

Research Article

Pyrolysis of Barley Husk Waste with Residual Polystyrene for Liquid Fuel Generation

Pirólisis de residuos de cáscara de cebada con poliestireno residual para generación de combustible líquido

Paulo Castillo^{1*}, Carla Haro², Paul Palmay¹

¹Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Chimborazo, Riobamba, Ecuador

²Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Carrera de Ingeniería Ambiental, Sede Morona Santiago, Macas, Ecuador

ORCID

Paulo Castillo: <https://orcid.org/0000-0002-3478-4419>

INDEXACIÓN II CONGRESO
INTERNACIONAL DE
CIENCIA Y TECNOLOGIA
MORONA SANTIAGO
CICTMS 2021

Corresponding Author: Paulo
Castillo

Published: 18 April 2024

Production and Hosting by
Knowledge E

© Paulo Castillo et al. This article is distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License](#), which permits unrestricted use and redistribution provided that the original author and source are credited.

Abstract

The objective of this study was to obtain fuel through pyrolysis using barley husk and recycled compact polystyrene as raw materials, which were obtained from urban solid waste from the city of Riobamba, Ecuador. The barley hulls were sampled from different warehouses and mills in the city where grain peeling processes are carried out, while the plastic sampled was completely random. The pyrolysis process was carried out at a temperature of 400°C in a batch reactor to analyze the effect of temperature on the yield of the liquid product. The product was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), density, viscosity, flash point, fragmentary distillation, gas chromatography coupled to mass spectrometry, and calorific value. The pyrolysis result had a high calorific value of 44546.81 kJ/kg. The highest liquid yield was 67.133%, with this, it was determined that the optimum pyrolysis temperature is at 400°C with a higher amount of light hydrocarbons of about 49% comprised between C₄ and C₁₂.

Keywords: *pyrolysis, biomass, polystyrene, hydrocarbon, biofuel.*

Resumen

El presente estudio tuvo como objetivo obtener combustible a través de pirólisis utilizando como materia prima cáscara de cebada y poliestireno compacto reciclado, los mismos fueron obtenidos a partir residuos sólidos urbanos de la ciudad de Riobamba - Ecuador; la cáscara de la cebada fue muestreada de las distintas bodegas y molinos de la ciudad donde realizan procesos de pelado de granos; mientras que el plástico fue muestreado de forma completamente al azar. El proceso de pirólisis se llevó a cabo a una temperatura de 400°C en un reactor por carga para analizar el efecto de la temperatura sobre el rendimiento del producto líquido. El cual fue caracterizado mediante técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de fourier FTIR, densidad, viscosidad, punto de inflamación, destilación fragmentada, cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas y poder calorífico. El resultado de la pirólisis tuvo alto poder calorífico de 44546,81 kJ/kg. El rendimiento líquido más alto fue de 67,133 %, con esto, se determinó que la temperatura óptima de la pirólisis es a 400°C con un una mayor cantidad de hidrocarburos ligeros de alrededor de 49% comprendidos entre C₄ – C₁₂.

Palabras Clave: *pirólisis, biomasa, poliestireno, hidrocarburo, biocombustibles.*

 OPEN ACCESS



1. Introducción

La provincia de Chimborazo se ha caracterizado por la gran variedad de cultivos y calidad de cebada, inicialmente empleada en la producción de harina y destinada hacia el consumo local, pero con el pasar del tiempo y los años se ha observado una expansión en su producción debido a la demanda generada por empresas cerveceras nacionales. Esto conlleva a que exista un porcentaje alto de residuos de cáscara de cebada, donde una parte es adquirida por los molinos de la provincia para generar afrecho, otra es almacenada por los mismos productores como abono para volver a sembrar el producto y una gran cantidad simplemente es desechada sin destino fijo (1).

Considerando así la gran cantidad de desechos generados a nivel de la provincia y sin dejar de lado la problemática ambiental debido a la alta producción de desecho de plástico residual, a nivel mundial donde millones de toneladas de residuos de los desechos son generados en los diferentes espacios del mundo, dando lugar al incremento de la contaminación; estos desperdicios generados tanto en la producción agrícola como la producción masiva de residuos plásticos generan un alto incremento en la afectación del medio ambiente, debido al tiempo de degradación y al mal manejo de los mismos, sin considerar su aprovechamiento a nivel de producción de biocombustibles que generan un alto nivel energético y por ende réditos económico, mediante la aplicación de la técnica de pirólisis que es un proceso de descomposición química el mismo que trabaja a temperaturas que van desde los 400°C a 900°C teniendo como resultado final la fracción líquida, sólida y gaseosa de los componentes ingresados para así generar un biocombustible de buenas características que sean favorables al medio ambiente.

