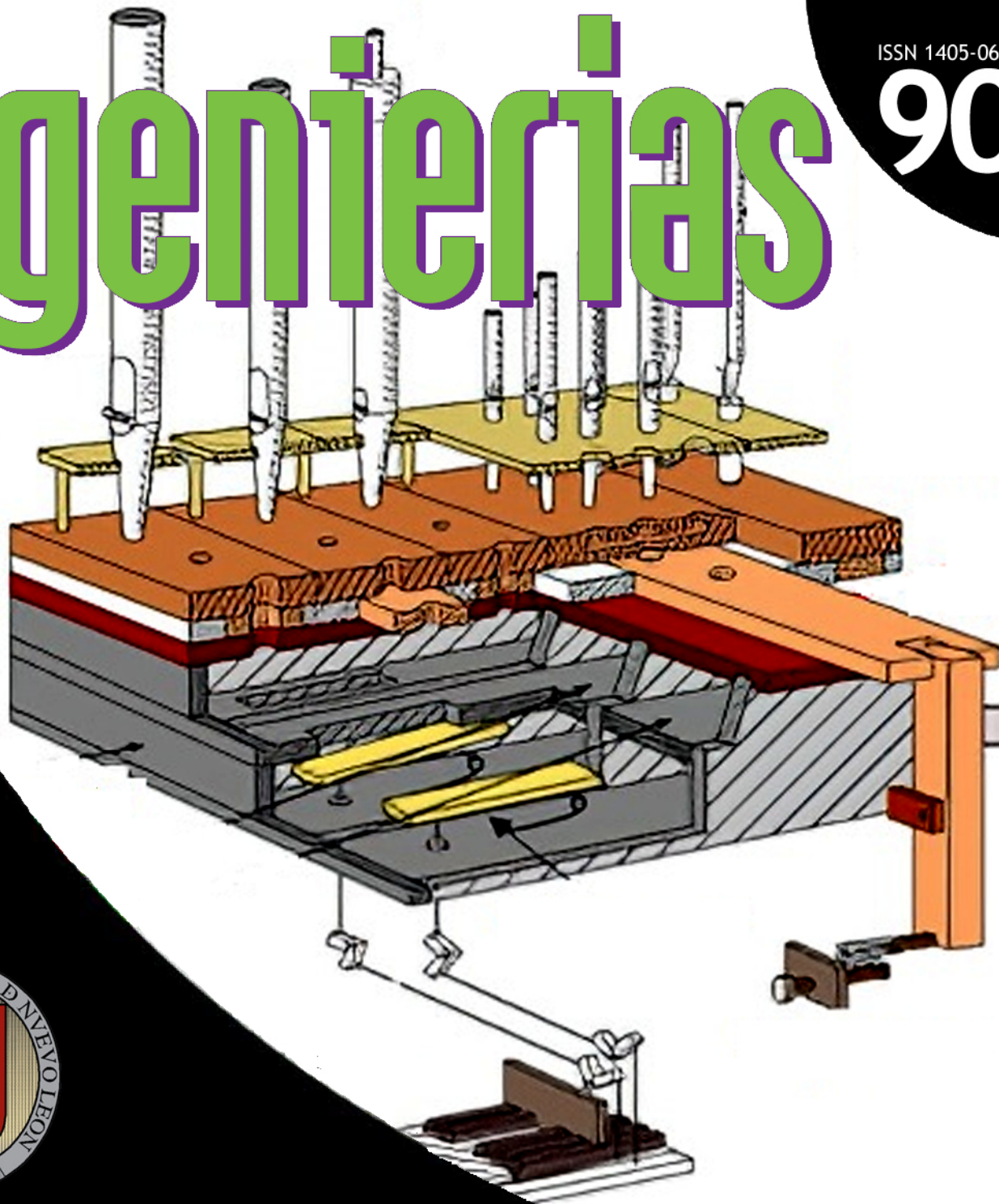


Ingenierías

ISSN 1405-0676

90



- 3 Ingenierías de aditivos en celdas solares tipo Perovskita**
Ana Itzel Santiago Mustafat, Arián Espinosa Roa,
Edgar González Juárez, Eduardo M. Sánchez Cervantes

- 13 Synthesis of hydrophobic fluorinated coating by further addition of isocyanate and amine groups to urethane bond**
Pedro Edmundo Martín-Vázquez, Virgilio Ángel González-González,
Marco Antonio Garza-Navarro, Alejandro Torres-Castro

- 27 Acústica de los órganos tubulares y tendencias futuras en la investigación**
Judit Angster, Péter Rucz, András Miklós

- 41 Clasificador de objetos MATLAB® con redes neuronales de aprendizaje profundo**
Allison Guzmán Lembo, Carlos Daniel Mayorga Alvarado,
Jimena Fernanda Dávila Vázquez, Jonathan Martínez Reyna,
Angel Rodriguez-Liñan, Luis M. Torres-Treviño

- 55 Desarrollo e implementación de un sistema de inferencia difuso en un juego serio que ayude a fortalecer el razonamiento lógico-matemático**
Alicia Y. López Sánchez, Aída Lucina González Lara,
Cesar Guerra Torres

- 72 Colaboradores**

- 74 Información para colaboradores**

- 75 Código de ética**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIME

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



Ingenierías

Ingenierías, Volumen 24, N° 90, enero-junio 2021. Es una publicación semestral, editada por la Universidad Autónoma de Nuevo León, a través de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Domicilio de la Publicación: Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Pedro de Alba S/N, Edificio 7, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450. Teléfono: +52 (81) 83294020 Ext. 5854, Fax +52 81 83320904. Editor responsable: Dr. Juan Antonio Aguilar Garib. Reserva de derechos al uso exclusivo No. 04-2011-101411064600-102, ISSN: 1405-0676. Número de certificado de licitud de título y contenido: 15,525, otorgado por la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación. Registro de marca ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial: En trámite. Impresa por: Desarrollo Litográfico S.A. de C.V., M. del Llano 924 Ote., Centro, Monterrey, Nuevo León, México, C.P. 64000. Fecha de terminación de impresión: 15 de enero de 2021. Tiraje: 800 ejemplares. Distribuido por: Universidad Autónoma de Nuevo León, a través de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Pedro de Alba S/N, Edificio 7, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Prohibida su reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización del Editor.

Impreso en México
Todos los derechos reservados
© Copyright 2021
revistaingenierias@uanl.mx

DIRECTORIO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Mtro. Rogelio G. Garza Rivera
Rector

Dr. Santos Guzmán López
Secretario General

Mtra. Emilia Edith Vásquez Farías
Secretario Académico

Dr. Celso José Garza Acuña
Secretario de Extensión y Cultura

Lic. Antonio Ramos Revillas
Director de Editorial Universitaria

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Dr. Arnulfo Treviño Cubero
Director

Dr. Juan Antonio Aguilar Garib
Editor responsable

M.C. Cyntia Ocañas Galván
Dr. Jesús G. Puente Córdova
Redacción

Gregoria Torres Garay
Tipografía y formación

M.A. José Luis Martínez Mendoza
Diseño

Ing. Cosme D. Cavazos Martínez
Webmaster

René de la Fuente Franco
Impresor

CONSEJO EDITORIAL INTERNACIONAL

Dr. Mauricio Cabrera Ríos, Puerto Rico. UPRM / Dra. Ruth Kiminami, Brasil. UFSC, San Pablo / Dr. Juan Jorge Martínez Vega, Francia. Universidad de Toulouse III / Dr. Zarel Valdez Nava, Francia. UPS-INPT-LAPLACE-CNRS.

