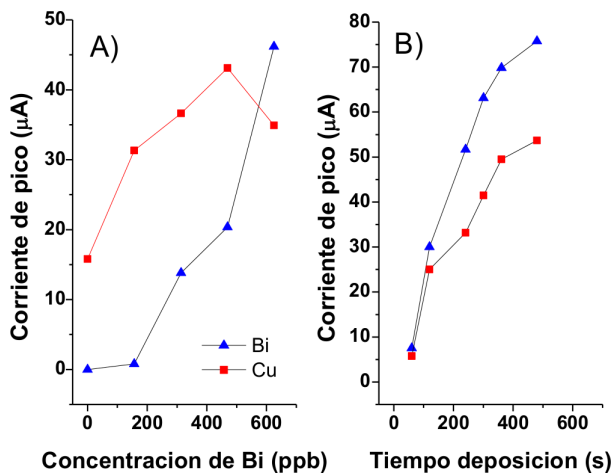


Figura 3. Variación de la corriente de pico de Cu (cuadros) y Bi (triángulos) en ensayos SWASV con BiFE ante cambios en A) la concentración de Bismuto y B) el tiempo de deposición. En A $t_d = 120$ s y la concentración de Cu fue de 50,3 ppb; en B la concentración de Cu fue de 60,0 ppb y la de Bi fue 503 ppb.

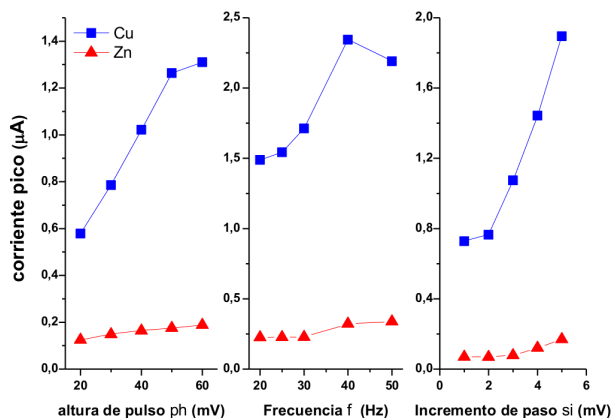


Figura 4. Variación de la corriente de pico de Cu (cuadros) y Zn (triángulos) ante la variación de A) amplitud de paso, B) frecuencia y C) altura de pulso. Resultados tomados con solución de 503 ppb de Bi, 50,3 ppb de Cu y 203 ppb de Zn.

3.4. Calibración simultánea de Zn y Cu

En reportes anteriores, se ha demostrado la formación de compuestos intermetálicos entre el Zn y el Cu que dificultan la detección y cuantificación de Zn principalmente [8,9,10], es decir, que hay una relación de dependencia de las señales de voltametría con las concentraciones de todos los metales, así que

es necesario hacer una calibración de las señales producidas en función de las concentraciones relacionadas de los tres metales de interés, es por esto que se plantea que la relación entre señales y concentraciones debe ser:

$$I_{Zn} = a_0 + a_1C_{Zn} + a_2C_{Cu} + a_3C_{Cu}C_{Zn} + a_4C_{Zn}^2 + a_5C_{Cu}^2 \quad (1)$$

$$I_{Cu} = b_0 + b_1C_{Cu} + b_2C_{Zn} + b_3C_{Cu}C_{Zn} + b_4C_{Cu}^2 + b_5C_{Zn}^2 \quad (2)$$

Para efectos de la curva de calibración, y debido a que no hay señal correspondiente a Sn y que la presencia de esta repercute principalmente en la señal obtenida de Bi (Figura 2A), se realizaron voltametrías de soluciones con concentración variable ascendente de Cobre, variable descendente de Zn, aleatoria de Sn y constante de Bi.

De los resultados mostrados en la Figura 5, se corrobora lo encontrado en los experimentos anteriores donde se evidencia que la modificación en la señal de Bi es muy grande y que no se puede utilizar como estándar interno (Figura 5B). También se observa que la respuesta de las señales independientes responde principalmente a variaciones en la concentración del metal al cual corresponde la señal. En las gráficas de áreas de pico de cada señal respecto a la concentración de una única especie (Figura 6), se verifica que la relación no es lineal y aparentemente no es dependiente exclusivamente de una concentración, lo cual ratifica la necesidad de utilizar el modelo propuesto en el cual se tiene en cuenta la concentración del otro metal.

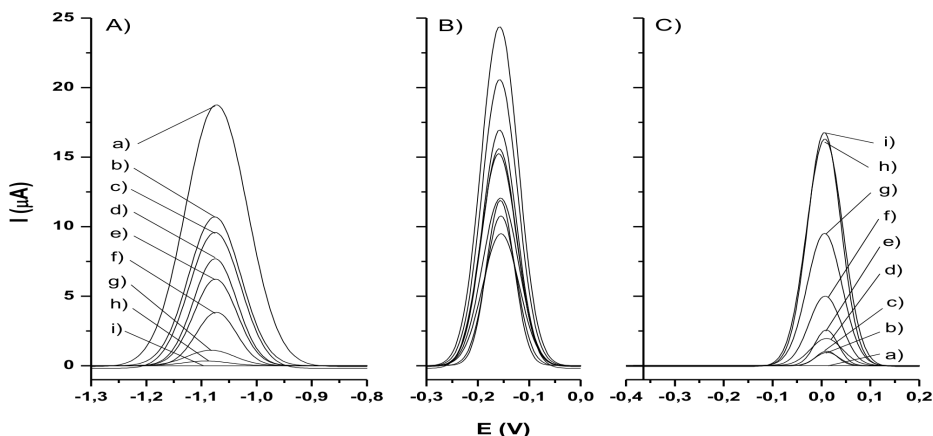


Figura 5. Voltagramas SWASV con BiFE de calibración para la determinación simultánea de Zn y Cu. Variación en la señal de A) Zn, B) Bi y C) Cu para soluciones de calibración de concentración creciente de Cu (entre 2 y 200 ppb), decreciente de Zn (entre 10 y 800 ppb), aleatoria de Sn (entre 5 y 200 ppb) y constante de Bi (500 ppb). Condiciones óptimas determinadas para deposición y SWV. Picos deconvolucionados a partir de los resultados experimentales.