El presente estudio tiene por objetivo obtener combustible a través de pirólisis utilizando como materia prima cáscara de cebada y poliestireno compacto reciclado, considerando diferentes mezclas establecidas, para identificar las características y condiciones de operación.

2. Materiales y Métodos

2.1. Obtención y preparación de los materiales

Durante la investigación se empleó cáscara de la cebada que fue recogida de las distintas bodegas de los molinos donde realizan procesos de pelado de granos, ubicados

alrededor del mercado San Alfonso de la ciudad de Riobamba. Los residuos plásticos para utilizar fueron obtenidos a partir de residuos sólidos plásticos urbanos, los mismos que fueron triturados y lavados hasta obtener un tamaño de partícula de 1 centímetro aproximadamente.

2.2. Equipo

Se trabajó en un reactor tipo batch con una capacidad de 5L el cual está conectado a un condensador que es alimentado con agua a 10 °C con el objeto de condensar los gases. El reactor funciona en condiciones estándares con una tasa de calentamiento a 12 °C m⁻¹ a presión de -0.05 MPa, previo a empezar el proceso, el reactor es depurado con nitrógeno para conservar un ambiente inerte e impedir que se originen reacciones de ignición.



Figura 1

Reactor pirólítico tipo batch.

2.3. Obtención de los productos de pirólisis

Para la experimentación se estableció una temperatura de 400°C y la variación de la composición de las 7 muestras empleadas como se describe:

Composición de muestra 1: 50%Biomasa+50%Poliestireno.



Composición de muestra 2: 50%Biomasa+50% Poliestireno.

Composición de muestra 3: 25%Biomasa+75% Poliestireno.

Composición de muestra 4: 25%Biomasa+75% Poliestireno.

Composición de muestra 5: 75%Biomasa+25% Poliestireno.

Composición de muestra 6: 75%Biomasa+25% Poliestireno.

Composición de muestra 7: 25%Biomasa+75% Poliestireno.

Para iniciar con las pruebas de pirólisis el reactor fue cargado con cada una de las mezclas planteadas variando su peso total entre 500g, 1000g y 1125g, al iniciar se establece la temperatura y una vez consumado el proceso en un lapso de 5 a 6 horas para su finalización, identificando que a los 60 minutos el reactor llega a la temperatura seleccionada y inicia el proceso de pirólisis, esto se denota porque la presión aumenta por la formación de gases, la presión es un punto importante ya que al aumentar en exceso provoca la formación de gases livianos reduciendo la obtención de productos líquidos por lo cual se debe depurar los gases con una bomba al vacío y de esta manera reducirla hasta obtener la presión normal

del reactor. Cuando se ha culminado el proceso, los productos líquidos (biocombustibles) se recogieron a través de la válvula de salida, para su determinación de rendimientos de las 7 muestras.

3. Resultados

3.1. Caracterización de los productos líquidos

El producto líquido que se obtuvo de cada una de las pruebas, fueron analizadas para determinar sus características fisicoquímicas detalladas en la **Tabla 1**.

Para determinar los grupos funcionales y compuestos que están presentes en los biocombustibles se utilizaron técnicas de FT-IR y cromatografía GC-MS.

El análisis estadístico se desarrolló mediante el manejo del software InfoStat, considerando la relación existente entre las variables: temperatura de pirólisis de las muestras y el rendimiento de la fracción líquida que se genera.

De modo general de acuerdo a la **Tabla 2**, se podría afirmar, que para obtener un rendimiento óptimo se requiere la temperatura de 400°C para obtener la fracción líquida en un rendimiento del 67,133%. En efecto, la elección se orientó tomando en cuenta una de las propiedades expuestas y a su vez determina los hidrocarburos totales.



Tabla 1

Análisis físicoquímicos de los biocombustibles.

PRUEBA	NORMA	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6	M 7
Densidad (Kg/m3)	ASTM-D1298	973,94	926,16	922,97	989,84	924,65	983,71	927,51
Viscosidad (cSt)	ASTM-445	2,065	2,835	2,115	2,165	2,76	3,105	2,66
Poder calorífico	ASTM-D240	-	-	-	44546,81	-	-	44546,81
Destilación Rendimiento producto líquido (%)	ASTM-D86	47,8	38	46,6	61,6	24,2	28,2	67,13
Punto de inflamación (°C)	NTE INEN 1493	22	25	24	25	23	24	26
ICC	NTE INEN 1495	36,1	20,8	20,22	38,01	27,7	30,19	21,17

Tabla 2

Análisis de Test de TUKEY.