CONSEJO EDITORIAL MÉXICO

Dr. Benjamín Limón Rodríguez, FIC-UANL / Dr. José Rubén Morones Ibarra, FCFM-UANL / Dr. Ubaldo Ortiz Méndez, FIME-UANL / Dr. Félix Sánchez De Jesús, ICBI-UAEH / Dr. Ernesto Vázquez Martínez, FIME-UANL.

COMITÉ TÉCNICO

Dr. Efraín Alcorta García, FIME-UANL / Dr. Rafael Colás Ortiz, FIME-UANL / Dr. Jesús De León Morales, FIME-UANL / Dr. Virgilio Ángel González González, FIME-UANL / Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar, FIME-UANL / Dra. Oxana Vasilevna Karissova, FCFM-UANL / Dr. Francisco Eugenio López Guerrero, FIME-UANL / Dr. Martín Edgar Reyes Melo, FIME-UANL / Dr. Roger Z. Ríos Mercado, FIME-UANL / Dr. Juan Ángel Rodríguez Liñán, FIME-UANL.

Ingenierías de aditivos en celdas solares tipo perovskita

Ana Itzel Santiago Mustafat^A, Arián Espinosa Roa^B, Edgar González Juárez^A, Eduardo M. Sánchez Cervantes^{A*}

^AUniversidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas

^BCentro de Investigación en Química Aplicada, CIQA

*eduardo.sanchezcv@uanl.edu.mx

RESUMEN

Las celdas solares de perovskita (CSP) han cambiado el paradigma de investigación en el área de la energía fotovoltaica debido a la combinación de altas eficiencias junto con un menor costo y facilidad de fabricación. Las CSP se pueden fabricar mediante metodologías basadas en soluciones de compuestos precursores para el depósito de las películas de estructura tipo perovskita. Entre esos compuestos se encuentran los haluros de plomo inorgánicos (PbI_2 , PbCl_2 , PbBr_2) en combinación con compuesto orgánico metilamonio (MA) que se reporta que han alcanzado hasta un 25 % de eficiencia. A pesar de ello, estos materiales presentan desventajas como la sensibilidad de la película de perovskita a la humedad del ambiente, lo que resulta un tiempo de vida de los dispositivos corto. Una alternativa para estabilizar la celda es la aplicación de aditivos, los cuales son líquidos iónicos formados por un catión y un anión con un carácter altamente hidrófobo, basados en fosfonio (tetraburoborato de tetrabutil fosfonio (B_4PBF_4)). El aditivo mejora significativamente la morfología de las películas, obteniendo mejoras prometedoras en la estabilidad de los dispositivos.

PALABRAS CLAVE

Celdas solares, perovskitas, líquidos iónicos, capas delgadas, estabilidad.

ABSTRACT

Perovskite (CSP) solar cells have changed the research paradigm in the area of photovoltaics, due to the combination of high efficiencies along with lower cost and ease of manufacture. CSP can be manufactured using methodologies based on solutions of precursor compounds for the deposition of perovskite films. Among these compounds are the inorganic lead halides (PbI_2 , PbCl_2 , PbBr_2) in combination with organic methylammonium (MA), with reported efficiency values up to 25%. Despite their high efficiencies, these materials have disadvantages, such as the sensitivity of the perovskite film to ambient humidity, resulting in a short device life time. An alternative to reduce stability problems is the application of additives that increase the stability of the cell. Said additives are ionic liquids formed by a cation and an anion with a highly hydrophobic character, based on phosphonium (tetrabutyl phosphonium tetraburoborate (B_4PBF_4)). The additive significantly improves the morphology of the films, obtaining promising improvements in the stability of the devices.

KEYWORDS

Solar cells, perovskites, ionic liquids, thin films, stability.

INTRODUCCIÓN

La energía solar es una fuente de energía limpia que puede ayudar a satisfacer la creciente demanda mundial de energía, así como disminuir los efectos de emisión de carbono. Entre los dispositivos que proveen este tipo de energía se encuentran las celdas solares de perovskita (CSP). En los últimos años ha crecido su relevancia debido a las altas eficiencias de conversión (PSC) reportadas a más del 25 %, ¹ sumando a su alto nivel de absorción y un menor costo de fabricación. Componentes diversos en la solución precursora de la perovskita de haluro organometálico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ (M= Pb o Sn, X= Cl, Br o I), afectan fuertemente la calidad de la película cristalina de la perovskita, formando una variedad de defectos. Las perovskitas de haluro organometálico, se reportaron por primera vez en 1970 con una fórmula general ABX_3 , donde A^+ es un catión orgánico como metilamonio (CH_3NH_3^+ y MA^+), cesio (Cs^+), rubidio (Rb^+), formamidinio ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2$ y FA^+); B= plomo (Pb_2^+) o estaño (Sn_2^+) y X- = cloro (Cl^-), bromo (Br^-) o yodo (I^-).² En 1995 Mitzi *et al.*, desarrolló a profundidad el procesamiento de cristales de perovskita orgánicos e inorgánicos en capas y sus propiedades ópticas.³ Las celdas solares de perovskita basadas en haluro organometálico, como capa absorbente de luz, se han considerado prometedoras en la tecnología fotovoltaica. El material clave que ha presentado estas eficiencias es el haluro organometálico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ (M= Pb o Sn, X= Cl, Br o I). Componentes diversos en la solución precursora de la perovskita de haluro organometálico afectan fuertemente la calidad de la película cristalina de la perovskita, formando una variedad de defectos. Actualmente, los aditivos se utilizan ampliamente, generando mejoras significativas en las CSP. Son *et al.* en 2018, demostraron que el yoduro de potasio (KI) en perovskita de haluro, puede eliminar la histéresis de los dispositivos alcanzando eficiencias alrededor del 17 %. ⁴ Ésta y otras investigaciones como Zhang *et al.* en 2019 sugieren que el yoduro de potasio (KI) y el triyoduro de potasio (KI_3) son un ejemplo de aditivos inorgánicos útiles. Que modifican la morfología de la superficie de la película de perovskita, mejorando la estabilidad del dispositivo con un 21 % de PCE. ^{5, 6} Los líquidos iónicos (LI) también han sido utilizados como disolventes y/o aditivos en soluciones precursoras de perovskita, así como modificadores de interfaz. Debido a la naturaleza de los LI, los precursores (PbI_2 y MAI), se disuelven homogéneamente en la solución, cuando se usan como solvente o aditivo promueven la formación uniforme de la película. ^{7, 8} Los LI son ampliamente utilizados para estabilizar los dispositivos contra la humedad. En una publicación de Du *et al.* 2018, donde utilizan 1-butil-3-metilimidazolio (BMIBr) como aditivo en la solución precursora de la perovskita (MAPbI_3), las películas dopadas mostraron tolerar mayormente la estabilidad térmica (85 °C por 50 minutos), en contraste de las películas no dopadas (85°C por 20 minutos), este enfoque puede ayudar a desarrollar dispositivos fotovoltaicos a largo plazo. ⁹ La naturaleza hidrófoba de los LI también han sido altamente efectiva para mejorar la estabilidad de las CSP, estos están siendo explorados recientemente. ⁹ La mayoría de las investigaciones de los LI se centran en los basados en nitrógeno (amonio, imidazolio, piridinio), mientras que los LI basados en fósforo han recibido menos atención, a pesar de las propiedades comparables a sus contrapartes a base de nitrógeno. Los fosfonios son compuestos orgánicos ampliamente reconocidos como hidrófobos y estables contra la radiación solar. ¹⁰

