



REVISTA TÉCNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- SCOPUS
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci
- Revenct
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

UNIVERSIDAD DEL ZULIA



Quiébranos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia

Patrimonio del Estado Zulia e
interés Cultural desde 2001

Fecha de Construcción:
1954-1958

Diseño: Arquitecto Carlos Raúl
Villanueva, con elementos
novedosos de adaptación
climática.

Policromía de la obra: Artista
Zuliano Víctor Valera.

Bifunctional catalysts based on Imogolite, Ni and Mo to enhance physicochemical properties of bio-oil from oat hulls pyrolysis

A. González¹ , M.A. Placencia¹ , N. Arancibia-Miranda^{2,3} 

¹Departamento de Procesos Industriales, Universidad Católica de Temuco, Chile

²Center for the Development of Nanoscience and Nanotechnology, CEDENNA, 9170124, Santiago, Chile.

³Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Av. B. O'Higgins, 3363, Santiago, Chile.

*Autor contacto: agonzalez@uct.cl

<https://doi.org/10.22209/rt.ve2019a04>

Recepción: 20/06/2019 | Aceptación: 03/11/2019 | Publicación: 01/2/2019

Abstract

Pyrolysis is an attractive process for obtaining biofuels and high value compounds for the chemical industry. It is reported that aluminosilicates such as zeolite and transition metals can improve some characteristics of the bio-oils depending on the operational conditions. In this study the effect of two bifunctional catalysts based on a nanotubular aluminosilicate (imogolite) impregnated with Ni or Mo on the physicochemical properties of the bio-oil was evaluated. For this, pH, kinematic viscosity, water content and chemical composition were determined by chemical fractionation of the obtained bio-oils. This study showed that imogolite impregnated with Ni or Mo improves acidity and decreases the viscosity of the bio-oil. However, the high water content does not allow the use of bio-oil as a biofuel. However, it is detected that the presence of catalysts favors the formation of phenolic compounds of utmost importance for the chemical industry as intermediaries of high products value added.

Keywords: pyrolysis; bio-oil; imogolite; bifunctional catalyst

Catalizadores bifuncionales a base de imogolita, Ni y Mo para el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas del bio-aceite proveniente de cáscara de avena

Resumen

Pirólisis es un proceso atractivo para la obtención de biocombustibles y compuestos de alto valor para la industria química. Es reportado que aluminosilicatos como la zeolita y metales de transición pueden mejorar algunas características de los bio-aceites, dependiendo de las condiciones operacionales. Debido a ello, en este trabajo se evaluó el efecto de dos catalizadores bifuncionales a base de un aluminosilicato nanotubular (imogolita) impregnado con Ni o Mo sobre las propiedades fisicoquímicas del bio-aceite. Para ello, se determinó pH, viscosidad cinemática, contenido de agua y composición química mediante fraccionamiento químico de los bio-aceites obtenidos. Este trabajo logró visualizar que imogolita impregnada con Ni o Mo mejora la acidez y disminuye la viscosidad del bio-aceite. Sin embargo, el alto contenido de agua en éste no permite el uso del bio-aceite como biocombustible. No obstante, se detecta que la presencia de los catalizadores favorece la formación de compuestos fenólicos de suma importancia para la industria química como intermediarios de productos de alto valor agregado.

Palabras clave: pirólisis; bio-aceite; imogolita; catalizador bifuncional

Introducción

La pirólisis es una de las tecnologías más utilizadas para obtener energía a partir de la biomasa. Entre los recursos biomásicos se encuentran plantas, algas, residuos agro-forestales, purines, lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales, residuos domiciliarios, entre otros. Sin embargo, en los últimos años, se ha observado que la biomasa residual y lignocelulósica ofrece ventajas respecto a los costos operacionales y además promueve un medio ambiente más limpio [1]. Este proceso consiste en la transformación termo-química de la biomasa para obtener tres productos: bio-aceite, bio-carbón y gases no condensables. La reacción ocurre en ausencia de oxígeno en un rango de temperatura entre 450 y 600°C. El rendimiento de los productos es dependiente de las condiciones operacionales y del tipo de tecnología empleada [2].