Los resultados de la calibración encontrados, se ajustan a las siguientes ecuaciones:

$$I_{Zn} \cdot 10^6 = 3,41 \cdot 10^{-1} + 1,11 \cdot 10^{-2}C_{Cu} + 7,05 \cdot 10^{-3}C_{Zn} - 4,70 \cdot 10^{-4}C_{Cu}C_{Zn} - 9,86 \cdot 10^{-5}C_{Cu}^2 - 4,98 \cdot 10^{-6}C_{Zn}^2 \quad (3)$$

$$I_{Cu} \cdot 10^6 = -4,90 \cdot 10^{-2} + 1,15 \cdot 10^{-2}C_{Cu} + 4,07 \cdot 10^{-4}C_{Zn} - 6,61 \cdot 10^{-5}C_{Cu}C_{Zn} + 4,43 \cdot 10^{-5}C_{Cu}^2 - 3,44 \cdot 10^{-7}C_{Zn}^2 \quad (4)$$

Donde I está dada en Amperes y la concentración en partes por billón (ppb's). De las gráficas y mediante las ecuaciones, es evidente que hay una mayor sensibilidad para la cuantificación de Cobre en comparación con la de Zinc, es decir, que se esperan límites de cuantificación y detección menores para el Cobre.

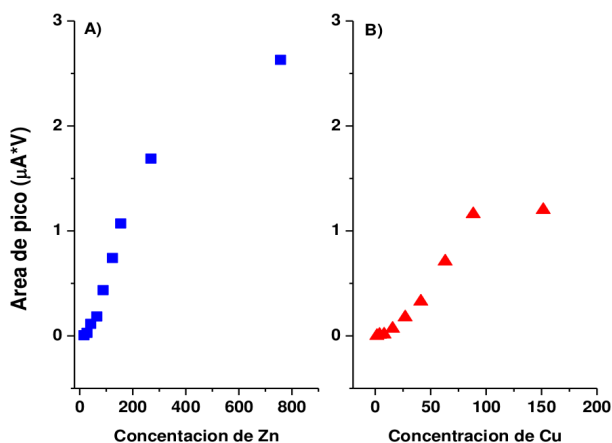


Figura 6. Variación de las áreas de pico correspondientes a cada metal en función de su concentración.

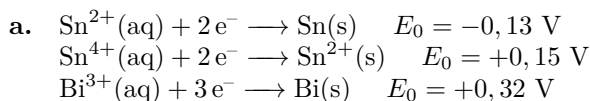
Es necesario aclarar que los datos mostrados en la Figura 5 y principalmente los de señal de Bismuto, se encuentran desplazados respecto de los originales en el eje del potencial, para efectos prácticos y comparativos pues la variación aleatoria de la concentración de Sn en las soluciones generan desplazamientos en las señales.

Finalmente, vale la pena proponer estudios para verificar y corroborar el comportamiento electroquímico del Bi en presencia de Sn, así como confirmar los desaciertos de este estudio o del realizado por E.A. Hutton y colaboradores que resultan contradictorios.

4. Conclusiones

Utilizando SWASV y haciendo deposición a $-1,4$ V durante 360 segundos, es posible cuantificar simultáneamente Zinc y Cobre aunque con diferencias notables en las sensibilidades. La detección de Sn en solución no se puede realizar mediante SWASV con BiFE, pese a lo mostrado en el estudio de E.A. Hutton y colaboradores, y esto debido a interferencias con el Bismuto.

5. Notas y referencias



Referencias

1. Demetriades D. et al.: *Analytica Chimica Acta* 519 167–172 (2004)
2. Economo, A.: *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No. 4, (2005)
3. Li D. et al.: *Talanta* 83 332–336 (2010)
4. Legeai S. et al.: *Journal of Electro-analytical Chemistry* 591 93–98 (2006)
5. Habas, S. E., Platt, H. A. S., van Hest, M. F. A. M., Ginley, D. S.: *Chemical Reviews*, Vol. 110, No. 11 (2010)
6. Hutton E.A. et al.: *Analytica Chimica Acta* 580 244–250 (2006)
7. Czop E. et al.: *Electrochimica Acta* 56 2206–2212 (2011)
8. Trindade J.M. et al.: *Fuel* 91 26–32 (2012)
9. Lazar, B., Nishri, A., Ben-Yaakov, S.: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 125, 295–306. (1981)
10. Mark S., Shuman, S., George, P., Woodward J.: *Analytical chemistry*, 48. 1979–1983. (1976)



Distribución del tamaño de partícula de la tetracarboxifenilporfirina de hierro (III) adsorbida sobre dióxido de silicio por dispersión dinámica de luz

Carlos Enrique Diaz Uribe*, William Andrés Vallejo**, Jarol Miranda

Grupo de Investigación en Físicoquímica Aplicada y Estudios Ambientales. Laboratorio de Fotoquímica y Fotobiología. Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad del Atlántico. Kilómetro 7 Vía Puerto Colombia. Barranquilla - Colombia.

FECHA DE ENTREGA: 14 DE FEBRERO DE 2013

FECHA DE APROBACIÓN: 7 DE MARZO DE 2013

Resumen La distribución del tamaño de partícula es una propiedad fundamental para caracterizar sistemas de partículas en suspensión. Las porfirinas son sensibilizadores esenciales para diversas aplicaciones fotoquímicas, sin embargo estos sensibilizadores tienden a formar agregados en solución acuosa, afectando sus propiedades fotofísicas, lo que hace necesaria su inmovilización. En este trabajo se estudió la distribución del tamaño de partícula de la tetracarboxifenilporfirina de hierro (III) adsorbida sobre dióxido de silicio por la técnica de dispersión dinámica de luz. La estabilidad del proceso de adsorción depende del valor del pH, es por esto, que se estudió a un pH de 3 y 5. Se encontró un solo tamaño de partícula a pH = 3 indicando la estabilidad de la porfirina sobre la sílica, mientras que a pH = 5, dos tipos de partículas fueron encontradas. Los resultados indican que la técnica de dispersión dinámica de luz es adecuada para determinar la estabilidad de estos sistemas.

Abstract Particle size distribution is a critical property for characterizing particles in suspension systems. Porphyrins are sensitizers essential for different photo-chemical applications, however these compounds form aggregates in aqueous solution, this phenomenon changes its photophysical properties, due to this necessary to immobilize the porphyrins. In this work, the particle size distribution of tetracarboxyphenyl porphyrin iron (III) adsorbed on silicon dioxide was studied by the technique of dynamic light scattering. Results indicate that the stability of the adsorption process depends on the pH value. It was observed a single particle size at pH = 3 indicating stability of the porphyrin on silica, while at pH = 5, two types of particles were found. The results indicate that the technique of dynamic light scattering is suitable for determining the stability of these systems.

Palabras Clave: porfirina, sílica, DLS, tamaño de partícula.

Keywords: porphyrin, silica, DLS, particle size.