Varios haluros de fenilfosfonio han sido utilizados ¹¹ como aditivos, tales como el yoduro de tetrafenilfosfonio (TPPI), cloruro de tetrafenilfosfonio (TPPCL) y bromuro de tetrafenilfosfonio (TPPBr) en la que reportaron que el TPPI y TPPCL son eficientes en mejorar la cristalinidad y coberturas de las películas de perovskita (figura 2), esto se debe a que los aniones I⁻ y Cl⁻ pueden quelatarse con los cationes del Pb₂⁺ y mejorar la formación de la película. Como resultado obtuvieron una eficiencia mejorada que va de un 10 % para la celda solar de referencia sin aditivos a un 13 % con aditivo interfacial. ¹² Por otro lado, Wu et al. reporta que utilizaron el aditivo 1-hexafluorofosfato de etil-3-metilimidazolio ([EMIM]PF₆) entre la capa ETL y la capa activa. Como resultado obtuvieron una mejora de transporte de electrones, reflejada en su alta eficiencia de conversión de energía del 19.5 %.¹³

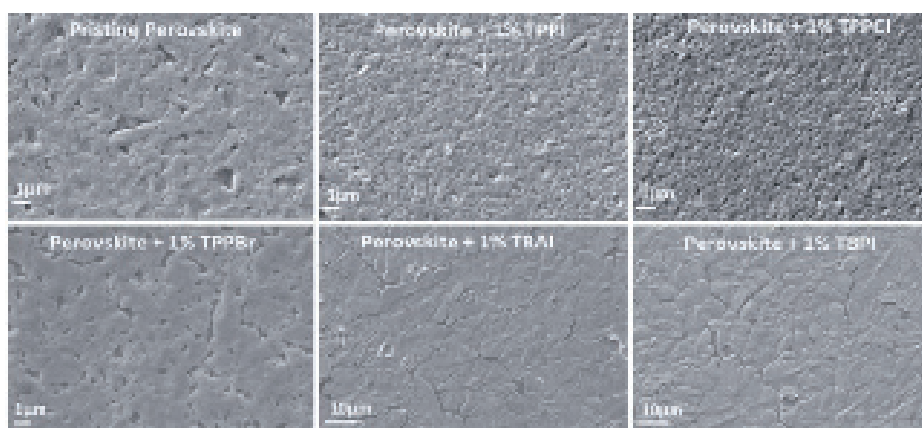


Fig. 1. Micrografías SEM de películas TPPCL, TBPI, TPPI, TPPBr y TBAI (tomada de Phosphonium Halides as Both Processing Additives and Interfacial Modifiers for High Performance Planar- Heterojunction Perovskite Solar Cells, Small, Sun, 2015).¹²

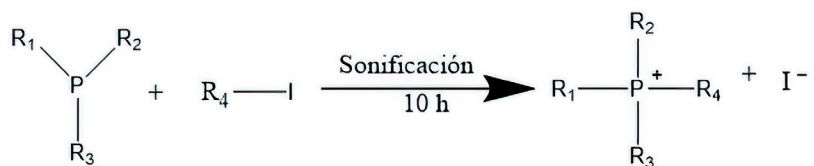
En el laboratorio de Materiales para el Almacenamiento y Conversión de Energía de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), se está llevando a cabo un estudio de la síntesis de un nuevo líquido iónico (LI) para incorporarlo en los precursores (PbI₂ y MAI) de perovskitas híbridas, para un estudio más amplio el aditivo se incorporó en diversos intervalos (0 %, 0.25 %, 0.75 % y 1.5 %) para mejorar su estabilidad. En el presente reporte se describen los métodos experimentales iniciales de la síntesis de un nuevo líquido iónico tetraburoborato de tetrabutil fosfonio (B₄PBF₄) y sus resultados obtenidos para la integración del LI dentro de la CSP. Integrando el aditivo B₄PBF₄ en la película activa perovskita en la solución precursora.

EXPERIMENTAL

Síntesis de yoduro de tetrabutil fosfonio (B4PI)

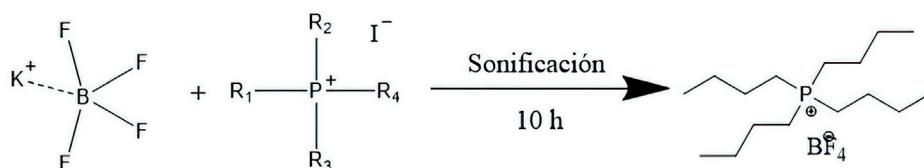
La síntesis se llevó a cabo dentro de la caja de guantes debido a que el tributilfosfonio es muy reactivo. Se comenzó pesando en una botella ámbar 2.667 g de yoduro de butilo y 3.018 g de tributilfosfonio en una relación estequiométrica de 1:1. La mezcla se zonificó durante 6 horas, fuera de la cámara seca. Pasado dicho tiempo se obtuvo un sólido blanco, el cual se le dieron un periodo de

10 lavados con éter de petróleo por 10 minutos cada lavado en vortex para su purificación.



Síntesis del líquido iónico utilizando agua como disolvente

Se comenzó pesando en un frasco ámbar 485 mg de KBF₄ se disolvió en agua y posterior se añadió 500 mg de B₄PI en, en una relación de 1:2 se disolvieron en 10 mL de agua. La reacción se precipitó por medio de sonificación durante 10 horas. El precipitado formado se filtró y se lavó con agua para descartar algún residuo de KI. El precipitado final se pasó al horno por unos minutos para evaporar el agua.



Incorporación de B₄PBF₄ sintetizado en la película MAPbI₃

Por el método de dos pasos se preparo una solución de PbI₂ y MAI en proporción molar 1:1, con una concentración 1.25 M. Se disolvió primero el yoduro de plomo en una mezcla 4:1 en volumen de DMF y DMSO, la solución se agitó durante dos horas a 60° C antes de agregar la cantidad correspondiente de MAI y B₄PBF₄ a cada una de las soluciones, resumidas en la tabla I. Las películas se depositaron mediante *spin coating* 5000 rpm a 30 s utilizando clorobenceno como antisolvente a los seis segundos de iniciado el spin coating. Seguido de un tratamiento térmico durante 10 minutos a 100 °C.

Tabla I. Diferentes composiciones utilizadas en las síntesis de soluciones derivadas de MAPbI₃-B₄PBF₄.