% T	Medias	N	E.E.		
C3 75-25	26,20	2	5,93	A	
C1 50- 50	42,90	2	5,93	A	B
C2 25-75	58,44	3	4,85		B

4. Discusión

4.1. Rendimiento de los productos

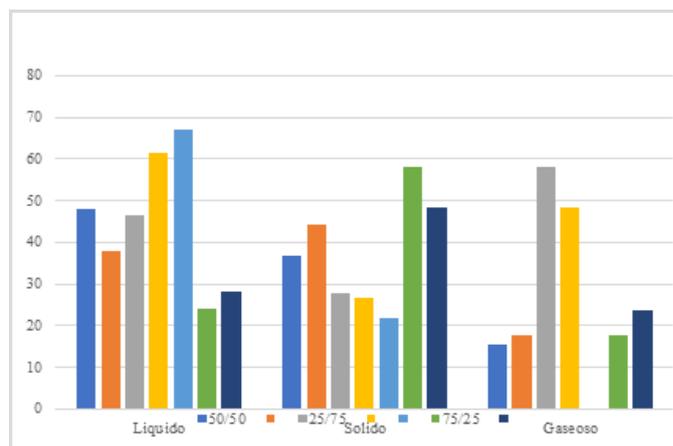


Figura 2

Rendimiento de los productos obtenidos.

En la Figura 2. Podemos observar que al tener los resultados de los rendimientos de las 7 muestras realizadas en el proceso de pirólisis se puede determinar que la temperatura de 400°C y en conjunto con las mezclas de biomasa (cáscara de cebada) y de residuos plásticos (poliestireno) fueron óptimas para la obtención de combustibles líquidos en dos pruebas con rendimientos que superan el 50%, de manera particular el mayor rendimiento se observa en la muestra 7 superando el 60% con una composición de biomasa del 25% y poliestireno del 75%, pero a la vez dependiendo de la composición en que se dividió los 7 productos entre 50/50, 25/75, y 75/25 para la producción de cada una de las muestras, estos resultados nos indicaron que en cada una de ellas superó el 50% en obtención siendo así una prueba exitosa para cada una de las composiciones planteadas.

4.2. Destilación

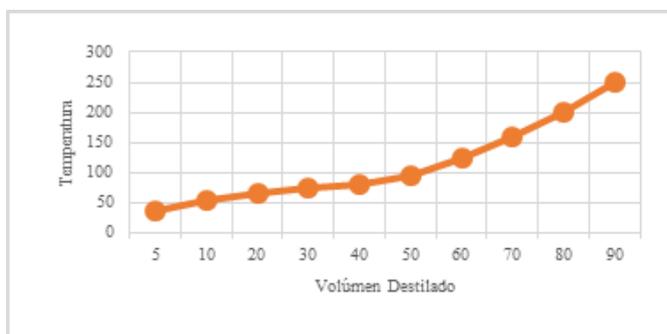


Figura 3

Curva general de destilación.

La curva de destilación expuesta en la Figura 3 se realizó de acuerdo a los resultados obtenidos de cada una de las fracciones destiladas en el equipo de destilación, a la vez los datos de las temperaturas a las cuáles se destilaron cada una de las fracciones de las muestras líquidas, obteniendo así la curva de destilación de las muestras procesadas y comparando con bibliografía la curva obtenida presentó similitud a los rangos establecidos para butanos y ligeros, nafta ligera, naftas pesadas, querosene y diesel.

4.3. Densidad

Según (2) la densidad, gravedad específica y la gravedad API nos ayudan a clasificar a los crudos a través de su peso. En la Tabla 1. nos revelan que los datos obtenidos de las muestras de la densidad a todas las pruebas junto a los resultados de gravedad específica y grados API de la muestra número 1 y muestra número 7 son hidrocarburos



mediano y pesado respectivamente, teniendo una concentración media y alta de hidrocarburos de bajo peso molecular y que reflejan ser aptos para la elaboración de combustibles de motor a diésel (3). Se observan los valores obtenidos de densidad entre 0.922 y 0.989, que según lo descrito por (4) que declara que la densidad de los rendimientos líquidos obtenidos de mezclas de PS con bagazo fueron de 0.937 y 0.951 correspondientemente, sin embargo, nuestros biocombustibles se encuentran dentro del rango del diesel entre 0.920 y 0.990 (5).

4.4. Viscosidad

En los valores expuestos en la **Tabla 1**. los resultados de la viscosidad de cada biocombustible, nos indica que la viscosidad obtenida es baja, estos resultados a la vez están dentro de los estándares internacionales de combustibles para transporte como el diésel ya que de acuerdo con (6), el rango esta entre 1,9 y 4,1 mm^2/s , al mismo tiempo, de que esta peculiaridad nos revela un incremento de las fracciones de parafinas.

4.5. Punto de inflamación

Los resultados expuestos en la **Tabla 1**. del punto inflamación de los biocombustibles, se localizan en un rango de 22 a 26°C siendo temperaturas cercanas a las de ambiente, esto de acuerdo (7), y establecido en la NFPA (National Fire Protection Association) son productos líquidos inflamables al poseer un punto de inflamación debajo de los 37,8 °C, además, al ser valores por debajo de los combustibles convencionales como el diesel que (8) indica que se encuentra aproximadamente de 53.9 °C, lo cual nos muestra que nuestros rendimientos poseen hidrocarburos livianos como la gasolina.