* carlosdiaz@mail.uniatlantico.edu.co

** williamvallejo@mail.uniatlantico.edu.co

1. Introducción

Las porfirinas son una de las unidades químicas vitales esenciales para la vida en la tierra y participan en una serie de procesos biológicos de gran relevancia para los seres vivos, como son la catálisis bioquímica, la transferencia electrónica, el transporte y activación de oxígeno y la fotosíntesis [1,2]. Las porfirinas son utilizadas como sensibilizadores debido a su alta absorción en la región visible del espectro electromagnético, estos compuestos son eficientes en las reacciones de oxidación catalítica y generan productos menos tóxicos y ambientalmente más amigables [3]. Sin embargo, las porfirinas tienden a formar agregados en solución acuosa esto ocasiona que propiedades fotofísicas sean afectadas y puedan llegar a disminuir [4]. Su inmovilización bloquea la formación de agregados, facilita la reutilización del sensibilizador, la separación de los productos de la reacción, y la utilización de diferentes solventes [5,6]. Una de las matrices más utilizadas para inmovilizar este tipo de compuestos es el dióxido de silicio [7,8,9]. Las porfirinas pueden anclarse o adsorberse en la superficie del SiO₂ mediante un enlace covalente [10], enlace coordinado [11], interacción iónica [12], intercalación [13], y adsorción [14]. Cada uno de estos tipos de interacciones entre el sensibilizador y el soporte genera ventajas dependiendo de la fortaleza de la unión al soporte, la preparación, la aplicación general y la estabilidad.

Hay un considerable interés en insertar complejos macrocíclicos dentro de materiales amorfos porosos por simple adsorción para diversas aplicaciones [15,16]. La mayor ventaja de encapsular el sensibilizador es el control del medio de reacción y sus condiciones de preparación [17]. Además, al no estar enlazados químicamente no se ve afectada la planaridad del sensibilizador y por ende las propiedades fotofísicas. Porphirinas con sustituyentes como -NH₂, -COOH, -OH y -SO₃H, son ideales para la inserción en los poros de la sílica [18].

El valor del pH en solución es un parámetro fundamental que previene la lixiviación de un sensibilizador, es por esto, que en este trabajo se estudió la distribución del tamaño de partícula de la tetracarboxifenilporfirina de hierro (III) adsorbida sobre dióxido de silicio a un pH de 3 y 5 por la técnica de dispersión dinámica de luz. La técnica de dispersión de luz dinámica permite determinar el tamaño de partículas en suspensión hasta rangos del orden de los nanómetros, el uso del movimiento Browniano de las partículas en suspensión permite alcanzar estos límites de sensibilidad, adicionalmente este método no altera de ninguna manera la matriz de estudio debido a que es una técnica no destructiva. Los resultados indican que la técnica de dispersión dinámica de luz es adecuada para determinar la estabilidad de los sensibilizadores soportados a la sílica.

2. Metodología

2.1. Síntesis y caracterización

La tetracarboxifenilporfirina sin metal se sintetizó añadiendo 30 mmol de pirrol previamente destilado a una mezcla de 4-carboxibenzaldehído (30 mmol), ácido propiónico (105 mL) y nitrobenzono (45 mL). La mezcla se calentó a 120 °C

durante 1 h. El solvente se removió por destilación al vacío y el sólido obtenido se disolvió con una solución de NaOH (0,1 M). La porfirina se precipitó con una solución de HCl 0,1 M, se disolvió en etanol y se cristalizó por evaporación del solvente [19].

La metaloporfirina se preparó colocando a reflujo la TCCPP (0.33 mmol) con cloruro de hierro (III) en cantidades correspondientes a 1,82 mmol, en dimetilformamida (70 mL) durante 2 h. La dimetilformamida se removió por destilación y la TCPPFe se precipitó adicionando agua. El precipitado se disolvió en una solución de NaOH (0,1 M) y se recristalizó con una solución de HCl (0,1 M). Finalmente, la porfirina se filtró y secó a temperatura ambiente.

La TCPPFe/SiO₂ se preparó según el siguiente procedimiento: se agregó 0.08438 g de TCPPFe a una mezcla de (20 mL de etanol absoluto, 3 mL de tetraetoxisilano (TEOS) y 0.5 mL de agua destilada) a pH = 3 (ajustado con HNO₃). Se dejó en reflujo por 24 horas, el solvente se rotoevaporó y el sólido se secó a temperatura ambiente [20].

Los espectros UV-vis de la TCPP y TCPPFe en etanol se registraron usando un espectrofotómetro Hewlett–Packard 8453. Los espectros de reflectancia difusa UV-vis de la porfirina adsorbida se registraron utilizando un espectrofotómetro Lambda 4 Perkin–Elmer equipado con una esfera de integración, empleando sulfato de bario como matriz de referencia.

2.2. Caracterización del tamaño de partícula por dispersión dinámica de luz

El tamaño de partícula en suspensión fue determinado mediante la técnica de Dispersión Dinámica de Luz (Espectroscopia de Correlación Fotónica). El equipo utilizado fue un Zetasizer versión 6.2 de Malvern Instruments Ltda. Para el análisis se tomó 1g/L de TCPPFe/SiO₂ a pH = 3 y pH = 5 en agua como dispersante. Todos los experimentos se midieron mediante dispersión dinámica, el cual cuantifica las fluctuaciones de la intensidad de la dispersión en función del tiempo. La distribución de intensidad vista en el programa DLS se obtuvo por el análisis de la función de correlación por el análisis del menor de los cuadrados no negativo.

3. Resultados y discusión

3.1. Espectrofotometría

El espectro UV-vis de la TCPP sintetizada se muestra en la (figura 1), en él se observa la banda de absorción máxima denominada banda Soret a 419 nm (transición $a_{1u}(\pi) - e_g^*(\pi)$), y 4 bandas Q (514, 548, 588 y 645 nm) características de la porfirina no metálica correspondientes a transiciones $a_{2u}(\pi) - e_g^*(\pi)$ [21]; estas señales se maximizan dentro de la Figura 1.

El espectro UV-vis de la TCPPFe (Figura 1) exhibe la banda Soret a 413 nm y 1 banda Q en 534 nm. La disminución del número de bandas Q es típico

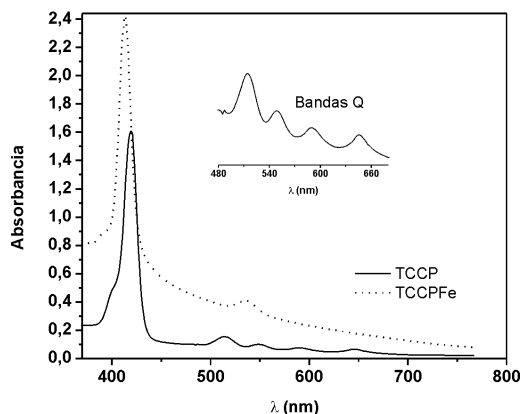


Figura 1. Espectro UV-vis de la TCCP y de la TCCPFe.

de las metaloporfirinas. Cuando el ión metálico se coordina con los átomos de nitrógeno del macrociclo, la simetría de la molécula se incrementa y el número de bandas Q decrece [22]. La metalación de las porfirinas produce desplazamiento de la bandas Soret y Q por la interacción del metal con la nube electrónica π de los macrociclos. En el espectro de la TCCPFe se observa un desplazamiento de las bandas de absorción hacia el azul, posiblemente debido a la desestabilización de la nube electrónica π del ligando inducida por el metal e incremento de la energía de transición [22].