Solución	PbI ₂ (mg)	CH ₃ NH ₃ I (mg)	B ₄ PBF ₄
MAPbI ₃	289 mg	100 mg	0 %
MA99.75(B ₄ PBF ₄)0.25PbI ₃	289 mg	99.75	0.25 %
MA99.25(B ₄ PBF ₄)0.75PbI ₃	289 mg	99.25	0.75 %
MA98.5 (B ₄ PBF ₄)1.5PbI ₃	289 mg	98.5	1.5 %

RESULTADOS

Para determinar la obtención del LI-B₄PBF₄, se utilizó como técnica espectroscopia infrarroja (FTIR) y Resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H, ³¹P, ¹¹B. En la figura 2a, donde se compararon los espectros de las bandas significativas de los compuestos de los materiales de partida, reflejados en el espectro azul de B₄PBF₄. En la figura 2b), se muestra el análisis de espectroscopia UV-Vis de las películas con la incorporación de B₄PBF₄, donde muestran los

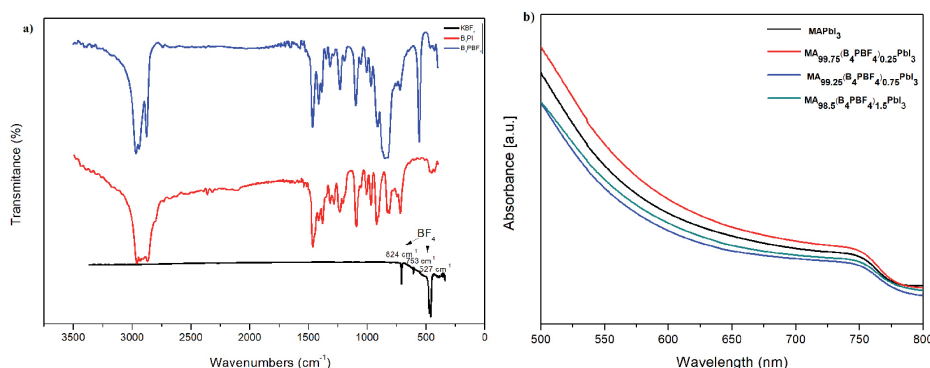


Fig 2. a) Espectros de $\text{LI-B}_4\text{PBF}_4$. Espectro azul B_4PBF_4 , espectro rojo B_4PI y espectro negro BF_4^- ; b) Espectros UV-Vis de película B_4PBF_4 diversos intervalos (0 %, 0.25 %, 0.75 % y 1.5 %).

espectros de absorción en 750 nm. Las películas con B_4PBF_4 muestran un ligero desplazamiento en comparación del espectro de la película sin aditivo, según estudios previos de diversos autores como Zhang *et al.*, Liao *et al.* Este ligero desplazamiento indica la presencia de una estructura 2D-3D en la película.¹⁴⁻¹⁶ Esto se confirma más adelante con el análisis de la técnica de difracción de rayos X (XRD). En la figura 3a, muestra el análisis de ^1H RMN del precursor B_4PI y el líquido iónico B_4PBF_4 los resultados son muy similares debido a la similitud de sus grupos funcionales, sin embargo, algunas diferencias permiten establecer la obtención de B_4PBF_4 . El espectro B_4PI muestra espectros característicos de los protones asociados con las cadenas de alquilo $\delta = 0.96$ a 2.54 ppm. En cambio, el espectro rojo cuando se incorpora el anión BF_4^- , presenta desplazamientos en cada señal. El espectro ^{31}P RMN, del precursor B_4PI muestra una sola señal en $\delta = 32.7$ ppm, este indica una transformación trifenílfosfina. Lo mismo sucede con el líquido iónico B_4PBF_4 , a pesar de ello presenta un desplazamiento de $\delta = 32.7$ a $\delta = 33.1$ ppm. Esto se puede atribuir a la presencia del anión BF_4^- . Mediante ^{11}B RMN del líquido iónico B_4PBF_4 , se pudo comprobar la presencia de boro con hibridación sp^3 presente en BF_4^- con una geometría tetraédrica, esto comparado con lo reportado en la literatura que reportan un desplazamiento químico en el rango de $\delta -1.0$ ppm.¹⁷

Los resultados más notables que se han obtenido por el momento en esta investigación, son la obtención de nuevas películas de perovskitas híbridas con B_4PBF_4 , se han observado resultados prometedores de estabilidad frente a la humedad. El proceso de ingeniería de aditivo mejoró significativamente la calidad de las películas, el análisis por microscopía óptica (figura 4) muestra la superficie de las películas delgadas. Se puede examinar la formación de diferentes morfologías para los compuestos de películas sintetizadas (MAPbI_3 , $\text{MA}_{99.75}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.25}\text{PbI}_3$, $\text{MA}_{99.25}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.75}\text{PbI}_3$ y $\text{MA}_{98.5}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{1.5}\text{PbI}_3$). Las películas con aditivo 0.25 % y 0.75 % mostraron una mayor uniformidad en la morfología de las películas (figura 4b y 4c), esto podría ayudar al transporte de carga y una menor recombinación. Esto se confirma con estudios previos del grupo de trabajo de Sánchez *et al.*, donde utilizan el yoduro de tetrabutil fosfonio (B_4PI) obteniendo eficiencias del 15 %.¹⁶ Por lo que en este trabajo se propone como catión orgánico en conjunto con el anión hidrófobo tetrafluoroborato (BF_4^-) para la formación de un nuevo LI, como una alternativa para resolver los

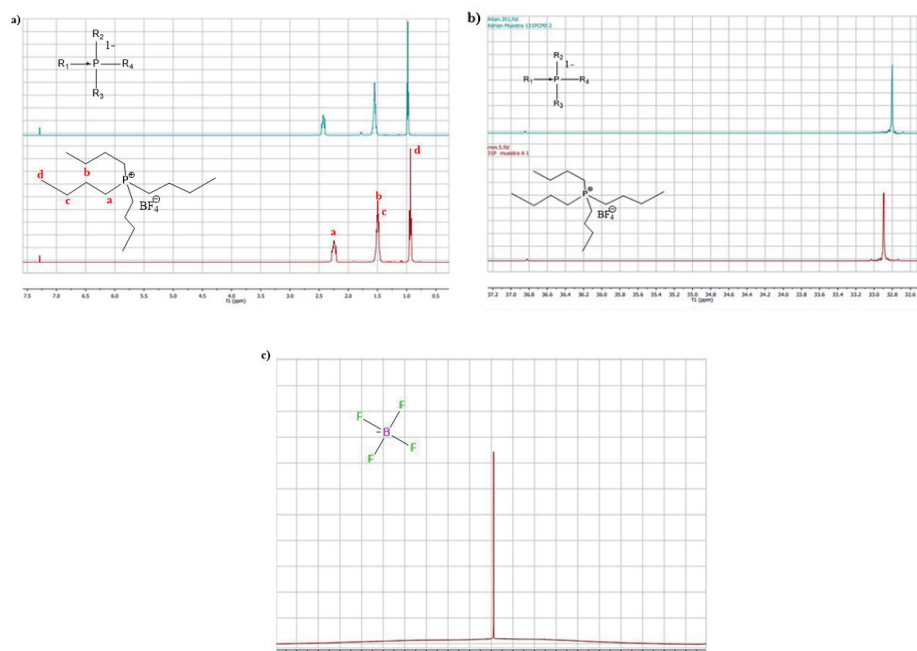


Fig. 3. a) RMN ^1H espectro verde B_4PI , espectro rojo B_4PBF_4 , b) RMN ^{31}P espectro verde B_4PI , espectro rojo B_4PBF_4 y c) RMN ^{11}B de B_4PBF_4 .