4.6. Poder calorífico

Mediante el análisis el poder calorífico, el combustible exhibe un poder calorífico de 44546,81 siendo un valor definitivamente alto si tomamos como referencia el valor del diésel: 43000 kJ/kg, el cual está dentro del rango para el combustible líquido de mayor poder calorífico (9), como se ha indicado previamente es preciso reiterar que la co-alimentación con plástico refuerza en el incremento del número de átomos de hidrógeno accediendo a optimizar el poder calorífico del biocombustible al estimular un engrandecimiento en la relación H/C, es así que (10) consigue un poder de calorífico en su producto líquido de 22529.59 $kJ\ kg^{-1}$ al solo realizar pirólisis de residuos de Palma Africana.

Basados en dicho valor, se puede deducir que el biocombustible tiene un gran potencial para la utilización de energía ya que mientras más alto es el poder calorífico se puede incrementar significativamente la velocidad de liberación de calor y en consecuencia mejorar la eficiencia térmica en sistemas de combustión (11).

4.7. Índice de cetano calculado (ICC)

La Tabla 1 nos refleja que el índice de cetano ICC para cada una de las muestras de hidrocarburo analizadas tienen valores medios de acuerdo a (6), nos muestra que el rango de índice de cetano calculado de combustibles esta entre 45,5 a 48, según (12) se debe a que las muestras tuvieron un etapa final de destilación por debajo de los 260°C, por otra parte (13) indica que el contenido de alcoholes y compuestos aromáticos tienden a un índice de cetano bajo, lo que es trascendental puesto que los productos obtenidos contienen cierto porcentaje de dichos compuestos en su estructura como reflejan los análisis del espectrofotómetro de infrarrojo y el análisis cromatográfico GC-MS, de tal manera (14) al obtener combustibles líquidos por pirólisis únicamente de plásticos obtiene un índice de cetano igual a 49.

4.8. Análisis FT-IR

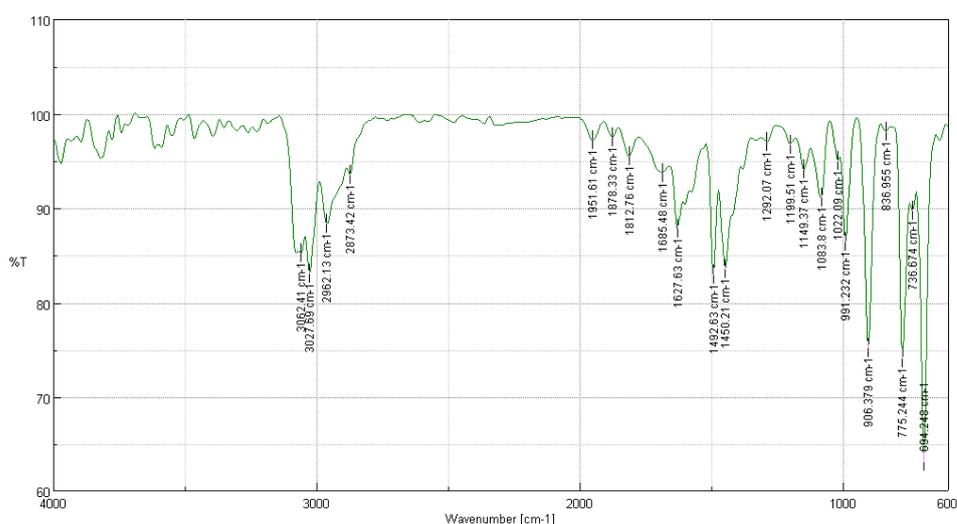


Figura 4

FT-IR del biocombustible C1.

Los biocombustibles analizados por FT-IR mostrados en la figura 4, Figura 5, figura 6, figura 7, Figura 8, Figura 9, presentan picos con número de onda similar evidenciando la presencia de grupos funcionales semejantes.