El bio-aceite es una mezcla compleja de numerosos compuestos químicos orgánicos tales como compuestos alifáticos, ácido carboxílicos, alcoholes, fenoles, aldehídos y cetonas. Este líquido es una importante materia prima para la producción de combustibles renovables y de productos de gran relevancia para la industria química bajo el concepto de ingeniería verde. A pesar de que el bio-aceite presenta un poder calorífico similar, mayor facilidad en su transporte y alta densidad energética respecto a su fuente biomásica, se han reportado inconvenientes relacionados con su alta viscosidad, alto contenido de oxígeno y acidez [2-6]. Una de las medidas para contrarrestar las desventajas anteriormente mencionadas, es el uso de catalizadores durante el proceso de pirólisis, interactuando directamente con los vapores generados en la termo-conversión química. Su utilización ha sido principalmente documentada para mejorar las propiedades fisicoquímicas ó favorecer la producción de ciertos compuestos químicos del bio-aceite, por medio de rompimiento de cadenas, descarboxilación, descarboxilación, entre otras [4-6]. Varios tipos de catalizadores, que incluyen zeolitas, óxidos metálicos, sales inorgánicas y materiales basados en carbón han sido empleados para convertir el bio-aceite en una mezcla más provechosa para la industria. Durante la pirólisis, las zeolitas han mostrado gran efectividad en el craqueo y reacciones de desoxigenación, promoviendo la formación de compuestos aromáticos y olefinas. Una de las zeolitas más estudiadas es la ZSM-5, la cual ha sido reportada también como catalizador bifuncional en presencia de Ni, Ga, Co, Mo y Fe [6]. En especial, Ni y Mo han mostrado mejorar las propiedades del bio-aceite en su aplicación como combustible, favoreciendo reacciones de desoxigenación y la reducción de azúcares, respectivamente [4-7].

Un tema interesante es el reemplazo de zeolitas por materiales de propiedades similares como lo es la imogolita. Este material es un nanotubo con fórmula química $(OH)_3Al_2O_3SiOH$ [8-10]. Su superficie presenta una formación estructural única, que le confiere una mejor

dispersión, reactividad y estabilidad frente a procesos térmicos [8]. A diferencia de los nanomateriales basados en carbono, los nanotubos de imogolita pueden ser sintetizados directamente en suspensiones de agua bajo condiciones suaves. Entre las aplicaciones más destacadas se encuentran fotocatalisis, adsorción, producción de membranas y favorecimiento en el crecimiento de tejido óseo [8,-10-13].

Basado en lo anterior, el presente estudio propone evaluar preliminarmente el efecto de un catalizador dual compuesto por una matriz similar a las zeolitas, llamada imogolita dopada con Ni y Mo sobre la calidad fisicoquímica de un bio-aceite proveniente del proceso de pirólisis de cáscara de avena.

Materiales y Métodos

Caracterización de la biomasa

La materia prima consistió en cáscara de avena (CA), la cual fue secada a 105 °C durante 24 h. Posteriormente, la cáscara fue molida mediante equipo RETSCH de aspas 6000 rpm y se separó la fracción menor a 500 µm. El material fue llevado a un analizador elemental para obtener el contenido total de C, N, S e H y además fue evaluada su degradación térmica mediante un analizador termo-gravimétrico con una tasa de calentamiento de 10 °C/min y flujo de nitrógeno de 60 ml/min.

Luego fue realizado el análisis proximal de la cáscara de avena que incluyó contenido de agua, de cenizas y materia orgánica volátil. Además, el contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y extraíbles fue determinado [14].