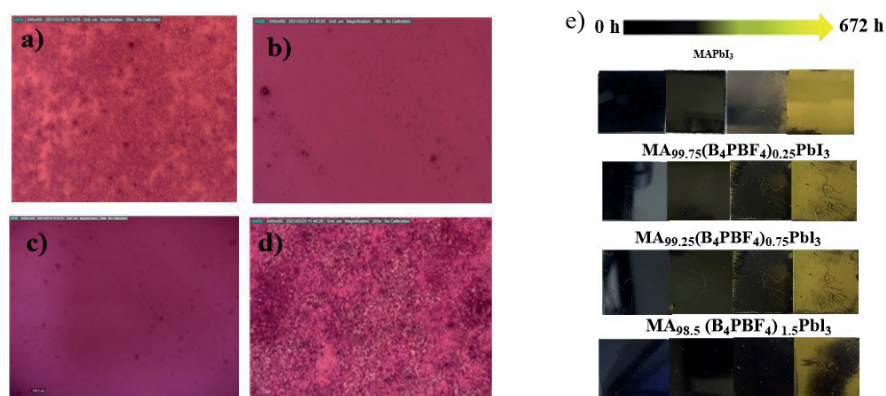


Fig. 4. Micrografías (magnificación: 300X) de las películas de MAPbI_3 , B_4PBF_4 depositadas a partir de las soluciones precursoras procesadas en diferentes intervalos, a) MAPbI_3 , b) $\text{MA}_{99.75}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.25}\text{PbI}_3$, c) $\text{MA}_{99.25}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.75}\text{PbI}_3$ y d) $\text{MA}_{98.5}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{1.5}\text{PbI}_3$; e) monitoreo de la degradación de las películas MAPbI_3 , B_4PBF_4 , expuestas a una humedad relativa (HR) controlada (35 %-40 %).

problemas asociados a la estabilidad de las perovskitas a base de MAPbI_3 . Los LI hidrofóbicos a base de fosfonio muestran buenas propiedades para su aplicación en CSP, como es su estabilidad térmica, baja presión de vapor, amplio ensamblaje con anión-cation orgánicos e inorgánicos para la formación de LIs posibles.^{18, 19} los cationes de fosfonio pueden interactuar con el plano cristalográfico de la perovskita terminando en la esquina que comporte octaedros de haluro metálico y forman estructura orgánico-inorgánico en capas.^{11, 20, 21} En la figura 4e, se documentó la degradación de las películas expuestas a una humedad relativa (HR)

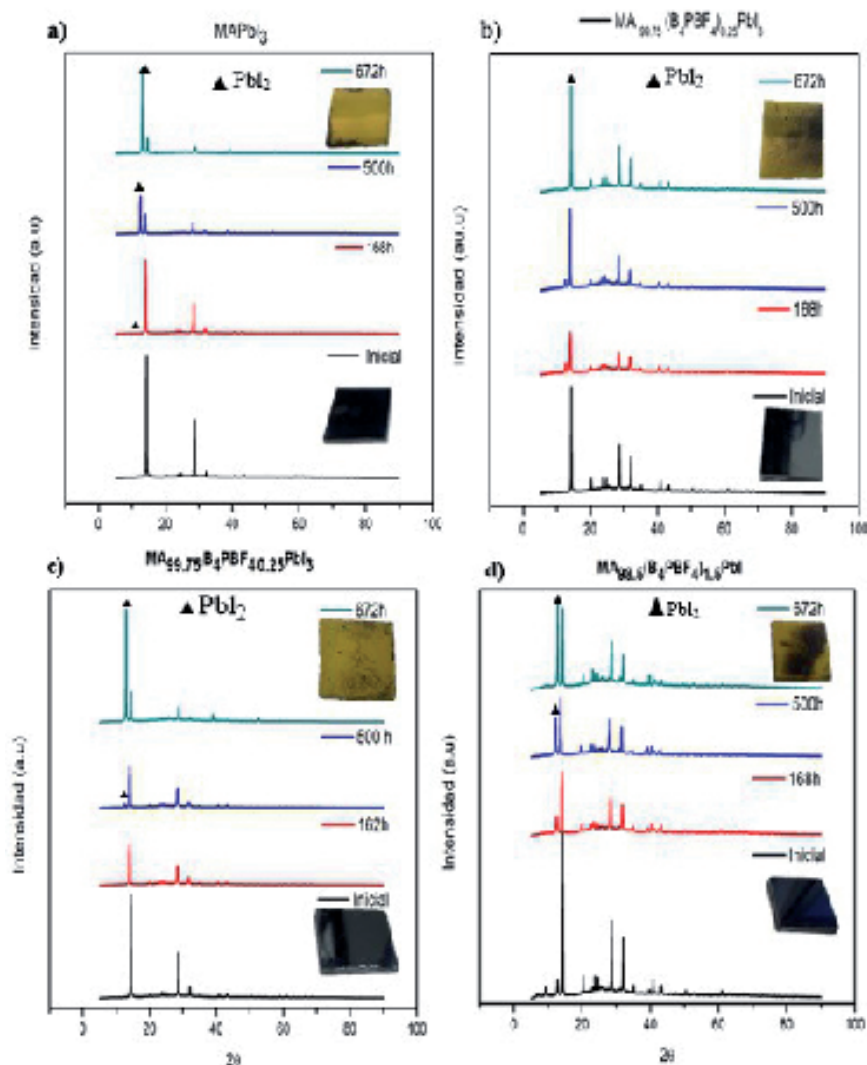


Fig. 5. Resultados de las muestras de estabilidad mediante XRD, para las películas sintetizadas MAPbI_3 , B_4PBF_4 ; a) MAPbI_3 , b) $\text{MA}_{99.75}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.25}\text{PbI}_3$, c) $\text{MA}_{99.25}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{0.75}\text{PbI}_3$ y d) $\text{MA}_{98.5}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{1.5}\text{PbI}_3$.

controlada del 35 %-40%. Los resultados en cuanto a estabilidad al ambiente son para las películas con aditivo muestran una menor degradación hasta las 500 horas principalmente para $\text{MA}_{98.5}(\text{B}_4\text{PBF}_4)_{1.5}\text{PbI}_3$, sin demostrar algún tipo de deterioro. Se podría decir que debido a la cadena del alquil y del anión hidrófobo, ha logrado mantener por periodos más largos la estabilidad, comparando con las películas de control. El análisis de XRD nos confirma la obtención de estructuras tipo perovskita, muestra el patrón MAPbI_3 característico observado en 14.1° , 20° , 23.5° , 24.5° , 28.5° , 31.9° , 40.6° y 43.2° que corresponden a los planos (1 1 0), (1 1 2), (2 1 1), (2 0 2), (2 2 0), (3 1 0), (2 2 4), (3 1 4), respectivamente.²²⁻²⁵ Las nuevas perovskitas híbridas también se analizaron periódicamente mediante XRD, para examinar como afecta la humedad su estructura cristalina. Como características de la degradación del material se presenta picos asociados al PbI_2 y cationes de MA^+ . Los difractogramas exhiben la evolución de la degradación de cada película (figura 5). Al principio del análisis la presencia del pico característico

del PbI_2 (12.5°), no se observa. Con el paso del tiempo de exposición, el pico comienza aparecer, en la película de MAPbI_3 sin aditivo comienza aparecer a las 162 horas, mientras que la película con el $\text{LI-B}_4\text{PBF}_4$, comienza a degradarse a tiempos más largos. Los resultados muestran que la incorporación del 1.5 % de $\text{LI-B}_4\text{PBF}_4$, mejoró la estabilidad de las películas MAPbI_3 - B_4PBF_4 en un mayor porcentaje. El mejoramiento de la estabilidad se podría deber a la interacción de los iones de fósforo, PbI_2 y el anión hidrofóbico BF_4 . En conjunto con la cadena de alquilo en las capas de MAPbI_3 promueve la formación de una estructura en la superficie más homogénea (figura 6b, c y d).^{16,26} Además aparece un pico en las películas dopadas en un ángulo de 7.8° que puede asignarse a un plano (020) perteneciente a una estructura 2D.^{27,28} La aparición de dicha estructura también se confirmó por los análisis de UV-Vis, este pico se ve mayormente reflejado en las películas dopadas con el porcentaje de 1.5 % de aditivo, se podría significar que el $\text{LI-B}_4\text{PBF}_4$ se encuentra entre capas de MAPbI_3 y actúa como una barrera para bloquear la degradación causada por la humedad en las películas.