3.2. Reflectancia difusa

El espectro de reflectancia difusa de la TCCPFe/SiO₂ se muestra en la Figura 2. Las bandas de absorción de TCCPFe adsorbida sobre SiO₂ son anchas y de menor intensidad con respecto al espectro de TCCPFe (III), y muestran un corrimiento hacia la región del rojo que puede atribuirse a la distorsión de los anillos de porfirina; el desplazamiento hacia el rojo generalmente se observa cuando las porfirinas son inmovilizadas sobre soportes inorgánicos [23,24]. En el caso de la TCCPFe adsorbida al SiO₂, la banda Soret es desplazada de 419 a 427 nm y la banda Q de igual manera es desplazada de 534 a 542 nm, corroborando que el proceso de inmovilización se ha realizado.

3.3. Caracterización del tamaño de partícula por dispersión dinámica de luz-DLS

Para analizar el tamaño de partícula en la solución se tomó 1g/L de TCCPFe/SiO₂ a pH = 3 y pH = 5 en agua como dispersante. El análisis se realizó mediante dispersión dinámica, el cual mide las fluctuaciones de la intensidad de la dispersión en función del tiempo. La Figura 3 muestra el coeficiente de correlación de la

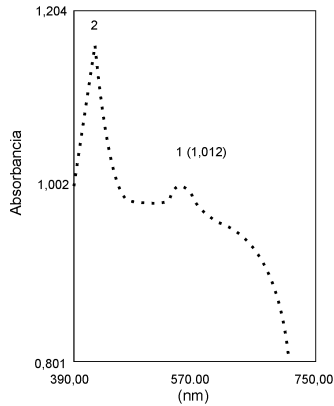


Figura 2. Espectro de reflectancia difusa TCPPFe(III)/SiO₂.

intensidad de luz dispersada por las partículas de TCPPFe/SiO₂ a pH 3 y pH 5. El punto en que la correlación de la señal empieza a caer proporciona información del diámetro promedio y el ángulo de caída permite observar la dispersidad de la distribución de las partículas. En ambos casos se obtiene un ángulo similar y una línea de base corta, regular y con poco ruido, lo que permite inferir la baja polidispersidad en ambos casos.

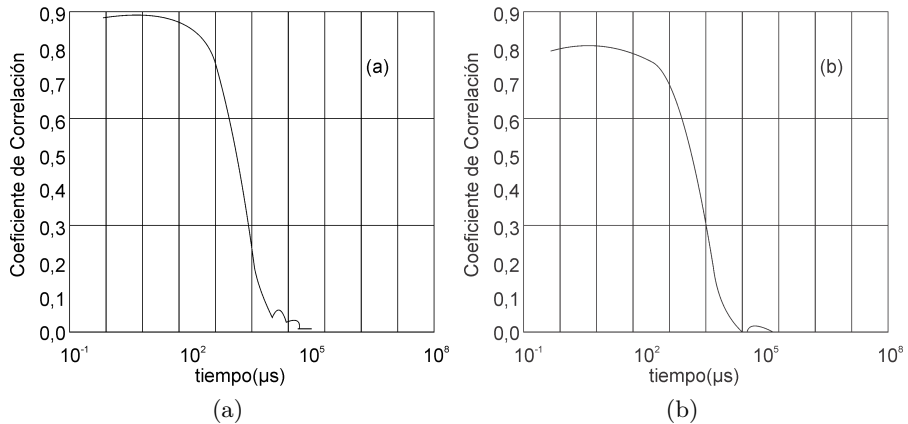


Figura 3. Coeficiente de correlación de la intensidad de luz dispersada: (a) pH = 3 y (b) pH = 5.

La Figura 4 muestra la calidad del ajuste de cumulantes (autocorrelación) a los datos medidos indicando que el diámetro calculado y la dispersidad obtenida

para las partículas medidas son fiables. En ellas se puede ver que las funciones de autocorrelación de la intensidad de luz dispersada disminuyen más rápidamente después de los 1000 μ s.

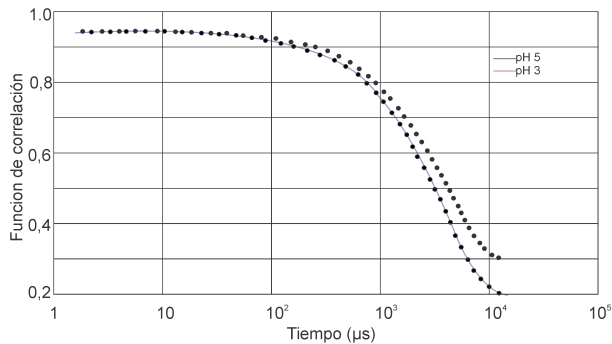


Figura 4. Función de autocorrelación de luz dispersada (a) pH = 3 (b) pH = 5.

El análisis de DLS correspondiente a la intensidad muestra una banda a pH = 3 y dos bandas a pH = 5 (Figura 5), este último sugiere la formación de dos grupos de partículas: las primeras corresponden a un grupo de partículas pequeñas y las otras partículas con mayores tamaños posiblemente como resultado de agregación de la porfirina por lixiviación del sensibilizador.

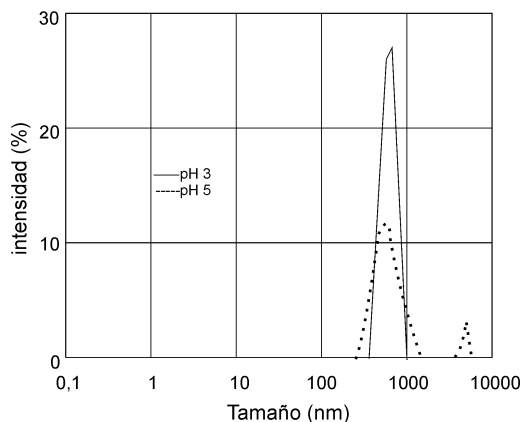


Figura 5. Estudio de DLS en intensidad a pH = 3 y pH = 5.