Proceso de pirólisis

La imogolita (Imo) fue sintetizada a partir de la metodología propuesta por Farmer et al. [9]. La caracterización de este material ha sido previamente reportada en [8, 11, 13]. Para obtener los catalizadores bifuncionales, se realizó la metodología propuesta de impregnación húmeda propuesta por Leyva et al. con las sales de nitrato de níquel y de heptamolibdato de amonio en concentraciones mili molares. A 60 °C, Imo fue adicionada a las soluciones y se agitaron hasta completa evaporación. Las muestras recuperadas fueron secadas a 110 °C y luego calcinadas durante 3 h [15]. La determinación del contenido de Ni (Imo-Ni) y Mo (Imo-Mo) se estimó mediante SEM-EDS, indicando valores de 15 y 20%, respectivamente.

El proceso de pirólisis se efectuó en un reactor de lecho fijo unido a una línea de transferencia a la cual

se le controla la temperatura. Las condiciones de pirólisis fueron una masa de cáscara de avena de 9 g, velocidad de calentamiento de 10 °C/min, flujo de nitrógeno de 60 ml/min, presión manométrica de 0,5 bar y temperatura de pirólisis de 500 °C. Respecto a los ensayos con catalizador se utilizó una relación cáscara de avena: catalizador de 10:1. La adición del catalizador fue realizada en un reactor de lecho fijo en forma de "U", que se encuentra unido a la línea de transferencia del primer reactor. El bio-aceite fue recuperado en viales de 100 ml que se encontraban en baños de H₂O_(l)/Hielo para el proceso de condensación de los gases de salida. Los rendimientos de bio-aceite, bio-carbón y de gases no condensables, se obtuvieron por gravimetría, masando previamente los reactores y los viales del bio-aceite, antes de comenzar y finalizar cada ensayo.

Caracterización fisicoquímica del bio-aceite

Los parámetros físicos determinados correspondieron al pH mediante un micro-electrodo usando un pH-metro (Thermo scientific ORION). La determinación del contenido de agua fue realizada mediante el método de titulación Karl-Fisher. Por último la viscosidad, debido a la poca muestra de bio-aceite se estimó cualitativamente con ayuda de una curva de calibración realizada con 3 aceites estándares (RT5, RT10 y RT50) de viscosidad conocida usando un plano inclinado con ángulo de 45°. Las muestras de bio-aceite fueron sometidas al mismo procedimiento que los estándares, determinando el tiempo que demoraban al recorrer una distancia fijada anteriormente.

La composición química del bio-aceite fue obtenida mediante el fraccionamiento químico con solventes orgánicos de la fracción acuosa, debido al alto contenido en agua de los bio-aceites. El procedimiento se resume en la Figura 1 y se basó en la metodología propuesta por [16]. Las fracciones obtenidas fueron llevadas a rota-vapor y luego fueron analizadas mediante cromatografía gaseosa con detector de masas (Shimadzu) equipado con una columna capilar RTx-5ms. El estándar interno usado fue acenafteno D10.

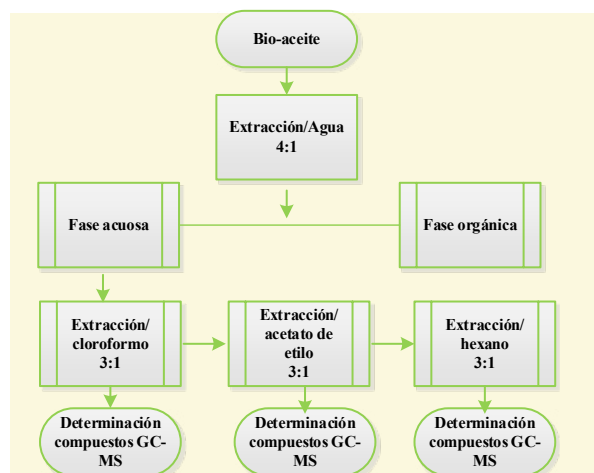


Figura 1. Procedimiento del fraccionamiento de la fase acuosa del bio-aceite propuesto por [16].