CONCLUSIONES

Por medio de la síntesis de este nuevo aditivo B_4PBF_4 y su incorporación a las películas de MAPbI_3 , se logró documentar periódicamente su estabilidad a largo plazo. Se encontró que las películas dopadas en condiciones ambientales con HR presentan una estabilidad por tiempos mayores a 162 horas, que es donde se comenzó a degradar las películas no dopadas. Cabe destacar que el mejor porcentaje (1.5 %) de dopaje presentó resultados prometedores ante la inestabilidad a las 500 horas, después de las cuales no se presentó ningún tipo de degradación. Sin embargo, se está trabajando en la aplicación fotovoltaica de este nuevo aditivo en las CSP, se espera obtener resultados ventajosos debido al cambio notable de morfología en la superficie de las películas que proporciona este LI, mejore el transporte de carga y disminuya la recombinación de los dispositivos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma de Nuevo León, SENER-CONACyT por apoyar financieramente esta investigación con el proyecto 256766 y proyecto CONACyTFC-2015-2-1252.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kim JY, Lee JW, Jung HS, Shin H, Park NG. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chem Rev.* 2020;120(15):7867-7918. doi:10.1021/acs.chemrev.0c00107
2. Dieter W. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ a Pb (II) (-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforsch B.* 1978;33(12):1443-1445. <https://www.degruyter.com/view/journals/znb/33/12/article-p1443.xml>
3. Mitzi DB, Wang S, Feild CA, Chess CA, Guloy AM. Conducting layered organic-inorganic halides containing $\langle 110 \rangle$ -oriented perovskite sheets. *Science* (80-). 1995;267(5203):1473-1476. doi:10.1126/science.267.5203.1473

4. Son DY, Kim SG, Seo JY, et al. Universal Approach toward Hysteresis-Free Perovskite Solar Cell via Defect Engineering. *J Am Chem Soc.* 2018;140(4):1358-1364. doi:10.1021/jacs.7b10430
5. Zhang M, Bing J, Cho Y, et al. Synergistic effect of potassium and iodine from potassium triiodide complex additive on gas-quenched perovskite solar cells. *Nano Energy.* 2019;63. doi:10.1016/j.nanoen.2019.06.049
6. Yang J, Chen S, Xu J, et al. A review on improving the quality of Perovskite Films in Perovskite Solar Cells via the weak forces induced by additives. *Appl Sci.* 2019;9(20). doi:10.3390/app9204393
7. Shahiduzzaman M, Yamamoto K, Furumoto Y, Kuwabara T, Takahashi K, Taima T. Ionic liquid-assisted growth of methylammonium lead iodide spherical nanoparticles by a simple spin-coating method and photovoltaic properties of perovskite solar cells. *RSC Adv.* 2015;5(95):77495-77500. doi:10.1039/c5ra08102e
8. Deng X, Xie L, Wang S, et al. Ionic liquids engineering for high-efficiency and stable perovskite solar cells. *Chem Eng J.* 2020;398:125594. doi:10.1016/j.cej.2020.125594
9. Du J, Wang Y, Zhang Y, et al. Ionic Liquid-Assisted Improvements in the Thermal Stability of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Photovoltaics. *Phys Status Solidi - Rapid Res Lett.* 2018;12(8):1-6. doi:10.1002/pssr.201800130
10. Hu Z, Zheng N, Dong S, et al. Phosphonium conjugated polyelectrolytes as interface materials for efficient polymer solar cells. *Org Electron.* 2018;57:151-157. doi:10.1016/j.orgel.2018.03.006
11. Sun C, Xue Q, Hu Z, et al. Phosphonium Halides as Both Processing Additives and Interfacial Modifiers for High Performance Planar-Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Small.* 2015;11(27):3344-3350. doi:10.1002/sml.201403344
12. Zhang F, Zhu K. Additive Engineering for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Adv Energy Mater.* 2020;10(13):1-26. doi:10.1002/aenm.201902579
13. Wu Q, Zhou W, Liu Q, et al. Solution-Processable Ionic Liquid as an Independent or Modifying Electron Transport Layer for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2016;8(50):34464-34473. doi:10.1021/acsami.6b12683
14. Zhang W, Lei X, Liu J, et al. Efficient Charge Collection Promoted by Interface Passivation Using Amino Acid Toward High Performance Perovskite Solar Cells. *Phys Status Solidi - Rapid Res Lett.* 2019;13(2):1-6. doi:10.1002/pssr.201800505
15. Liao Y, Liu H, Zhou W, et al. Highly Oriented Low-Dimensional Tin Halide Perovskites with Enhanced Stability and Photovoltaic Performance. *J Am Chem Soc.* 2017;139(19):6693-6699. doi:10.1021/jacs.7b01815
16. Gonzalez-Juarez E, Valadez-Villalobos K, Garcia-Gutierrez DF, Garcia-Gutierrez DI, Roa AE, Sanchez E. Study on photovoltaic stability and performance by incorporating tetrabutyl phosphonium iodide into the active layer of a perovskite type photovoltaic cell. *RSC Adv.* 2020;10(52):31575-31585. doi:10.1039/d0ra04630b

17. Saihara K, Yoshimura Y, Fujimoto H, Shimizu A. Detrimental effect of glass sample tubes on investigations of BF₄--based room temperature ionic liquid-water mixtures. *J Mol Liq.* 2016;219:493-496. doi:10.1016/j.molliq.2016.03.036
18. Ullah Z, Azmi Bustam M, Man Z, Khan AS. Phosphonium-based ionic liquids and their application in separation of dye from aqueous solution. *ARN J Eng Appl Sci.* 2016;11(3):1653-1659.
19. Mostafa MF, Atallah AS, Elessawi M. Preparation and characterization of a new series of perovskite-like structures showing evidence of structural transitions: (Methyltriphenylphosphonium)₂ BX₄, B = Mn, Co, Cu, and Hg, and X = Cl/I. *Phase Transitions.* 1998;64(4):215-227. doi:10.1080/01411599808208000
20. Kagan CR, Mitzi DB, Dimitrakopoulos CD. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin- film field-effect transistors. *Science* (80-). 1999;286(5441):945-947. doi:10.1126/science.286.5441.945
21. Chondroudis K, Mitzi DB. Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers. *Chem Mater.* 1999;11(11):3028-3030. doi:10.1021/cm990561t
22. Wang C, Zhang C, Huang Y, et al. Degradation behavior of planar heterojunction CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *Synth Met.* 2017;227:43-51. doi:10.1016/j.synthmet.2017.02.022
23. Xia Z, Chai G, Wang Y, Zhou H. Uniform perovskite photovoltaic thin films via ultrasonic spray assisted deposition method. 2015 IEEE 42nd Photovolt Spec Conf PVSC 2015. Published online 2015:1-4. doi:10.1109/PVSC.2015.7355719
24. Chen LC, Weng CY. Optoelectronic Properties of MAPbI₃ Perovskite/ Titanium Dioxide Heterostructures on Porous Silicon Substrates for Cyan Sensor Applications. *Nanoscale Res Lett.* 2015;10(1):3-7. doi:10.1186/s11671-015-1114-x
25. Rajendra Kumar G, Dennyson Savariraj A, Karthick SN, et al. Phase transition kinetics and surface binding states of methylammonium lead iodide perovskite. *Phys Chem Chem Phys.* 2016;18(10):7284-7292. doi:10.1039/c5cp06232b
26. Jin S, Wei Y, Rong B, et al. Improving perovskite solar cells photovoltaic performance using tetrabutylammonium salt as additive. *J Power Sources.* 2020;450(December 2019):227623. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227623
27. Wei Y, Chu H, Tian Y, et al. Reverse-Graded 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Efficient Air-Stable Solar Cells. *Adv Energy Mater.* 2019;9(21):1-9. doi:10.1002/aenm.201900612
28. Mao L, Ke W, Pedesseau L, et al. Hybrid Dion-Jacobson 2D Lead Iodide Perovskites. *J Am Chem Soc.* 2018;140(10):3775-3783. doi:10.1021/jacs.8b00542