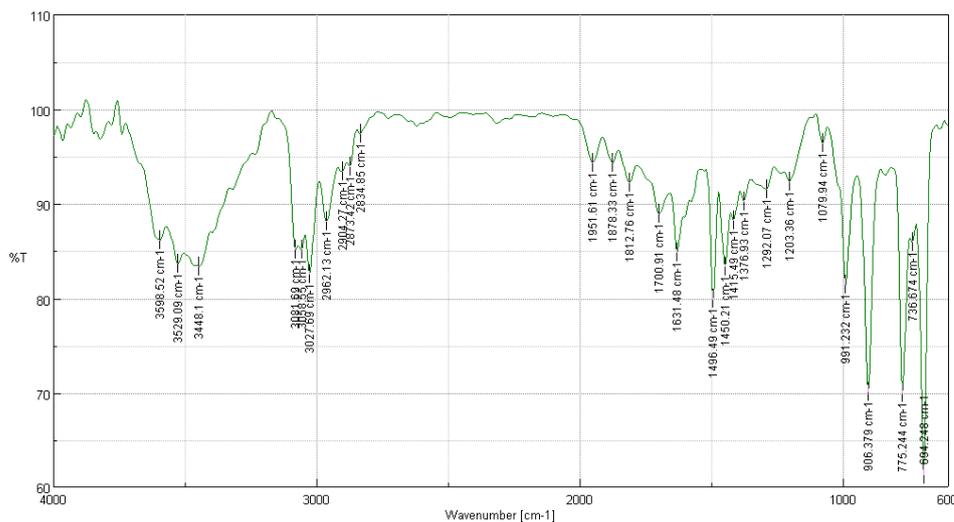


Figura 5

FT-IR del biocombustible C2.

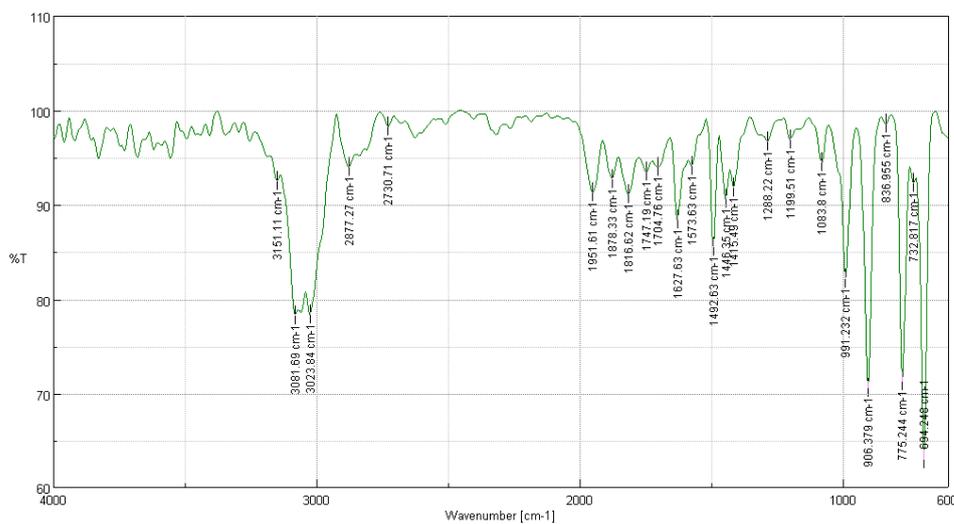


Figura 6

FT-IR del biocombustible C3.

Se realiza una comparación de los biocombustibles obtenidos conjuntamente con los datos del diésel comercial, se presentan los siguientes picos de $2950,5544\text{ cm}^{-1}$, $2919,699\text{ cm}^{-1}$ y $2854,1311\text{ cm}^{-1}$ con vibración de tensión C-H de alcanos, los picos de $1454,0641\text{ cm}^{-1}$, con vibración de tensión N-H/C-C de Alcanos/Aromáticos; $1376,9254\text{ cm}^{-1}$, $1153,2233\text{ cm}^{-1}$ con vibración de tensión C-H de alcanos y $1029,8014\text{ cm}^{-1}$ con vibración de tensión C-H(-CH₂X) Haluro de Alquino, los picos de $964,2335\text{ cm}^{-1}$ con vibración de tensión =C-H Amina primaria, secundaria, los picos de $806,0992\text{ cm}^{-1}$, $763,6729\text{ cm}^{-1}$ con vibración de tensión C-Cl Haluros de alquilo, con vibración de

