

Evaluación preliminar de la incorporación de virutas de cuero como refuerzo en matriz polimérica de poli (vinil alcohol)

Preliminary assessment of leather shavings incorporation as reinforcement in polymer matrix of poly (vinyl alcohol)

Viteri Tapia, Valeria ^{1*}; Valle Alvarez, Vladimir ²

¹Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química, Quito, Ecuador

²Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Quito, Ecuador

* valeria.viteri@epn.edu.ec

Resumen

La industria de la curtiembre se ha situado como una actividad económica importante dentro del sector productivo ecuatoriano. Sin embargo, el desarrollo de este sector ha implicado una significativa generación de desechos, entre los que se encuentran las virutas de cuero post-curtición. En el afán de buscar soluciones a la problemática de este tipo de desechos se ha planteado la incorporación del material fibroso como refuerzo a una matriz polimérica de poli (vinil alcohol). En esta investigación, se han realizado varias formulaciones empleando un diseño experimental de mezcla con tres componentes [viruta de cuero, poli (vinil alcohol), glicol] y dos variables de proceso (temperatura, tiempo), con lo cual se consigue una mezcla homogénea que posteriormente se somete a moldeo por compresión para obtener láminas del material compuesto. Macroscópicamente las láminas obtenidas presentan características visuales homogéneas; no obstante, al ser observadas al microscopio óptico se evidencia la falta de distribución y dispersión del refuerzo en la matriz. Los resultados del comportamiento mecánico de las mezclas ensayadas sugieren que a mayor cantidad de viruta de cuero, el material compuesto gana resistencia a la tracción, acompañado de aumento en la rigidez. Finalmente, se identifica una influencia significativa de las variables de proceso, observándose mejores resultados a 70 °C y 10 min.

Palabras clave: Virutas de cuero curtido, poli (vinil alcohol), materiales compuestos poliméricos

Abstract

Tanning industry is an important economic activity in Ecuadorian industry. However, the development of this sector has led to a significant waste generation such as tanned leather scraps. In order to find solutions to this problem it has been proposed tanned leather scraps as reinforced in composites with poly (vinyl alcohol) as polymeric matrix. In this investigation, it has been applied a mixing experimental design of three components [tanned leather scraps, poly (vinyl alcohol), glycol] and two process variables (temperature and time). A homogeneous mixture was obtained from mixing process and subsequently it was pressed to obtain the composite sheet. Macroscopically, sheets obtained were visually homogeneous. Nevertheless, optical microscopy analysis shows lack of dispersion and distribution of the reinforcement, which results in stresses concentration within composite material. Mechanical behavior results show that as more tanned leather scraps, gains strength composite material, accompanied by increase in stiffness. Finally, a significant influence of the process variables was noted best results at 70 °C and 10 min are identified.

Keywords: Tanned leather scraps, poly (vinyl alcohol), polymer composites

1 Introducción

La industria de la curtición de cuero ha incrementado su nivel de producción en los últimos años, constituyéndose en una de las actividades económicas más importantes en el Ecuador. Sin embargo, el desarrollo de este sector industrial ha involucrado un alto impacto ambiental debido a la elevada generación de residuos sólidos y líquidos (Yilmaz y col., 2007). Por lo que, no solamente es necesario dar un tratamiento “al final de tubo”, sino establecer directrices que permitan reducir, minimizar y/o eliminar estos residuos.

Es así que la industria de la curtiembre constituye un consumidor de recursos y un productor de contaminantes, debido a la cantidad de desechos tóxicos generados (Kolomaznik y col., 2008, Díaz y col., 2006).

Los efluentes de los procesos de curtición se caracterizan por tener altos contenidos de sólidos orgánicos suspendidos, sales de metales e iones de metal de cromo, a esto se suman los desagradables olores emanados por los desechos orgánicos característicos de dicha actividad (Ministerio de Ambiente del Ecuador, 2013).

La bibliografía especializada estima que, aproximadamente una tonelada métrica de cuero crudo produce 200 kg de producto final de cuero curtido, 250 kg de residuos sólidos no curtidos, 200 kg de residuos sólidos curtidos y 50 000 kg de efluentes líquidos. De la producción total solo el 20 % de las pieles en crudo son convertidas en cuero, y más del 60 % de cromo está presente en los residuos sólidos y líquidos (Kolomaznik y col., 2008).