Synthesis of hydrophobic fluorinated coating by further addition of isocyanate and amine groups to urethane bond

Pedro Edmundo Martín-Vázquez^B, Virgilio Ángel González-González^{A,B}, Marco Antonio Garza-Navarro^{A,B}, Alejandro Torres-Castro^{A,B}

Universidad Autónoma de Nuevo León

^A Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica,

^B Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología,

RESUMEN

Se sintetizaron seis precursores fluorinados a partir del polímero comercial Fluorolink E10-H, 3-isocianatopropil etoxisilano y 3-aminopropil metoxisilano. Estos fueron depositados mediante spin-coating sobre sustratos de vidrio, seguido de un recocido a 150 °C para finalmente obtener los recubrimientos hidrofóbicos. La estructura química fue determinada mediante espectroscopía de infrarojo. La hidrofobicidad fue medida a partir de la medición del ángulo de contacto, cuyos valores se encontraron entre 70 y 93°. La hidrofobicidad aumentó con el número de grupos silano hasta un cierto límite antes de perderla. El precursor P_{III} obtuvo las mejores propiedades (estabilidad térmica debajo de 283.5 °C y ángulo de contacto de 93°) de este trabajo.

PALABRAS CLAVE

Síntesis, fluronados, spin-coating, uretano.

ABSTRACT

Six fluorinated precursors were synthesized from commercial polymer Fluorolink E10-H, 3-isocyanatepropyl ethoxysilane and 3-aminepropyl methoxysilane. The precursors were spin-coated on glass substrates and annealed at 150 °C for 2 h to obtain hydrophobic coatings. Chemical structure of was determined by infrared spectroscopy. Hydrophobicity was measured from drop contact angle, ranging between 70 and 93°. Hydrophobicity increased with the number of silane groups until a certain limit before losing it. Precursor P_{III} has the better properties (thermal stability 283.5 °C, contact angle 93°) within our work.

KEYWORDS

Synthesis, fluorinated, spin-coating, urethane.

INTRODUCTION

Coatings are used to modify the inherent properties of a surface acting as a physical barrier against their environment. In recent years, interesting applications have appeared for hydrophobic coatings in self-cleaning glasses, which are mainly composed of a hydrophobic layer able to roll off water, for example in solar panels, green houses, photovoltaic devices, heat transfer surfaces for conditioning air, resistant corrosion coatings.¹⁻⁴ Also, they could act as a matrix of other components which could give additional characteristics, going further than just for hydrophobic coating, such as in coating against microbial attack,⁵ in self-cleaning cloths⁶ or in proton exchange membrane cells.⁷ By definition, a hydrophobic coating must have a contact angle above of 90°. Hydrophobicity rely on wettability of the surface,⁸ depending mainly on the interactions of the liquid with the solid surface and another surrounding fluid, usually the air. Its nature is divided into two components: a physical part, related on the topology of surface (roughness), and chemical part, related to the energy necessary to form a new surface between the liquid-solid interface (surface energy).

The molecules used in hydrophobic applications are composed of two parts: an organic side being hydrophobic, such as alkanes chains,⁹ and an inorganic side having a siloxane/silane chain which could be attached to the glass.¹⁰ To enhance the hydrophobicity of the organic side, it should have a low surface energy to minimize close range interactions, letting Lifshitz-van der Waals interactions to act;^{11, 12} specially whether it possess a high polarizability.¹³ For this reason, fluorinated materials were first developed because of the high electronegativity of fluorine atom, which difficults the polarization of the molecule, resulting in a low intermolecular force and thus, a low surface energy. Moreover, C–F bond has a good thermal and chemical stability.^{14, 15} Although nowadays fluorinated compounds are being avoided, they are still a good option whether there is the appropriate care of their wastes.

The organic and inorganic sides of the hydrophobic molecule are attached together by a chemically and thermally stable bond, such as the urethane bond. Even though the actual trend is to find alternative synthetic routes to avoid toxic isocyanates in concordance with green chemistry,^{16, 17} urethane bond offers possibility of further functionalization, which can be exploited to synthesize other carbamate derivatives incorporating additional silane groups, which could improve hydrophobicity by forcing the fluorinate side to be outwards.¹⁷ Urethane bond reacts with hydroxyles, carboxylic acids, anhydrides, epoxydes or even with other isocyanates, but it shows more affinity with amines.¹⁸⁻²⁰ There are several studies probing this assumption; for example, anhydrides,²¹ epoxydes,¹⁷ have been introduced to the same molecule and contact angles above of 105° were obtained.

In this work, we report the synthesis of derivative carbamates from urethane bond by addition of functionalized amine and isocyanate silane groups in order to improve the hydrophobic properties of a commercial fluorinated polymer. In this way, reactivity of isocyanate group may be exploited, mainly because isocyanate can still react with urethane bond to form more complex carbamates.

METHODOLOGY

Reactants

Fluorolink® E-10 H (F_{OH}), purchased from Solvay Solexis, is a commercial fluorinated polymer difunctionalized with alcohol with 57% F and a molecular mass of 1700 uma. 3-isocyanate propyl triethoxysilane (IPTES) and 3-amine propyl trimethoxysilane (APTMS) were used as silanes. As catalyst, a mixture of hexamethylenetetramine (HTMA) and CuCl₂·2H₂O in a stoichiometric ratio 1:2 were used. Chloroform, tetrahydrofuran were used as solvents, and HCl (37% purity), HNO₃ (69.4% purity) and NaOH (97% purity) for the washing process. All reactants were purchased from Sigma-Aldrich®.

Synthesis of hydrophobic precursors

In a 125 mL balloon flask stirred with magnetic agitation, 10 mL of chloroform as solvent and 30 mg of a mixture of HTMA:Cu as catalyst were added; 4.7 mmol of FOH and the stoichiometric quantities of IPTES and/or APTMS and reaction times as signaled in table 1 were used to synthesize hydrophobic precursors. For products P₁₁₁ and P₁₁₂, P₁₁ product was first formed and then 9.4 and 18.8 mmol respectively of APTMS were added. Likewise, the products P₁₂₁ and P₁₂ were first formed and then 9.4 mmol of APTMS were added. Reaction temperature was set at 80 °C in all cases. The products were kept in 5 mL of chloroform until use to avoid their reaction with environmental air. Excess of solvent was removed in a rotary evaporator.