Las partículas mayores, dispersan más la trayectoria del láser y consecuentemente pueden generar cierta intensidad, así mismo la cantidad de este tipo de

partículas presente en el volumen puede ser pequeño. En la Figura 6 se muestran las gráficas del tamaño de partícula en función del número de partículas. Se puede observar, que la cantidad de partículas de mayor tamaño es tan pequeña que no aparecen en el gráfico (solo se observa una señal), es decir, las partículas de menor tamaño TCPFe/SiO₂ son predominantes, inclusive a pH = 5. Sin embargo se observa que la señal a pH 5,0 es más ancha que a pH 3,0 indicando que se presenta mayor dispersidad debido a la presencia de dos tipos de partículas con diámetros diferentes.

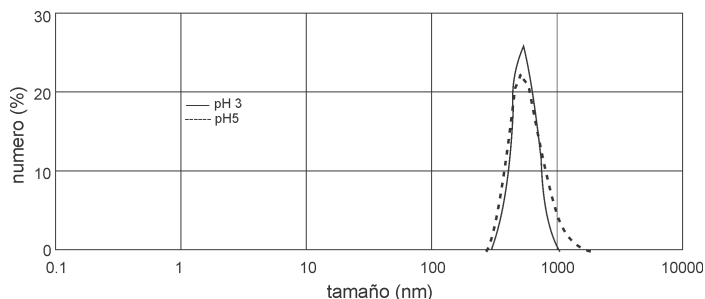


Figura 6. Distribución del número de partículas (a) pH = 3 (b) pH = 5.

Las gráficas de volumen en función del tamaño de partícula confirman que a pH = 3 solo hay un mismo tipo de partícula, mientras que a pH mayores hay dos tipos de partículas, posiblemente agregados de porfirina lixiviada. La Figura 7 muestra la variación del porcentaje en volumen con respecto al tamaño de las partículas presentes en función del pH. De nuevo se corrobora que a pH = 3 solo se presenta un tipo de partícula; por su parte a pH = 5 se observan dos picos indicando la presencia de dos tipos de partícula. La altura de la señal para las partículas de mayor tamaño es mayor que para las de menor tamaño debido a su diámetro de partícula a pesar que se encuentren en muy baja proporción.

4. Conclusiones

Mediante la técnica de dispersión dinámica de luz, se encontró un solo tipo de partícula a pH = 3 del sistema tetracarboxifenilporfirina de hierro (III) adsorbida en dióxido de silicios en dispersión acuosa, esto indica la estabilidad de la porfirina sobre la silica a este valor de pH, mientras que a pH = 5, dos tipos de partículas fueron encontradas, posiblemente a la lixiviación de sensibilizador y formación de agregados. Este resultado es relevante, ya que indica que el sistema TCPFe/SiO₂ puede ser utilizado en diferentes procesos de fotocatalisis para oxidación de colorantes. Finalmente los resultados indican que la técnica de dispersión dinámica de luz es adecuada para determinar la estabilidad de estos sistemas.

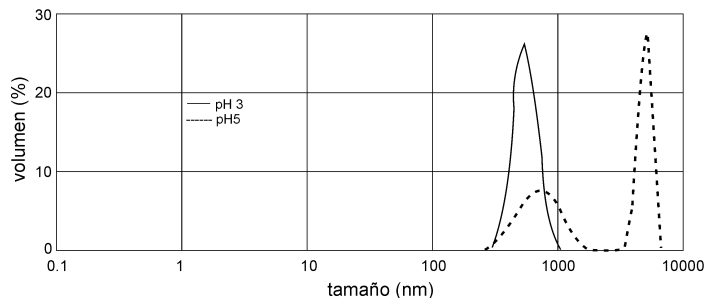


Figura 7. Distribución del volumen en función del tamaño de partícula.

Agradecimientos: Los autores agradecen al profesor Fernando Martínez Ortega de la Universidad Industrial de Santander por el análisis de DLS.

Referencias

1. Adilina, I., Hara, T., Ichikuni, N., Shimazu, S.: Oxidative cleavage of isoeugenol to vanillin under molecular oxygen catalysed by cobalt porphyrin intercalated into lithium taeniolite clay. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 361 72-79. (2012)
2. Lahaye, D., Groves, J.: Modeling the haloperoxidases: Reversible oxygen atom transfer between bromide ion and an oxo-Mn(V) porphyrin. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 101 1786-1797. (2007)
3. Hajimohammadi, M., Safari, N., Mofakham, H., Shaabani, A.: A new and efficient aerobic oxidation of aldehydes to carboxylic acids with singlet oxygen in the presence of porphyrin sensitizers and visible light. *Tetrahedron Letters*. 51 4061-4065. (2010)
4. Bennett, L.E., Ghiggino, K.P., Henderson, R.W.: Singlet oxygen formation in monomeric and aggregated porphyrin. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 3 81-89. (1989)
5. Christoforidis, K., Louloudi, M., Milaeva, E., Deligiannakis, Y.: Mechanism of catalytic decomposition of pentachlorophenol by a highly recyclable heterogeneous SiO₂-[Fe-porphyrin] catalyst. *Journal of Catalysis*. 270 153-162. (2010)
6. Cai, J.H., Huang, J.W., Yu, H.C., Ji, L.N.: Fabrication and characterizations of silica composite microspheres immobilized with porphyrins and their photocatalytic properties. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 43 958-964. (2012)
7. García-Sánchez, M.A., de la Luz, V., Coahuila-Hernández, M.I., Rojas-González, F., Tello-Solis, S.R., Campero, A.: Effects of the structure of entrapped substituted porphyrins on the textural characteristics of silica networks. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 223 172-181. (2011)
8. Li, X., Zhang, L., Mu, J.: Synthesis and characterization of silica microspheres functionalized with porphyrin monolayer. *Applied Surface Science*. 253 525-529. (2006)
9. Papacídero, A., Rocha, L., Caetano, B., Molina, E., Sacco, H., Nassar, E., Martinielli, Y., Mello, C., Nakagaki, S., Ciuffi, K.: Preparation and characterization of