Los residuos sólidos constituyen principalmente los recortes de cuero crudo, descarnaduras, virutas de cuero post-curtición, polvos de pulido y desechos de queratina (Kanagaraj y col., 2006).

Uno de los desechos sólidos a los cuales se ha buscado dar utilidad son las virutas de cuero curtido (VC) (Cabeza y col., 1998), las cuales generalmente son destinadas a rellenos sanitarios (Kolomaznik y col., 2008).

En este sentido, se han planteado alternativas como: aprovechamiento energético, pirólisis, oxidación con peróxido de hidrógeno y la hidrólisis alcalina o enzimática (Kolomaznik y col., 2008, Díaz y col., 2006). De igual forma, se ha investigado el uso directo de las VC como adsorbente de colorantes para la descontaminación de aguas residuales de la industria textil (Oliveira y col., 2007), adsorción de Cr (VI) y As (V) (Oliveira y col., 2008) o absorción de aceites de motor (Gammoun y col., 2007).

Una de las aplicaciones de mayor desarrollo científico durante las últimas décadas ha sido el uso de las VC como refuerzo en la formulación de materiales compuestos de matrices poliméricas de caucho acrilonitrilo-butadieno (Przepiórkowska y col., 2007), policloruro de vinilo (Posso 2004) y polivinilpirrolidona (Ashokkumar y col., 2010). Sin embargo, la huella ambiental producida por las matrices de polímeros tradicionales exige la búsqueda de materiales sustentables pero sobre todo amigables con el ambiente.

Dentro de este contexto, el poli (vinil alcohol) (PVA) se perfila como una importante alternativa para la elaboración de materiales compuestos, debido a que es un polímero biodegradable con excelentes propiedades de barrera a los gases, flexibilidad y alta estabilidad térmica (Alexy y col., 2003, Priya y col., 2014, Parvin y col., 2010). Es así que, la presente investigación tiene como objetivo realizar un estudio preliminar de la influencia de los componentes en la formulación de material compuesto con matriz de PVA y refuerzo de VC.

2 . Procedimiento experimental

2.1 Materiales

Los materiales empleados en este estudio son: PVA de 88,04% de grado de hidrólisis, etilenglicol (GL), estearato de zinc (EZ), aceite vegetal (AV).

Las VC fueron proporcionadas por las empresas de curtición de cuero de la zona centro del Ecuador, las mismas que corresponden a los desechos del proceso de post-curtición.

2.2 Preparación de las mezclas

Para la formulación de las mezclas se realizó el diseño experimental de vértices extremos con tres componentes (viruta de cuero, PVA, glicol), dos variables de proceso (tiempo, temperatura) y dos réplicas. En este análisis, se consideró constante el estearato de zinc (0.3 %) y el aceite vegetal (1.0 %) constituyendo consecuentemente una base de mezcla del 98.7 %.

El diseño planteado es de grado uno con 32 puntos de ensayo. Los factores estudiados con sus correspondientes niveles se detallan en la Tabla 1

Tabla 1. Parámetros de formulación de diseño experimental de vértices Extremos

Factor	Unidad	Nivel	
		Inferior	Superior
PVA	%	58.7	68.7
GL	%	15.0	25.0
VC	%	10.0	15.0
Tiempo de procesamiento	min	5	10
Temperatura de procesamiento	°C	70	100

Una vez determinado el diseño experimental, se preparó una solución de PVA al 25 % de concentración en un reactor cerrado con agitación mecánica continua, manteniendo la temperatura a 90°C durante tres horas.

Por otra parte, las virutas de cuero post-curtición fueron secadas en una estufa a 100°C por tres horas con el fin de eliminar la humedad presente. Posteriormente, se realizó la clasificación de tamaño mediante sistema de tamices vi-

bratorios ASTM mallas 16, 20 y 30. Para la elaboración de las mezclas, se tomó la fracción de virutas pasada de malla 30.

Una vez acondicionadas las materias primas, se procedió a realizar cada una de las formulaciones planteadas en el diseño experimental, para lo cual se combinó inicialmente el PVA, GL, EZ y AV. Una vez homogeneizados estos componentes se adicionó las VC mediante agitación manual.

2.3 Mezclado y prensado

Para lograr la incorporación de cada uno de los componentes de la formulación, se realizó la mezcla empleando un molino de rodillos marca Collin modelo W100T, con velocidad de giro de 4 rpm, apertura de rodillos entre 0.5 mm a 0.8 mm y temperatura de procesamiento de 70°C y 100°C.