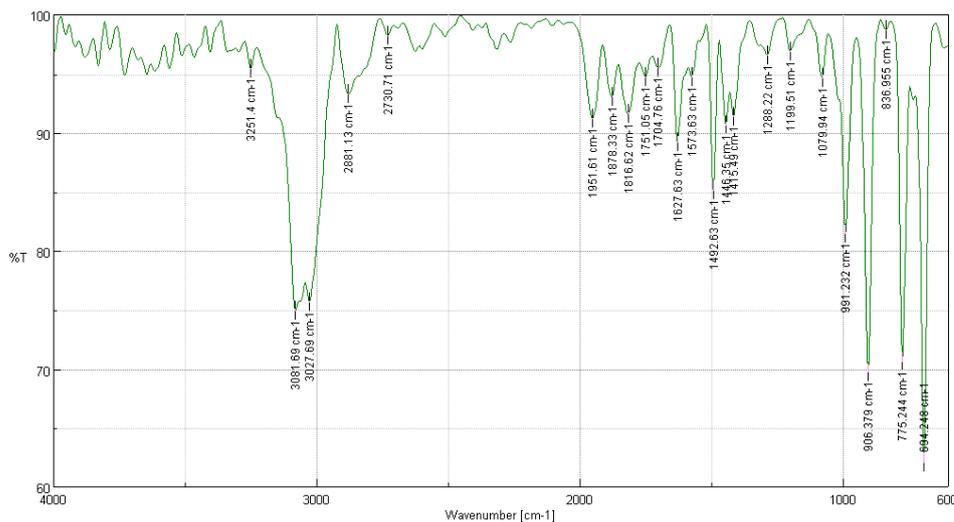


Figura 7

FT-IR del biocombustible C4.

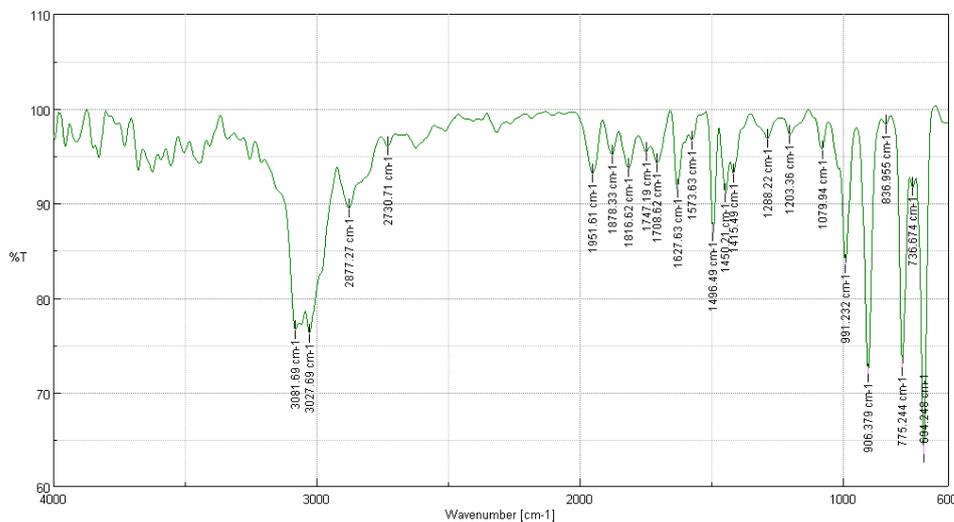


Figura 8

FT-IR del biocombustible C5.

tensión C-Cl Haluros de alquilo, $721,2466\text{cm}^{-1}$ y $694,2481\text{cm}^{-1}$ con una vibración de tensión =C-H de alqueno que solo se muestran en los biocombustibles (8).

El diésel comercial presenta únicamente grupos alcanos y compuestos aromáticos, a diferencia de los biocombustibles que poseen dichos compuestos del diesel comercial y a su vez presentan haluros de alquilo, amina primaria, amina secundaria, alquenos, alquinos, la explicación de tener estos compuestos extras se debe por la presencia de biomasa con característica lignocelulósica que se encuentra presente en la composición de las mezclas, y al ser un material orgánico compuesto por oxígeno y nitrógeno reflejan estos grupos funcionales.

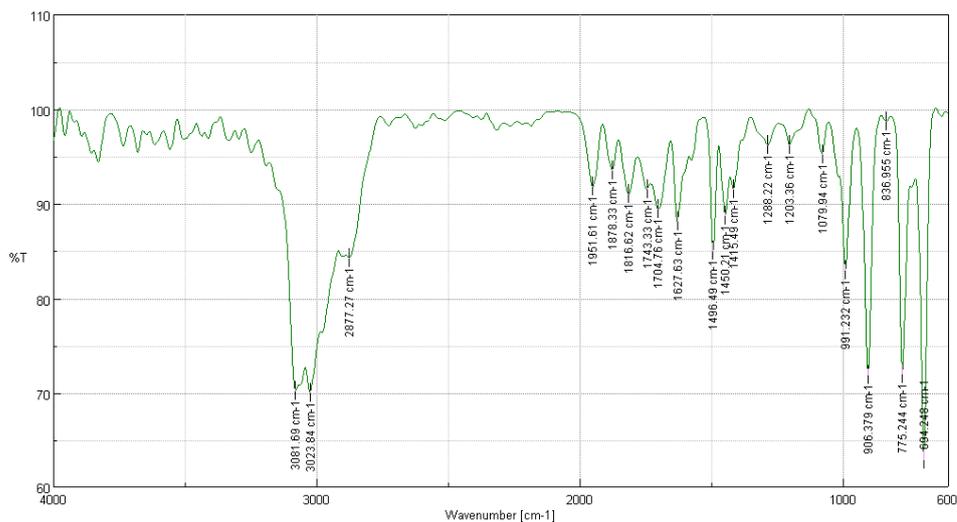


Figura 9

FT-IR del biocombustible C6.