Resultados y Discusión

Resultados de la caracterización de la cáscara de avena

Acorde a los planteado en la metodología, se resume en la Tabla 1 se muestra la caracterización estructural, la cual arrojó que la cáscara de avena está compuesta principalmente por hemicelulosa y extraíbles (> 51%) y en una menor proporción de lignina y celulosa (~38,5%). Hemicelulosa es un heteropolisacárido con bajo grado de polimerización compuesto principalmente por azúcares como arabinosa, galactosa, glucosa, manosa y xilosa. También, se conoce que sus cadenas se rompen fácilmente al aumentar la temperatura comparado con la celulosa. Este resultado indica que se obtendrá una mezcla variada de compuestos provenientes de la degradación térmica de dichos componentes para 500 °C, ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas (aromáticos y no aromáticos), metoxifenoles, furanos, entre otros.

Los valores obtenidos del análisis elemental (Tabla 1) indican valores cercanos a biomasa residual reportadas [14]. Los valores calculados de las relaciones molares H/C (1,9) y O/C (0,8) indican que las estructuras orgánicas presentes en CA no son tan condensadas y pudieran ser degradadas térmicamente con facilidad. Al analizar los valores obtenidos de las relaciones H/C y O/C en un diagrama de Van-Krevelen, se observa que CA se localiza cerca de los valores reportados para celulosa y alejada de combustibles fósiles como metano y metanol. Esto indica que el poder calorífico de CA debe ser menor que el de dichos combustibles (55,4: Metano y 23,8: metanol en MJ/kg, [14]).

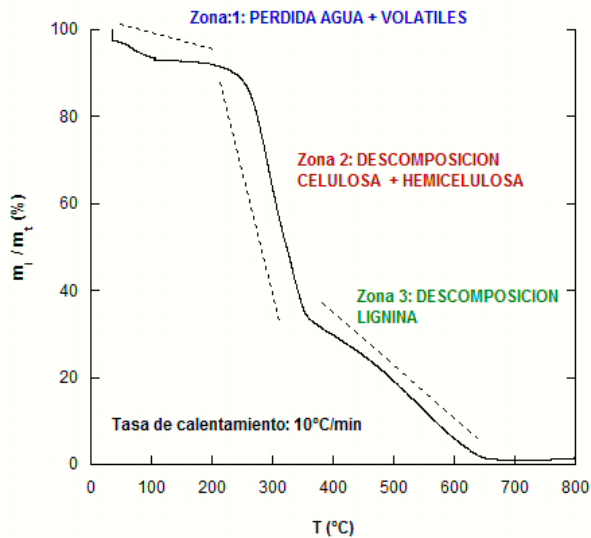
En la figura 2 se indica que aproximadamente 1,5% es atribuido a la presencia de carbón fijo para la CA a 800°C. Adicional la figura indica que la degradación térmica de la CA muestra tres zonas características. La zona 1 corresponde a la eliminación de agua y a volátiles que principalmente están atribuidos a los extraíbles determinados en la composición estructural y comprende el rango de temperaturas entre la temperatura ambiente y 150°C, con una pérdida de masa del 7,3%. La zona 2 corresponde a una zona de pirólisis activa entre los 180 y 360 °C, en la cual hay una pérdida de masa del 59,7%. Un análisis de la derivada del termo-grama de la Figura 2, indicó que los peaks máximos se encuentran en los 299,1 y 321 °C, correspondiendo a hemicelulosa y celulosa, respectivamente [14]. Para la zona 3, se observa una descomposición de la lignina, pero con una tasa menor de descomposición respecto a la zona 2. Esta zona corresponde a la pirólisis pasiva y comprende el rango de temperaturas entre 360 y cercano a los 700 °C con una pérdida de masa del 31,5%.

Rendimiento de la pirólisis y caracterización físico química del bio-aceite.