La mezcla obtenida del molino se sometió a prensado en caliente durante 10 minutos a 100°C y presión de 1500 psi empleando una prensa calefactada marca Carver modelo 2112-2.

2.4 Caracterización mecánica

Con las placas obtenidas en el moldeo por compresión, se elaboraron probetas normalizadas para la realización de ensayo tracción-deformación mediante normativa ASTM D 882.

Los ensayos mecánicos se realizaron en una máquina universal de ensayos marca Instron modelo 1011.

3 . Resultados y discusión

3.1 Formulación de mezclas

El material proveniente del proceso de mezclado se obtiene aleatoriamente en forma laminar o aglutinada. La Figura 1 presenta ejemplos de los dos tipos de materiales obtenidos de del molino de rodillos



Fig. 1. Material obtenido del proceso de mezcla en forma: (a) laminar y (b) aglutinada

Las láminas obtenidas del proceso de prensado en ca-

liente son flexibles de 1.3 mm de espesor promedio. Al someter dichas láminas a evaluación de microscopía óptica se distingue aglomeraciones de VC en la matriz de PVA, evidenciando de esta manera ciertas deficiencias en el mezclado. La Figura 2a presenta un ejemplo de la lámina obtenida en el proceso de moldeo por compresión, en tanto que en la Figura 2b la zona marcada exhibe la aglomeración de VC.

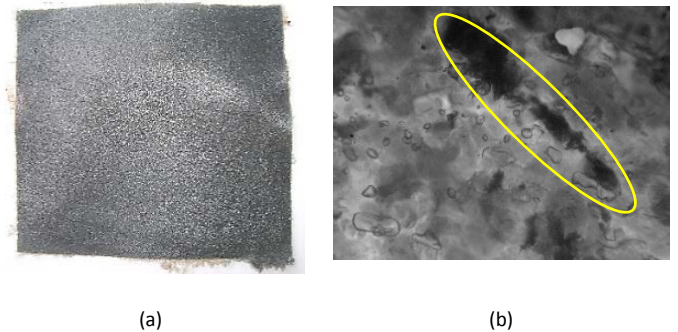


Fig. 2. (a) Lámina obtenida del proceso de moldeo por compresión (b) Micrografía 4X de la lámina obtenida

A pesar de las aglomeraciones observadas a nivel microscópico, la apariencia visual de las láminas obtenidas para cada una de las formulaciones no presenta heterogeneidades visualmente apreciables.

3.2 Caracterización mecánica

Tomando en cuenta la complejidad del diseño experimental de mezcla plantado en esta investigación, se ha propuesto realizar el análisis de resultados de caracterización mecánica por medio de la evaluación de gráficas de superficie.

Los parámetros del comportamiento mecánico de las 32 formulaciones planteadas en el diseño experimental se presentan en las Tablas 2 y 3. Al analizar los resultados de comportamiento mecánico de la Tabla 2 y la Figura 3, se observa que a menor tiempo de procesamiento (5 min), los valores de tensión a la rotura disminuyen, lo que sugiere que a mayor tiempo de procesamiento (10 min), se obtiene mezclas más homogéneas, con mejor distribución y dispersión de la fibra en la matriz polimérica.

Adicionalmente, se puede observar que la tensión a la rotura experimenta máximos valores cuando disminuye el % GL e incrementa el % VC. Este comportamiento indica que las VC efectivamente constituyen un material de refuerzo para una matriz de PVA. Por otra parte, las formulaciones ensayadas a 70°C alcanzan valores de módulo de Young más elevados cuando la cantidad de VC incrementa y el % GL es mínimo, lo cual puede ser un indicador de la rigidez del material, provocada por la mínima cantidad de plastificante y el incremento en la cantidad de fibra.