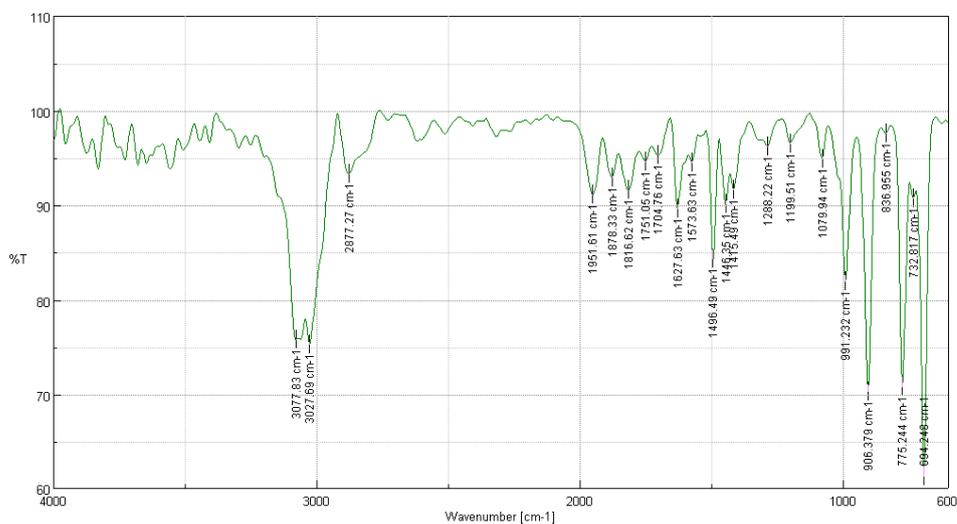


Figura 10

FT-IR del biocombustible C7.

Los resultados del análisis se pueden contrastar con los compuestos orgánicos visibles en el análisis cromatográfico GC-MS. (14) en su investigación cotejó aceite pirolítico con diésel comercial obteniendo picos alrededor de 725cm^{-1} que simbolizan la presencia de hidrocarburos alcanos y picos de 2850 cm^{-1} que de igual manera simbolizan mayor presencia de alcanos y alquinos, los dos picos se hallan presentes en los diferentes combustibles, a la vez el aceite pirolítico tuvo la aparición de otros grupos funcionales como son los aromáticos, alquenos y compuestos oxigenados.

De acuerdo con (15), en su experimentación al comparar diésel con biodiésel se obtuvieron grupos funcionales particulares del biodiésel que no estuvieron presentes



en el diésel, como los ésteres metílicos en los picos de 1710 cm^{-1} , a la vez, también se encontraron similitudes en los grupos funcionales de los picos de 3000 cm^{-1} que corresponden a los alcanos como se plantea en la experimentación actual.

(14) Al comparar aceite pirolítico con diesel comercial halló picos similares en ambos combustibles alrededor de 725 cm^{-1} correspondientes a alcanos y alquinos y picos entre $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a los mismos grupos funcionales, no obstante el aceite pirolítico también tuvo la presencia de grupos funcionales aromáticos, alquenos y compuestos oxigenados que de igual forma se observan en nuestros bicomcombustibles.

4.9. Cromatografía GC-MS

Tabla 3

Hidrocarburos presentes en muestra 4.

Hidrocarburos (%)	
$C_4 - C_{12}$	41,27
$C_{10} - C_{17}$	36,51
$C_{12} - C_{23}$	17,46
$C_{23} - C_{40}$	3,17

Tabla 4

Hidrocarburos presentes en muestra 7.

Hidrocarburos (%)	
$C_4 - C_{12}$	49,019
$C_{10} - C_{17}$	29,41
$C_{12} - C_{23}$	13,72
$C_{23} - C_{40}$	5,88

Con los resultados de la Tabla 3 y Tabla 4, se evidenció que las dos muestras de hidrocarburos poseen una mayor cantidad de número de carbonos C_4 a C_{12} y en base a (16) pertenecen a las gasolinas. Ambos combustibles tienen una baja cantidad de hidrocarburos pesados tal como (10) comunicó en su investigación al realizar análisis FT-IR de aceite de pirólisis alcanzando mayor apariencia de hidrocarburos como el diésel y la gasolina entre el 35 y el 48% correspondientemente con un contenido medio.



5. Conclusiones

La temperatura óptima de operación del proceso de pirólisis es a 400°C; considerando selectividad en la formación y distribución de los hidrocarburos totales, y se favorece la producción de compuestos más ligeros.