- spherical silica-porphyrin catalysts obtained by the sol-gel methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 275 27-35. (2006)
10. Rollman, L.D.: Porous, polymer-bonded metalloporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* 97 2132-2136. (1975)
 11. Cooke, P.R., Linsay, J.R.: Alkene epoxidation catalysed by ligand-bound supported metalloporphyrins. *Tetrahedron Lett.* 33 2737-2740. (1992)
 12. Brulé, E., de Miguel, Y.R.: Supported metalloporphyrin catalysts for alkene epoxidation. *Org Biomol Chem.* 4 599-609. (2006)
 13. Battioni, P., Lallier, J.P., Barloy, L., Mansuy, D.: Mono-oxygenase-like oxidation of hydrocarbons using supported manganese-porphyrin catalysts: beneficial effects of a silica support for alkane hydroxylation. *J. Chem. Commun.* 109 1149-1151. (1989)
 14. Nakamura, M., Tatsumi, T., Tominaga, H.: Synthesis and Catalytic Capability of zeolite-Encapsulated Iron and Manganese tetramethylporphine complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 3334-3336. (1990)
 15. Papacidero, A., Rocha, L., Caetano, B., Molina, E., Sacco, H., Nassar, E., Martignelli, Y., Mello, C., Nakagaki S., Ciuffi, K.: Preparation and characterization of spherical silica-porphyrin catalysts obtained by the sol-gel methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 275 27-35. (2006)
 16. Monsalves, M., P. Martins, Curi, R., Nascimento, O., Yamamoto, Y.: Iron porphyrins immobilised on silica surface and encapsulated in silica matrix: a comparison of their catalytic activity in hydrocarbon oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 233 73-81. (2005)
 17. García-Sánchez. M.A, de la Luz V., Coahuila-Hernández. M.I., Rojas-González. F., Tello-Solís S.R., Campero A.: Effects of the structure of entrapped substituted porphyrins on the textural characteristics of silica networks. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 223 172-181. (2011)
 18. García-Sánchez, M.A, Campero, A.: Cobalt ortho- and para-substituted tetraphenylporphyrins inserted in SiO₂ gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 333 226-230. (2004)
 19. Adler, A.D., Longo, F.R., Kampas, F., Kim, J.: On the preparation of metalloporphyrins. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 2443-2445. (1970)
 20. López, T., López-Gaona, A., Gómez, R.: Synthesis, characterization and activity of Ru/SiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method. *J. Non-Cryst. Solids*. 110 170-174. (1989)
 21. Gouterman, M., Wagniere, G.H., Snyder, L.C.: The porphyrins. *J. Mol. Spectrosc.* 11, 108. (1963)
 22. Zheng, W., Shan, N., Yu, L., Wang, X.: UV-visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins. *Dyes and Pigments*. 77 153-157. (2008)
 23. Takagi, S., Shimada, T., Yui, T., Inoue, H.: High Density Adsorption of Porphyrins onto Clay Layer without Aggregation: Characterization of Smectite-Cationic Porphyrin Complex. *Chem.Lett.* 30 128-129. (2001)
 24. Cady, S.S., Pinnavaia, T.J.: Porphyrin intercalation in mica-type silicates. *Inorg. Chem.* 17 1501-1507. (1978)

REVISTA ELEMENTOS

Información para los autores

Las instrucciones que a continuación se presentan tienen el propósito de estandarizar la presentación de artículos para ser sometidos al proceso de evaluación del comité editorial. Pretenden establecer una coherencia en la presentación que dé identidad y estructura a la publicación y, además, tener presente variables importantes en el momento de evaluar la calidad de los artículos por autoridades externas.

Se publicarán artículos de investigación científica y tecnológica, de reflexión y de revisión, en su mayoría. Los mismos serán escritos tanto por investigadores de la institución como por profesionales externos. Aunque se pueden publicar artículos de cualquiera de los once tipos existentes, el mayor énfasis se hará en artículos de los tipos: 1, 2 y 3, de acuerdo con las definiciones dadas por Colciencias para su proceso de indexación. A saber:

1. **Artículo de investigación científica y tecnológica.** Documento que presenta de manera detallada los resultados originales de un proyecto de investigación. La estructura por lo general utilizada contiene cuatro apartes importantes: introducción, metodología, resultados y discusión.
2. **Artículo de reflexión.** Documento que presenta resultados de investigación, desde una perspectiva analítica, interpretativa o crítica del autor, sobre un tema específico, recurriendo a fuentes originales.
3. **Artículo de revisión.** Documento que surge de una investigación en la que se analizan, sistematizan e integran los resultados de investigaciones, publicadas o no, sobre un campo en ciencia o tecnología con el fin de dar cuenta de los avances y las tendencias de desarrollo. Se caracteriza por presentar una cuidadosa revisión bibliográfica de por lo menos cincuenta referencias.
4. **Artículo corto.** Documento breve que presenta resultados originales, preliminares o parciales, de una investigación científica o tecnológica, que por lo general requiere de una pronta difusión.
5. **Reporte de caso.** Documento que presenta los resultados de un estudio sobre una situación particular, con el fin de dar a conocer las experiencias técnicas y metodológicas consideradas en un caso específico. Incluye una revisión sistemática comentada de la literatura sobre casos análogos.
6. **Revisión de tema.** Documento que resulta de la revisión crítica de literatura sobre un tema en particular.
7. **Cartas al editor.** Posiciones críticas, analíticas o interpretativas sobre los documentos publicados en la revista que, a juicio del comité editorial, constituyen un aporte a la discusión del tema por parte de la comunidad científica de referencia.
8. **Editorial.** Documento escrito por el editor, un miembro del comité editorial o un investigador invitado, sobre orientaciones en el dominio temático de la revista.
9. **Traducción.** Traducciones de textos clásicos o de actualidad, o transcripciones de documentos históricos o de interés particular en el dominio de publicación de la revista.
10. **Documento de reflexión que no es producto de una investigación.**
11. **Reseña bibliográfica.**
12. **Otros.**

Temáticas

ELEMENTOS recibirá artículos escritos principalmente por docentes, investigadores, empresarios, investigadores externos (nacionales y extranjeros) y semilleros de investigación, quienes aportarán a los campos de conocimiento de la Ingeniería y Ciencias Básicas. Los textos pueden referirse, entre otros, a los siguientes temas de las disciplinas de Computación e Informática, Ingeniería Industrial, Ingeniería de Telecomunicaciones y Ciencias Básicas:

Infraestructura de *hardware* y *software*.
Desarrollo y construcción de *software*.
Análisis y diseño de algoritmos.
Informática y sociedad.
Nuevas tecnologías: NGN, *cloud computing*, virtualización, etc.
Matemáticas puras (álgebra, análisis, topología, lógica)
Matemáticas aplicadas (criptografía, procesamiento de señales, computación gráfica, bioinformática, etc)
Matemáticas discretas.

Análisis multivariado y factorial.
Series de tiempo.
Educación matemática.
Investigación de operaciones.
Optimización.
Minería de datos.
Modelamiento, simulación y gestión de producción y de procesos.
Cadenas productivas.
Instrumentación virtual.
Matemáticas financieras.
Análisis de riesgo.

Presentación de los Artículos

Originalidad de los textos

Los trabajos presentados deben ser inéditos y no pueden ser sometidos simultáneamente a consideración por parte de otras revistas. De la misma manera, no se recibirá ningún texto que haya sido publicado total o parcialmente en otra revista. El proceso editorial correspondiente sólo iniciará cuando se haga entrega del formato de presentación de artículos (disponible en www.poligran.edu.co/editorial), en el cual los autores avalan su publicación en ELEMENTOS y asumen la autoría del mismo.