Tabla 2. Resultados de ensayos mecánicos para muestras procesadas a 70°C

Tiempo [min]	Componente			Tensión a la rotura ()	Módulo de Young (σ) [MPa]	Límite elástico ()
	VC (%)	PVA (%)	GL (%)			
5	10	68.7	20	1.431 ± 0.325	0.672 ± 0.126	368.6 ± 33.6
		63.7	25	0.836 ± 0.772	0.359 ± 0.395	336.2 ± 15.5
		63.7	25	1.005 ± 0.033	2.308 ± 0.256	361.6 ± 53.0
		68.7	20	1.528 ± 0.073	1.856 ± 0.053	416.3 ± 25.3
10	10	63.7	25	2.021 ± 0.141	4.191 ± 0.151	69.97 ± 7.11
		68.7	20	1.734 ± 0.045	2.939 ± 0.132	408.8 ± 48.0
		63.7	25	1.561 ± 0.474	3.520 ± 0.949	136.6 ± 74.5
		68.7	20	1.767 ± 0.159	2.616 ± 0.118	0.136 ± 0.001
5	15	58.7	25	1.616 ± 0.427	2.374 ± 0.309	182.9 ± 24.4
		58.7	25	0.356 ± 0.019	0.626 ± 0.014	204.6 ± 51.3
		68.7	15	1.306 ± 0.142	3.088 ± 0.120	121.7 ± 21.8
		68.7	15	1.379 ± 0.061	2.256 ± 0.321	200.3 ± 15.6
10	15	58.7	25	1.704 ± 0.203	4.678 ± 0.319	69.17 ± 10.30
		58.7	25	1.303 ± 0.026	3.022 ± 0.158	99.78 ± 16.63
		68.7	15	2.180 ± 0.139	5.697 ± 0.812	91.64 ± 13.87
		68.7	15	2.381 ± 0.201	5.355 ± 0.099	92.34 ± 10.95

5	15	68.7	15	1.359 ± 0.040	3.582 ± 0.043	132.2 ± 46.8
		68.7	15	1.596 ± 0.073	3.531 ± 0.093	171.2 ± 30.1
		58.7	25	1.906 ± 0.368	4.161 ± 0.257	142.5 ± 10.4
		58.7	25	0.822 ± 0.054	1.484 ± 0.170	126.7 ± 20.6
10	15	58.7	25	1.456 ± 0.159	4.462 ± 0.284	98.3 ± 5.9
		68.7	15	1.637 ± 0.038	5.033 ± 0.264	57.9 ± 0.9
		68.7	15	1.730 ± 0.051	4.525 ± 0.490	139.9 ± 39.2
		58.7	25	1.398 ± 0.224	4.004 ± 1.252	96.1 ± 53.5

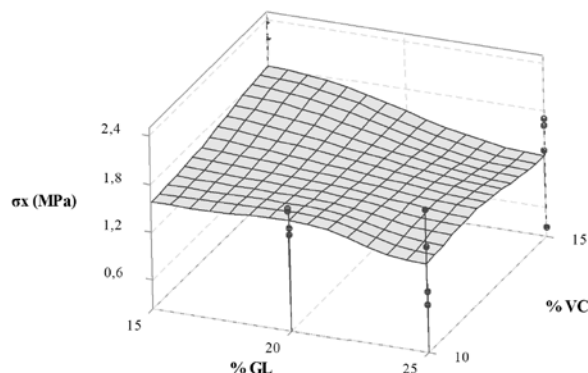
Nótese que el tiempo de procesamiento constituye un factor relevante en las formulaciones procesadas a 70°C, ya que los valores más altos del módulo de elasticidad se obtienen cuando el tiempo de procesamiento es de 10 min, siendo posible que, al estar mayor tiempo sometido a temperatura, el material pierda flexibilidad.

Es importante tomar en cuenta que al 10 % de VC se obtienen los valores más bajos del módulo de Young, dando lugar a la disminución de la fragilidad del material. Por otra parte, al reducir el % GL e incrementar el % VC, el límite elástico es menor, lo cual indica que aparentemente el material presenta menor deformación plástica cuando se incrementa la cantidad de VC.

Tabla 3. Resultados de ensayos mecánicos para muestras procesadas a 100°C

Tiempo [min]	Componente			Tensión a la rotura ()	Módulo de Young (σ) [MPa]	Límite elástico ()
	VC (%)	PVA (%)	GL (%)			
5	10	63.7	25	1.684 ± 0.282	2.673 ± 0.270	412.5 ± 110.4
		63.7	25	1.269 ± 0.081	1.960 ± 0.140	0.0097 ± 0.0009
		68.7	20	1.553 ± 0.298	2.714 ± 0.256	381.2 ± 164.5
		68.7	20	1.433 ± 0.089	2.775 ± 0.334	283.4 ± 101.1
10	10	63.7	25	1.313 ± 0.198	3.033 ± 1.800	155.3 ± 109.5
		68.7	20	1.739 ± 0.000	2.590 ± 0.000	165.7 ± 0.0
		68.7	20	1.920 ± 0.956	5.001 ± 1.724	111.6 ± 60.4
		63.7	25	1.609 ± 0.041	3.506 ± 0.204	146.2 ± 22.9