El rendimiento obtenido de las diferentes mezclas de biomasa y residuos plásticos analizadas superan los valores del 50% para la obtención de compuestos líquidos, pero la mezcla que favorece a la obtención del 67,13% de productos líquidos (biocombustibles) está formada de 25% biomasa y 75% poliestireno

Al evaluar la comparación entre las propiedades físico-químicas del combustible obtenido y las propiedades del diésel comercial y la gasolina, se verificó que el aceite obtenido guarda mayor relación con las propiedades atribuidas a la gasolina. Sin embargo, si se toma en cuenta el poder calorífico, propiedad principal de todo combustible, se verificó que se encuentra en el rango de los valores asignados para los combustibles antes mencionados, lo cual convierte al aceite en una fuente potencial de energía alterna.

En base al análisis cualitativo cromatografía GC-MS del combustible se precisó que este es una mezcla compleja de hidrocarburos: naftas, querosene y gas oíl que van desde el $C_4 - C_{12}$. Es importante mencionar que dentro de su constitución existe una mayor presencia de compuestos en el rango de $>C_{12} - C_{20}$, fracción equiparable a la composición de combustibles diésel.

Conflicto de intereses

No existe conflicto de intereses ni problemas al publicar los datos obtenidos en el presente estudio

References

- [1] Falconí-Castillo E, Garófalo J, Llangarí BP, Espinoza M. INIAP. [Online]. 2010. Acceso 29 de Marzo de 2022. Disponible en: <https://repositorio.iniap.gob.ec/bitstream/41000/24204/iniapscbd390.PDF>
- [2] Orejuela Parra PA. tangara. [Online]. 2010. Acceso 29 de Marzo de 2022. Disponible en: <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2010/134067.pdf>.
- [3] Heras Naranjo CY, Lojano Criollo DJ. Dspace.ups. [Online].; 2020. Acceso 29] de Marzo de 2022. Disponible en: <http://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/18776>.



- [4] Zhiwei W, Kiran Raj GB, Tingzhou L, Ashwani G. Co-pirólisis de residuos plásticos y biomasa sólida para la producción sinérgica de biocombustibles y productos químicos. Elsevier. 2021;84(100899).
- [5] García Oropesa A, Panadés fernández CO. Parámetros para determinar las normas de almacenamiento y consumo del combustible diesel. Dialnet. 2009;12(1).
- [6] Refinadora Costarricense de Petróleo SA, Gonzalo A. Recope. [Online]. 2011. Acceso 29 de Marzo de 2022. Disponible en: https://www.recope.go.cr/wp-content/uploads/2013/07/Manual_Productos.pdf.
- [7] Tejada Tovar C, Tejada Benítez L, Villabona Ortiz Á, Monroy Rodríguez L. scielo. [Online]. 2012. Acceso 29 de Marzo de 2022. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/luaz/n36/n36a02.pdf>.
- [8] Castillo Hernández P, Mendoza Domínguez A, Mata Caballero P. Análisis de las propiedades fisicoquímicas de gasolina y diesel. Ingeniería Investigación y Tecnología. 2012;13(3).
- [9] Moro Vallina M. Tecnología Industrial. [Online]. 2016. Acceso 29 de Marzo de 2022. Disponible en: <https://books.google.com.ec/books?id=3xfuCwAAQBAJ&pg=PA43&dq=grados%20api&hl=es#v=onepage&q=grados%20api&f=false>.
- [10] Artega J, Arenas E, López D, Sánchez C, Zapata Z. scielo. [Online]; 2012. Acceso 29 de Marzo de 2022. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/bsaa/v10n2/v10n2a17.pdf>.
- [11] Verma A, Raghuvansi A, Quraishi M, Tirkey J, Verma C. Engine fuel production from waste plastic pyrolysis (WPO) and performance. Journal of Materials and Environmental Sciences. 2018; 9(6).
- [12] Normalización IEd. Normalización.gob. [Online]. 2013. Acceso 29 de Marzo de 2022. Disponible en: <https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/1406.pdf>.
- [13] Aguilar R, Gabriel M, Sánchez R. burjcdigital.urjc. [Online]. 2011. Acceso 29 de Marzo de 2022. Disponible en: https://burjcdigital.urjc.es/bitstream/handle/10115/11711/10-11_Aguilar%2cS%2c%a1nchez_Rocio.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- [14] Singh R, Ruj B, Sadhukhan A, Gupta P, Tigga V. Waste plastic to pyrolytic oil and its utilization in CI engine: Performance analysis and combustion characteristics. Elsevier. 2020; 262(116539).
- [15] Lafont J, Páez M, Torres Y. Análisis Químico de Mezclas Biodiesel de Aceite de Cocina Usado y Diesel por Espectroscopia Infrarroja. conicyt. 2011;22(4).
- [16] Samya M. Dspace.esPOCH. [Online]. 2019. Acceso 29 de Marzo de 2022. Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/bitstream/123456789/13804/1/96T00569.pdf>.