Los rendimientos del proceso de pirólisis se

Tabla 1. Análisis estructural, proximal y elemental de la cáscara de avena (CA) en % m/m

	Humedad (%)	Cenizas (%)	Extraíbles (%)	Lignina (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
CA	7,1	3,4	14,3	24,6	13,9	36,9	43,2	7,0	0,9	45,5

**Figura 2.** Análisis termo-gravimétrico (TGA) de la CA a 10°C/min y flujo volumétrico de N₂ de 60 ml/min. m_i: masa detectada y m_t: masa inicial al tiempo 0.

presentan en la Tabla 2. Respecto al rendimiento de la CA, ésta muestra concordancia con la información obtenida de su análisis termo-gravimétrico. En los resultados se observa que todas las fracciones de bio-carbón permanecen con rendimientos cercanos al 30%. Este resultado es esperado, ya que los catalizadores deben actuar directamente con los vapores de la pirólisis y no con la biomasa.

Un comportamiento interesante es que la presencia de los catalizadores, provoca una disminución de la fracción del bio-aceite y un aumento de la fracción correspondiente a los gases no condensables. Esta tendencia se detecta más fuerte con el catalizador Imo-Ni, aumentando en casi un 2% los gases no condensables. Varios autores han observado este comportamiento en zeolitas y metales de transición, indicando que estos materiales pueden favorecer el craqueo catalítico en los vapores resultantes de la pirólisis [2-6]. Otro aspecto, es que la presencia de los catalizadores aumenta aun más el contenido de agua. Un resultado similar ha sido reportado para la zeolita ZSM-5 [3, 10]. Debido a ello, este resultado pudiera ser una consecuencia de la acción catalítica de la imogolita a través de reacciones de desoxigenación causada por la presencia de los sitios ácidos reportados por Garrone y Bonelli en imogolita e indicaría que los catalizadores favorecerían reacciones de desoxigenación [13]. Otra característica indeseada para el uso de bio-

aceites como combustible es la acidez. En este estudio todos los bio-aceites mostraron una naturaleza ácida con valores de pH entre 2 y 2,6. Esta característica se debe principalmente a la presencia de ácidos carboxílicos de cadena corta y compuestos fenólicos, los cuales a través del fraccionamiento químico fueron detectados, siendo un ejemplo de ellos el ácido propanoico. También se observó que la presencia de los catalizadores incrementa levemente el pH de los bio-aceites respecto al proveniente con solo CA. Un efecto positivo sobre la viscosidad cinemática de los bio-aceites fue detectada, disminuyendo la viscosidad entre 0,7 a 1,2 unidades respecto a la viscosidad cinemática del bio-aceite de CA.

Tabla 2. Rendimientos promedios de las tres fracciones obtenidas de las pirólisis con y sin catalizadores y parámetros físicos de los bio-aceites a 20°C.

Pirólisis	Bio-aceite				Bio-carbón (%)	Gases no condensables (%)
	%	pH	v(cSt)	Agua (%)		
CA	37,3	2,0	2,7	60,6	30,1	32,6
CA/Imo	36,8	2,4	1,9	69,5	29,9	33,3
CA/Imo-Ni	34,5	2,4	2,0	60,7	30,1	35,4
CA/Imo-Mo	35,9	2,6	1,5	60,5	30,5	33,6

La composición química de los bio-aceites fue evaluada mediante el fraccionamiento químico de la fracción soluble en agua de los bio-aceites, la cual correspondió al 99%. Este resultado junto al contenido de agua corrobora el reporte realizador por Lehto et al., que indica que los bio-aceites provenientes de biomasa agrícolas pueden contener un alto contenido en agua [17]. En las fases se detectaron entre los grupos funcionales más importantes: (i) cetonas como 2,3 butanodiona y ciclopentanona, (ii) aldehídos como butanodial, furfural e hidroximetil furfural, (iii) ácidos carboxílicos como ácido propanoico y (iv) compuestos fenólicos como el pirocatecol y etilguaiacol.