Tensión a la Rotura 70 °C



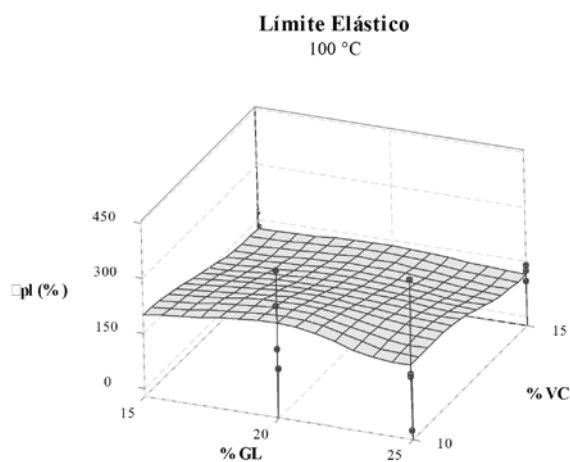
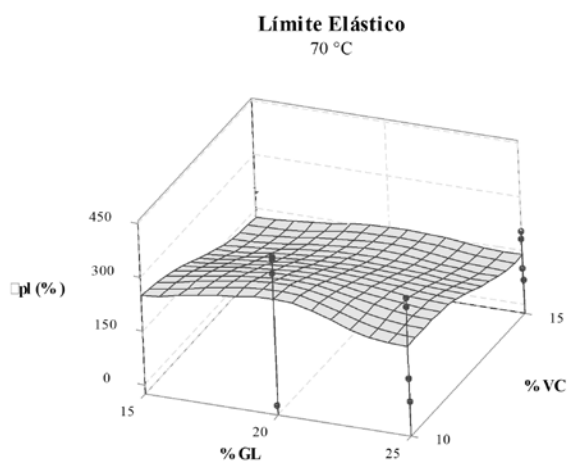
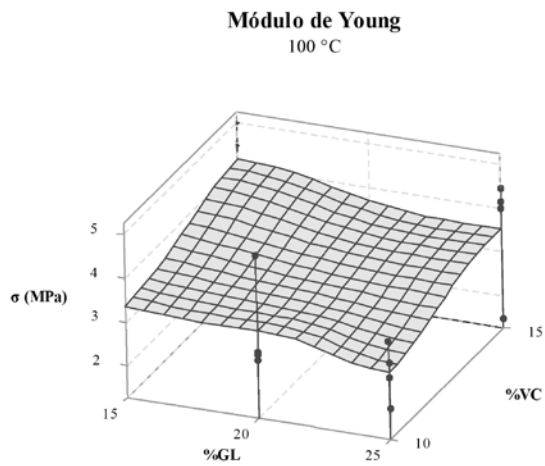
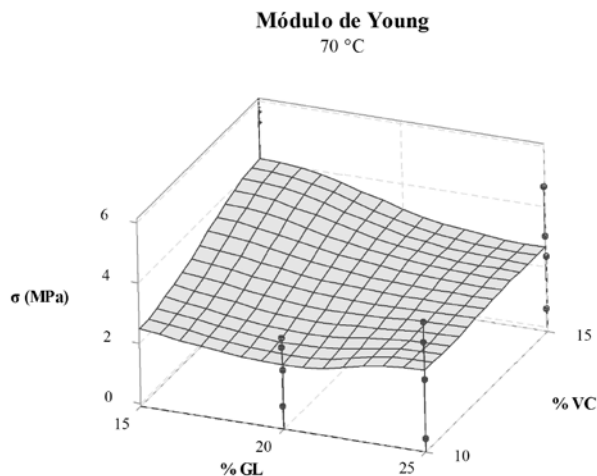
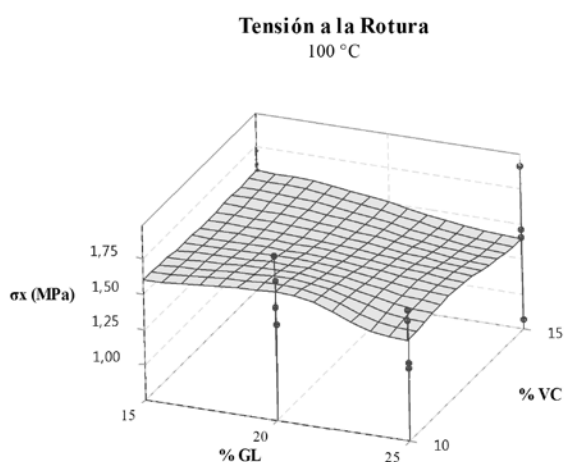