Arbitraje

Los textos que han atravesado el proceso de entrega serán sometidos a un proceso de evaluación por parte de expertos (árbitros o pares académicos) bajo la modalidad doble ciego. Así como el par desconoce la identidad del autor, este desconoce la identidad sus evaluadores. Los árbitros son expertos en el área, seleccionados por el comité editorial y científico, que revisarán cada artículo y emitirán un dictamen sobre la viabilidad de su publicación.

Los autores serán notificados sobre los resultados de la evaluación y se les brindará un plazo para la entrega de los ajustes, determinado por el comité editorial. Este plazo puede variar de acuerdo a la cantidad de correcciones que requiera el texto. En caso de ser aceptado, los autores conocerán la decisión sobre el artículo y se adelantará el proceso editorial correspondiente.

Recepción de artículos: proceso abierto durante todo el año.

Cierre editorial

Los artículos pueden ser entregados en la facultad a la que pertenece o pertenecen los respectivos docentes. En caso de que sean el resultado de una investigación institucional, serán recibidos en el Departamento de Investigación, si el artículo es de un autor externo se debe remitir a:

Departamento Editorial del Politécnico Grancolombiano
Calle 57 No. 3-00 este
Bloque A, primer piso
Bogotá, Colombia
Correo electrónico: ednorman@poligran.edu.co, elementos@poli.edu.co.

La editorial solo iniciará el proceso de edición con los artículos que cumplan con las características incluidas en este documento. En caso de que un artículo no clasifique, el editor enviará una comunicación formal al autor o a los autores por correo electrónico o carta impresa.

Características de Recepción de los Artículos

1. Los trabajos que se propongan deben presentar resultados de investigación originales o reportes con experiencias relevantes y no deben estar publicados ni en proceso de evaluación para otras revistas.
2. Se recibirán artículos preferiblemente en formato $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X } 2_{\epsilon}$. Se debe usar la plantilla LNCS de Springer disponible en <http://www.springer.com/computer/lncs?SGWID=0-164-6-793341-0> donde también se encuentran plantillas de MS-Word para la presentación de los artículos.
3. Los artículos deben ser enviados en formato `tex` o `doc` y también su versión en `pdf`, al correo electrónico elementos@poli.edu.co.
4. En la primera página debe estar la siguiente información: título del artículo (en español), datos del autor o los autores con los nombres y apellidos completos, fecha de recepción y aceptación del artículo, una corta reseña del autor o de los autores con una extensión máxima de 700 caracteres, correo electrónico del autor o de los autores, dirección, teléfono fijo, celular y filiación institucional.
5. En caso de contener mapas, cuadros, tablas, fórmulas o ilustraciones deben estar claramente descritas, y en orden. Se prefiere la entrega de gráficas externas en formatos vectoriales como `pdf` o `eps`, o también en formato `jpg` o `png`. Tener en cuenta que la revista es en blanco y negro y por tanto se debe usar escala de grises o convenciones adecuadas para este perfil. La información de texto, gráficos e imágenes debe ser presentada en una sola tinta y presentar la correspondiente autorización para su publicación. Los cuadros se enumerarán en forma consecutiva y lo mismo se hará con las figuras, que deben llevar una enumeración independiente.
6. El artículo debe traer un resumen en español con una extensión máxima de 700 caracteres, en el que se sinteticen los objetivos, métodos de estudio, resultados y conclusiones. Se deben adicionar las palabras clave (de 4 a 6).
7. Además, se debe presentar el resumen (*Abstract*) y las palabras clave (*Key Words*) en inglés. En caso de no contener esto, la editorial procederá a realizar la traducción por medio del Departamento Académico de Idiomas de la institución.
8. Se recibirán artículos presentados con el sistema de referencias correspondiente al ejemplo de uso `typeinst.zip` de la plantilla LNCS de Springer disponible en <http://www.springer.com/computer/lncs?SGWID=0-164-6-793341-0>. A continuación se ilustra dicho tipo de referencia:
 1. Foster, I., Kesselman, C.: The Grid: Blueprint for a New Computing Infrastructure. Morgan Kaufmann, San Francisco (1999)

ELEMENTOS MAGAZINE

Information for Authors

The instructions presented below are intended to standardize the presentation of articles to be evaluated by the editorial committee. These instructions establish coherence in the presentation that provides the publication with identity and structure. Also, they establish important variables when external authorities evaluate the quality of articles.

Mostly, articles of scientific and technological research, reflection and revision will be published. These will be written not only by researches of the institution, but also by external professionals. Although articles of any of the eleven existing types can be published, the biggest emphasis will be made in articles of 1, 2, and 3 types, according to the definitions given by Colciencias for its indexation process. As follows:

1. **Scientific and Technological Research Article.** Document that presents, in detail, the original results of the research projects that were finished. Generally, the structure used has four important parts: introduction, methodology, results, and discussion.
2. **Reflection Article.** Document that presents the results of a research that was finished from an analytical, interpretative, or critical point of view of the author on a specific topic, based on original sources.
3. **Review Article.** Document that is the result of a finished research where the results of published and unpublished researches about science or technology are analyzed and systematized. This is in order to report development advances and tendencies. It is characterized by presenting a thorough bibliographic review of at least fifty references.
4. **Short Article.** Brief document that presents original, preliminary, or partial results of scientific or technological research that usually requires a quick spreading.
5. **Case Study.** Document that presents the results of a study about a particular situation in order to present the methodological and technical experiences considered in a specific case. It includes a commented systematic review of the literature about analog cases.
6. **Topic Review.** Document that results from the critical review of the literature of a specific topic.
7. **Letters to the Editor.** Critical, analytical, or interpretative positions about the documents published in the magazine, and that, according to the editorial committee, contribute to the discussion of the topic by the scientific community being referred to.
8. **Editorial.** Document written by the editor, a member of the editorial committee, or a guest researcher about orientations related to the thematic command of the magazine.
9. **Translation.** Translations of classic or current texts, or transcriptions of historical or of particular interest documents related to the publishing command of the magazine.
10. **Reflection document that is not product of a research.**
11. **Bibliographic Review.**
12. **Others.**

Topics

ELEMENTOS will receive articles written mainly by teachers, researches, entrepreneurs, external researches (national and foreigner) and research seedbed, who will contribute to the knowledge fields of Engineering and Basic Sciences. The texts can refer, among others, to the following topics of Computing and Computer Science, Industrial Engineering, Telecommunication Engineering, and Basic Sciences:

Hardware and Software Infrastructure.
Software Development and Construction.
Algorithm Analysis and Design.
Computer Science and Society.
New Technologies: NGN, cloud computing, virtualization, etc.
Pure Mathematics (algebra, analysis, topology, logic).
Applied Mathematics (cryptography, sign processing, graphic computing, bioinformatics, etc.)
Discrete Mathematics.
Multi-varied and factorial analysis.