Otro indicio interesante, es que la fracción de hidrocarburos con la presencia de los catalizadores aumenta, siendo incrementada en 18,7%, 15,9% y 6,7% correspondiendo a Imo, Imo-Mo e Imo-Ni, lo que indicaría acorde a lo reportado por Zhang et al. [2], que los catalizadores promueven el craqueo de los componentes de mayor masa molecular presentes en los vapores provenientes del bio-aceite. También,

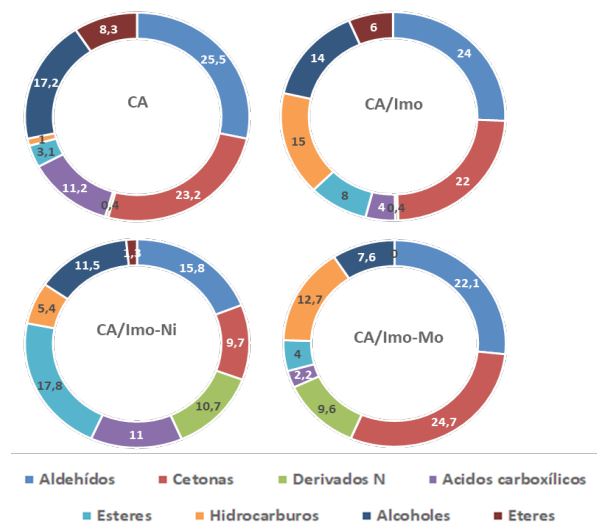


Figura 3. Porcentaje de principales grupos funcionales en fracción acuosa de los bio-aceites obtenidos sin y con catalizadores (% área relativa).

entre los hidrocarburos, se observa un gran número de compuestos aromáticos, lo que concuerda con reportes realizados por varios autores, que indican que zeolitas con sitios ácidos como ZSM-5 (similar a imogolita), pudieran favorecer la formación de componentes aromáticos [3, 10].

Adicionalmente, la información obtenida a partir de GC-MS muestra, que la composición relativa de aldehídos y cetonas disminuye en un 5,1%, posiblemente a costa del incremento en componentes aromáticos (derivados de fenol y benceno) y heterogéneos como furanos. Este resultado pudiera indicar que los catalizadores no sólo favorecen reacciones de desoxigenación sino específicamente interactúan con los enlaces C=O, lo que indicaría el potencial uso como catalizador de ambas imogolitas.

En base a lo obtenido, el trabajo a futuro, sería estudiar en profundidad cómo favorecer la formación de compuestos fenólicos, hidrocarburos aromáticos, furfural e hidroximetilfurfural, componentes de gran atracción para la industria química.

Conclusiones

El uso de imogolita impregnada con Ni ó Mo provoca modificaciones fisicoquímicas en el bio-aceite proveniente de cáscara de avena. Sin embargo, estas modificaciones no permiten el uso de éste bio-aceite como biocombustible, ya que presenta un alto contenido de agua que a su vez provoca una disminución del poder calorífico. Sin embargo, se detecta que la presencia de los catalizadores favorece la formación de compuestos aromáticos, entre ellos compuestos fenólicos. Estos compuestos fenólicos

son de suma importancia para la industria química como intermediarios de productos de alto valor agregado. Debido a ello, se propone encontrar las condiciones de operación más adecuadas para incrementar su producción.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICYT por el aporte financiero para la ejecución del proyecto FONDECYT de Iniciación 11150088, el cual permitió el desarrollo de este trabajo