Fig. 3. Superficie de respuesta a 70°C de la variación de %GL y %VC con: (a) Tensión a la rotura (b) Módulo de Young y (c) Límite elástico.

Fig. 4. Superficie de respuesta a 100°C de la variación de %GL y %VC con: (a) Tensión a la rotura (b) Módulo de Young y (c) Límite elástico.



La Figura 4 representa el comportamiento mecánico de las mezclas procesadas a 100°C. En este caso se observa que la tensión a la rotura exhibe valores elevados al disminuir el % GL e incrementar el % VC, contrariamente a lo observado cuando se trabaja a 70°C. Estos resultados sugieren que a menor temperatura se favorece la homogeneidad de la mezcla. Al comparar los resultados del módulo de Young obtenidos a 70°C y 100°C se establece que el aumento en la rigidez del material probablemente está influenciado por el incremento de VC; de igual manera, se observa que el factor temperatura es significativo en el procesamiento de estas formulaciones.

El porcentaje de deformación reportado a 100°C es menor al incrementar el % VC y disminuir el plastificante. Dichos resultados experimentan la misma tendencia que los obtenidos para el módulo de elasticidad, debido a que al tener mayor cantidad de plastificante y menor cantidad de virutas se logra un material más flexible. En general, se puede establecer que la dispersión y distribución de las VC en la matriz constituye un parámetro crítico en la homogeneidad

de las propiedades mecánicas, presentándose zonas de mayor concentración de tensiones en los puntos de aglomeración de VC.

Adicionalmente, la variabilidad en el tamaño de las VC también puede influir en la deformación plástica ya que de acuerdo a bibliografía, durante el fallo mecánico se produce efectos de punteo de grieta en los que la descohesión del refuerzo ocurre a lo largo de la longitud máxima de la fibra (Anglada y col., 2002). Dentro de este contexto, la ductilidad de las formulaciones ensayadas puede experimentar cierta variabilidad debido al tamaño y a la disposición completamente al azar de las VC en la matriz de PVA.

Finalmente, la interacción entre el PVA y la humedad ambiental puede provocar cambios en los niveles de plasticidad de las mezclas finales, lo que se traduce en variaciones de la temperatura de transición vítrea, y por consiguiente cambios en la respuesta esfuerzo-deformación del material compuesto.

4 Conclusiones

El aspecto final de las placas del material compuesto obtenido en la presente investigación exhibe características macroscópicas deseables, con alta flexibilidad y apariencia visual homogénea.

Los resultados de comportamiento mecánico evidencian que la presencia del GL como plastificante contribuye a la disminución de la rigidez del material. Sin embargo, se observa una influencia significativa del % VC, de tal forma que al incrementar este componente se obtienen materiales compuestos con mayor módulo elástico. De igual manera, existe aparente variabilidad de la deformación plástica, debida probablemente a deficiencias en la dispersión y distribución de la fibra en la matriz polimérica de PVA.

Las variables de proceso: temperatura y tiempo de procesamiento, influyen de manera notable en las características del material, cuyas propiedades se ven favorecidas a menor temperatura y mayor tiempo de mezcla.