Time Series.
Mathematical Education.
Operation Research.
Optimization.
Data Mining.
Production and Process Modeling, Simulation, and Management.
Productive Chains.
Virtual Implementation.
Financial Mathematics.
Risk Analysis

Presentation of the Articles

Originality of the Text

All submitted papers must be unpublished and cannot be simultaneously submitted for consideration in other magazines. Similarly, ELEMENTOS will not receive any papers that have been whole or partially published in another journal. The respective editorial process will only start when the Article Presentation Form is received (available at: www.poligran.edu.co/editorial). In this form, the authors approve the publication of the paper in the magazine and assume their authorship.

Peer Review

Papers that have been delivered will be reviewed by experts (judges or academic peers) under the blind experiment mode. Both the peer and the author are unaware of each other's identity.

Judges are experts in the area, selected by the editorial and scientific committee. They review each paper and decide on the viability of its publication.

Authors will be notified about the results of the evaluation and will be given a deadline for delivering the adjustments. This term may vary according to the number of corrections required. If accepted, authors will be notified about the decision on the article and the editorial process will be carried out accordingly.

Reception of the Articles

This process is open throughout the year.

Editorial Closing Date

The articles can be handed in the school the respective teacher or teachers belong to. If they are the result of an institutional research, they will be received at the Research Department. If the article belongs to an external author, it should be sent to:

Departamento Editorial del Politécnico Grancolombiano
Calle 57 No. 3-00 este
Bloque A, primer piso
Bogotá, Colombia
Correo electrónico: ednorman@poligran.edu.co, elementos@poli.edu.co.

The editorial will start the editing process with the articles that fulfill all the characteristics included in this document. If an article is not classified, the editor will send a formal communication to the author or authors by email or printed letter.

Reception Characteristics of the Articles

1. The articles to be proposed must present original research results or reports with relevant experiences and must not be published or being evaluated by other magazines.
2. Articles in L^AT_EX 2_ε format will be preferred. For this, it is necessary to use the Springer LNCS template, available at <http://www.springer.com/computer/lncs?SGWID=0-164-6-793341-0> where MS-Word templates can also be downloaded.
3. The articles must be sent in `tex` or `doc` format along with their `pdf` version to the email elementos@poli.edu.co.
4. The following information should be on the first page: title of the article (in Spanish), data of the author or authors with the full name, reception date, and article acceptance, a brief review of the author or authors with a maximum extension of 700 characters, email of the author or authors, address, landline number, cell phone number, and institutional relationship.
5. If the article has maps, charts, formulas, or drawings, they must be clearly described and in order. We prefer the delivery of external graphics in vectorial formats, such as `pdf` or `eps`, or also in `jpg` or `png` format. Keep into account that the magazine is black and white and for this reason, you should use gray scale or conventions suitable for this profile. The information of text, graphics, and images must be presented in one ink along with its corresponding publishing authorization. The charts and the figures will be numbered consecutively, but the latter will also have to have an independent numbering.
6. The article must have an abstract in Spanish with a maximum extension of 700 characters, where the objectives, study methods, results, and conclusions are synthesized. Keywords must be added (from 4 to 6.)
7. Also, the abstract and the keywords must be presented in English. If the article does not have this, the editorial will translate it through the Academic Language Department of the institution.
8. Articles presented with the reference system corresponding to the `typeinst.zip` use example of the Springer LNCS template, available at <http://www.springer.com/computer/lncs?SGWID=0-164-6-793341-0>, will be received. This type of reference is illustrated below:
 1. Foster, I., Kesselman, C.: The Grid: Blueprint for a New Computing Infrastructure. Morgan Kaufmann, San Francisco (1999)

HPC EN SIMULACIÓN Y CONTROL A GRAN ESCALA
PETER BENNER, PABLO EZZATTI, HERMANN MENA, ENRIQUE S. QUINTANA-
ORTÍ, ALFREDO REMÓN

BOOSTING EN EL MODELO DE APRENDIZAJE PAC
RICARDO MENDOZA

EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ESTRUCTURA Y
MORFOLOGÍA DE RECUBRIMIENTOS DE (Ti,Al)N
M. B. SALAMANCA, V. BENAVIDES, Y. C. ARANGO

USO DE PRUEBAS ACADÉMICAS INDIVIDUALIZADAS EN EL
POLITÉCNICO COLOMBIANO
JAIME POSADA

INTERACCIÓN HUMANO-COMPUTADOR EN ESCENARIOS
EDUCATIVOS Y ARTÍSTICOS. KINECT COMO PROPUESTA
VIABLE
JULIÁN RODRÍGUEZ

LA INGENIERÍA DE FIABILIDAD DE SISTEMAS
INFORMÁTICOS A TRAVÉS DE EMSI
RAQUEL CARO, VICTORIA LÓPEZ, GUADALUPE MIÑANA

OBTENCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS A PARTIR DE BIOMASA
MICROALGAL CULTIVADA BAJO DIFERENTES CONDICIONES
DE ILUMINACIÓN
DIEGO RUBIO FERNÁNDEZ, CLAUDIA CHICA, MÓNICA PARRA

SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZNS POR CBD PARA
USO COMO CAPA BUFFER EN CELDAS SOLARES BASADAS EN
 Cu_2SnZnS_4
S.D. CRUZ, J.M. CORREA, W. CHAMORRO, R.A. BECERRA, H.A. SUAREZ, O.
RODRÍGUEZ, G. GORDILLO

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES A TRAVÉS DE MEDIDAS
DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)
JOSUÉ CLAVIJO

SOBRE LAS REACCIONES DE ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS
CONTAMINANTES DE AGUAS POR FOTOCATÁLISIS CON
 TiO_2 /UV: CASO AZUL DE METILENO
JULIO ALBERTO CLAVIJO PENAGOS

REDISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE UN DISPOSITIVO DE
COMPOSTAJE A PEQUEÑA ESCALA PARA SER UTILIZADO EN
PROYECTOS DE AGRICULTURA URBANA
JIMMY ÁLVAREZ DÍAZ, CHRISTIAN GÓMEZ, FABIÁN HERRERA, MONIKA
ECHAVARRIA

DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE Cu, Zn Y Sn MEDIANTE
VOLTAMETRÍA DE STRIPPING ANÓDICO UTILIZANDO
ELECTRODO DE PELÍCULA DE BISMUTO
C. A. OTÁLORA, E. R. ROMERO

DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA
TETRACARBOXIFENILPORFIRINA DE HIERRO (III)
ADSORBIDA SOBRE DIÓXIDO DE SILICIO POR DISPERSIÓN
DINÁMICA DE LUZ
CARLOS E. DIAZ-URIBE, WILLIAM A. VALLEJO, JAROL MIRANDA