Referencias Bibliográficas

- [1] Fermoso J., Coronado J.M., Pizarro P., Serrano D.P.: Transportation Biofuels via the Pyrolysis Pathway: Status and Prospects. In: R. Meyers (ed), Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, USA (2017) 1-33.
- [2] ZhangC. T., ZhangL., LiQ., WangY., LiuQ., WeiT., DongD., SalavatiS., GholizadehM., HuX.: Catalytic pyrolysis of poplar wood over transition metal oxides: correlation of catalytic behaviors with physicochemical properties of the oxides. BiomassBioenerg.Vol. 124, (2019) 125-141.
- [3] NaronD.R., CollardFX., TyhodaL., GörgensJ.F.: Production of phenols from pyrolysis of sugarcane bagasse lignin: catalyst screening using thermogravimetric analysis- thermal desorption-gas chromatography-mass spectroscopy. J. Anal. Appl.Pyrol.Vol. 138, (2019) 120-131.
- [4] LuQ., ZhouM., LiW., WangX., CuiM., YangY.: Catalytic fast pyrolysis of biomass with noble metal-like catalysts to produce high-grade bio-oil : analytical Py-GC/MS study. Catal. TodayVol. 302, (2018) 169-179.
- [5] Wang W., LiX., YeD., CaiL., ShiS.Q.: Catalytic pyrolysis of larch sawdust for phenol-rich bio-oil using different catalysts. Renew.Energ. Vol. 121, (2018) 146-152.
- [6] LokC.M., VanDoorn], AlmansaG. A.. Promoted ZSM-5 catalyst for the production of bio-aromatics. A review. Renew.Sust.Energ. Rev. Vol. 113 (2019) 109248.
- [7] Machado M.A., He S., Davies T.E., Seshan K.,Teixeira V.:Renewable fuel production from hydrolysis of residual biomass using molybdenum carbide-based catalysts: an analytical PY-GC/MS investigation. Catal. Today Vol. 302, (2018) 161-168.
- [8] Arancibia-miranda N., Lillo S., Escudey M.: Nanotubularaluminosilicates: a case study for science and industry. J. Chilean Chem. Soc. Vol. 58, (2013) 4.

- [9] Farmer V.C., Fraser A.R., Tait M.J.: Synthesis of imogolite: a tubular aluminium silicate polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* Vol.13, (1977) 462-463.
- [10] Banks S.W., Bridgwater A.V.: Catalytic fast pyrolysis for improved liquid quality. In: R. Luque, C.S.K. Lin, K. Wilson, J. Clark (ed), *Handbook of biofuels production. Processes and Technologies*. 2nd Edition, Elsevier, USA, (2016) pp. 391-429.
- [11] Bahadori E., Vaiano V., Esposito S., Armandi M., Sannino D.: Photo-activated degradation of tartrazine by H₂O₂ as catalyzed by both bare and Fe-doped methyl-imogolite nanotubes. *Catal. Today* Vol. 304, (2018) 199-207.
- [12] Gelli R., Buffa S., Del Tempesti P., Bonini M., Ridi F., Baglioni P.: Enhanced formation of hydroxyapatites in gelatin / imogolite macroporous hydrogels. *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 511, (2018) 145-154.
- [13] Garrone E., Bonelli B.: Imogolite for catalysis and adsorption. In: P. Yuan, A. Thill, F. Bergaya (eds), *Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite*, 1st Edition, Elsevier, Amsterdam, (2016) pp. 672-707.
- [14] Miranda R., Rosa C., Bustos D., Carrillo E., Rodríguez-Cantú M.: Characterization of Pyrolysis Products Obtained During the Preparation of Bio-Oil and Activated Carbon. In: V. Hernandez and A. Bonilla (ed), *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon- Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*. IntechOpen, London, (2012).
- [15] Leyva C., Ancheyta J., Travert A., Maugé F., Mariey L., Ramírez J., Rana M.: Activity and surface properties of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for hydroprocessing of heavy oils. *Appl. Catal. A- Gen.* Vol. 425-426, (2012) 1-12.
- [16] Ren S., Ye P., Borole A.P.: Separation of chemical groups from bio-oil water-extract via sequential organic solvent extraction. *J. Anal. Appl. Pyrol.* Vol.123, (2017) 30-39.
- [17] Lehto J., Oasmaa A., Solantausta Y., Kytö M., Chiaramonti D.: Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Appl. Energ.* Vol. 116, (2014) 178-190.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Volumen Especial, 2019, No. 1, pp. 154 - 262_____

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en Diciembre de 2019, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
www.produccioncientificaluz.org