Referencias

- Alexy P, Bakos D, Hanzelová S, Kukulíková L, Kupec J, Charvátová K, Chiellini E, Cinelli P, 2003, Poly(vinyl alcohol)-collagen hydrolysate thermoplastic blends: I. Experimental design optimisation and biodegradation behaviour, *Polymer Testing*, Vol. 22, No. 7, pp. 801-809.
- Alexy P, Bakos D, Crkonová G, Kramárová Z, Hoffmann J, Julinová M, Chiellini E, Cinelli P, 2003, Poly(vinyl alcohol)-collagen hydrolysate thermoplastic II. Water penetration and biodegradability of melt extruded films, *Polymer Testing*, Vol. 22, No. 7, pp. 811-818.
- Anglada M, Alcalá J, Llanes L, Mateo A, Salán M, 2002, *Fractura de Materiales*, Ed. UPC, Barcelona.
- Ashokkumar M, Thanikaivelan P, Murali R, Chandrasekaran B, 2010, Preparation and Characterization of Composite Sheets from Collagenous and Chromium-Collagen Complex Wastes Using Polyvinylpyrrolidone: Two Problems, One Solution, *Waste Biomass Valor*, Vol. 1, No. 3, pp. 341-345.
- Cabeza J, Taylor MM, Di Maio GL, Brown EM, Marmer WM, Carrió R, Celma PJ, Cot J, 1998, Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium, *Waste Management*, Vol. 18, No. 3, pp. 211-218.
- Díaz A, Jiménez J, Pérez M, Narváez P, 2006, Planteamiento y evaluación de las aplicaciones de los productos obtenidos en la hidrólisis alcalina de las virutas de cromo generadas durante el procesamiento del cuero, *Ingeniería e Investigación*, Vol. 26, No. 3, pp. 50-57.
- Gammoun A, Tahiri S, Albizane A, Azzi M, Moros J, Garrigues S, De la Guardia M, 2007, Separation of motor oils, oily wastes and hydrocarbons from contaminated water by sorption on chrome shavings, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 145, No. 1-2, pp. 148-153.
- Kanagaraj J, Velappan KC, Chandra NK, Sadulla S, 2006, Solid wastes generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment - A review, *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol. 65, No. 7, pp. 541-548.
- Kolomaznik K, Adame M, Andel I, Uhlírova M, 2008, Leather waste – Potential threat to human health, and a new technology of its treatment, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 160, No. 2-3, pp. 514-520.
- Ministerio de Ambiente del Ecuador, Estudio para conocer los potenciales impactos ambientales y vulnerabilidad relacionada con las sustancias químicas y tratamiento de desechos peligrosos en el sector productivo del Ecuador, 2013, Disponible en: <http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/03/PART2.pdf>, pp. 127-217.
- Oliveira LCA, Goncalves M, Oliveira DQL, Guerreiro MC, Guilherme LRG, Dallago RM, 2007, Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 141, No. 1, pp. 344-347.
- Oliveira DQL, Goncalves M, Oliveira LCA, Guilherme LRG, 2008, Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 151, No. 1, pp. 280-284.
- Parvin F, Rahman A, Islam J, Khan M, Saadat AH, 2010, Preparation and Characterization of Starch/PVA Blend for, *Advanced Materials Research*, Vol. 123-125, pp. 351-354.
- Posso V, 2004, *Materiales compuestos a partir de matriz vinílica y refuerzos fibrosos recuperados de desechos de curtiembre*, Trabajo de grado para la optar al título de Ingeniero Químico, Escuela Politécnica Nacional, Quito-Ecuador, pp. 60-80.
- Priya B, Kumar GV, Pathania D, Singh A, 2014, Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 109, pp. 171-179.
- Przepiórkowska A, Chronska K, Zaborski M, 2007, Chrome-tanned leather shavings as a filler of butadiene-

acrylonitrile rubber, Journal of Hazardous Materials, No. 141, No. 1, pp. 252-257.

Yilmaz O, Kantarli CI, Yuskel M, Saglam M, Yanik J, 2007, Conversion of leather wastes to useful products, Conservation and Recycling, Vol. 49, No. 4, pp. 436-448.

Yuansen L, Wang Q, Li L, 2014, Reuse of leather shavings as a reinforcing filler for poly (vinyl alcohol), Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 27, No. 1, pp. 1-17.

Viteri, Valeria: Egresada de la Carrera de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional (2015). Actualmente se desempeña como ayudante de Proyecto Multi e Interdisciplinario (Reciclaje de virutas provenientes de las etapas de lijado y rebajado del proceso de curtición del cuero) en el Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros de la Escuela Politécnica Nacional.

Valle, Vladimir: Ingeniero Químico por la Escuela Politécnica Nacional (2007), Máster en Ciencia e Ingeniería de Materiales Avanzados por la Escuela Europea de Materiales (2013). Actualmente, se desempeña como, docente investigador en el Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros de la Escuela Politécnica Nacional. Correo electrónico:

vladimir.valle@epn.edu.ec

Recibido: 14 de noviembre de 2014

Aceptado: 20 de mayo de 2015