Table I. Stoichiometric ratios of reactants used for the fabrication of fluorinated precursors.

Product	F (mmol)	I (mmol)	A (mmol)	Time (min)
P ₁₁	4.7	9.4	-	60
P ₁₂	4.7	18.8	-	135
P ₁₃	4.7	28.2	-	130
P ₁₁₁	4.7	9.4	9.4	80
P ₁₁₂	4.7	9.4	18.8	80
P ₁₂₁	4.7	18.8	9.4	80

Coating synthesis

Corning-glass of 2.5 × 2.5 cm were used as substrates. They were washed with soap and water to remove any dust on their surface. After, they were sonicated 30 min, first in a CH₃OH/HCl 1:1 solution and then in concentrated H₂SO₄, rinsing with distillate water between each step, according to the methodology reported by Cras *et al.*⁶ Substrates were kept in the washing generated distillate water at pH 1-2 prior use. To deposit the coatings on glass, a mother solution was made from 250 mg of each precursor redissolved in 4 mL of chloroform, forming seven solutions of 62.5, 31.3, 7.81, 3.91, 0.978, 0.488 and 0.122 g·mL⁻¹. Then, for each product 200 µL of each concentration were spin coated in cycles of 1000 rpm for 10 s followed of 2500 rpm for 40 s. Coatings were annealed at 150 °C for 2 h in a convection oven. Coatings were made by triplicate.

Characterization

IR spectra were recorded in a Thermo Scientific Nicolet 6700 by pipetting a small drop of precursors on KBr pellets. Thermal stability was measured in a thermogravimetric analysis equip Shimadzu A-50, from room temperature to 500 °C at a rate of 10 °C·min⁻¹. Thickness of selected coatings were measured in a FEG scanning electron microscope FEI Novanosem 200; substrates' conductivity was increased with a thin gold film in an Au/graphite evaporator Quorum Q150R-ES to facilitate their SEM analysis. Contact angle measurements were made with 20 µL of distillate water from three photos on three different spots on the surface of glass to have a mean value.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The reactions were monitored as IR signal at 1720 cm⁻¹, corresponding to asymmetric stretching of carbonyl of urethane, present in all products, appears despite of signal at 2270 cm⁻¹, related to out plane stretching of isocyanate group. IR spectra of FOH, IPTES and APTMS are observed in figure 1 and their respective assignments are shown in table II. In figure 2, their color solutions in chloroform are observed.

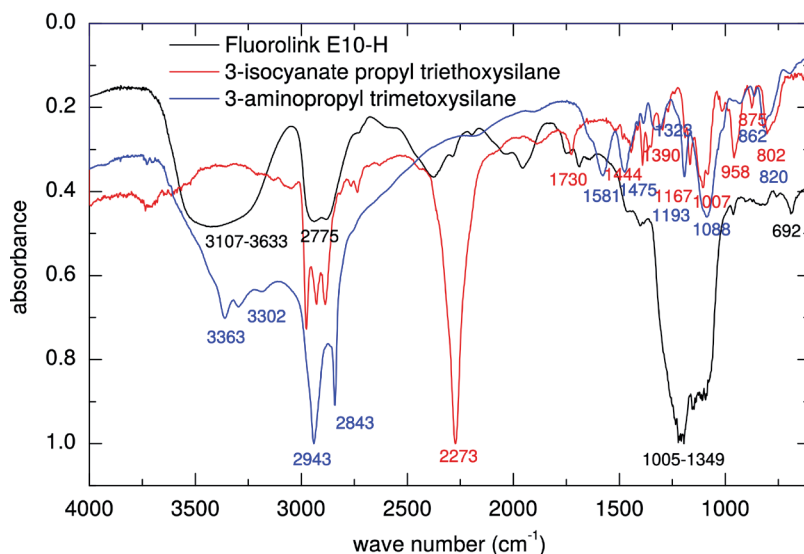


Fig. 1. IR spectra of reactants employed.

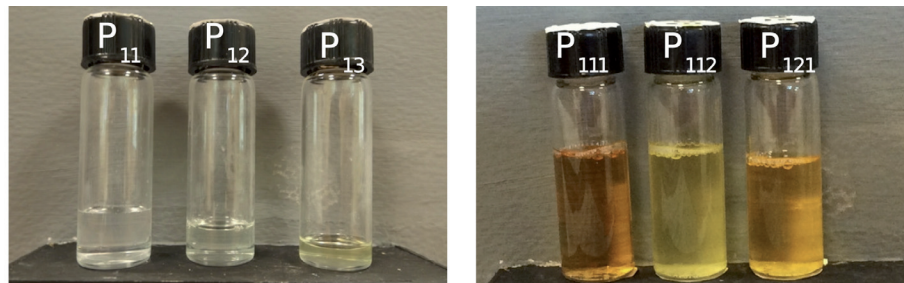
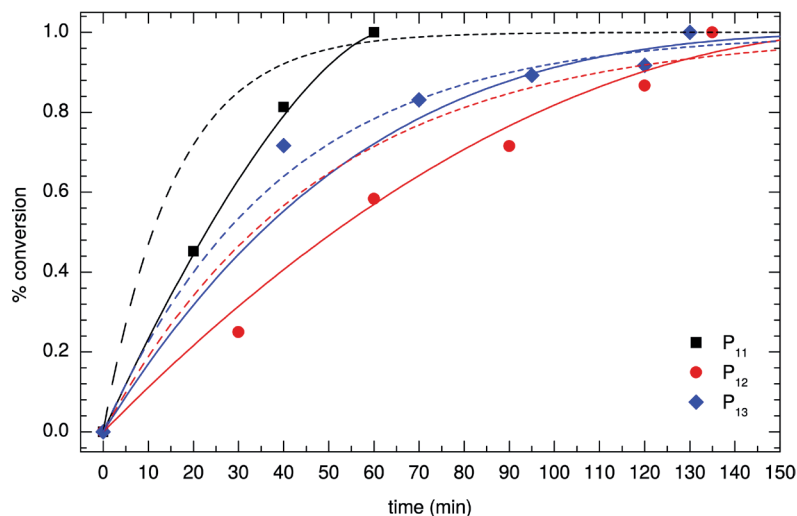


Fig. 2. Acetonitrile solutions of synthesized products.

Table II. Signal assignments of IR spectra of reactants.

Reactant	Observed signal (cm ⁻¹)	Assignment
IPTES	802, 1107	ν_s Si-O-CH ₂ CH ₃
	875	ν Si-C
	952	ν out plane C-O-C
	1167	ν_{as} Si-O-CH ₂ CH ₃
	2273	ν out face NCN
	2888 - 2978	ν_s -CH ₃
APTMS	820 - 1088	ν_s Si-O-CH ₃
	862	ν Si-C
	1193	ν_{as} Si-O-CH ₃
	1323	ν C-N
	1475	δ - NH ₂
	1581	δ - NH ₂
	2843	ν_s C - H
	2943	ν_s C - H
FOH	3302, 3363	ν_s -NH ₂
	692	CF ₂
	1005 - 1349	ν C - F, C-O-C
	2775 - 3018	ν CH
	3107 - 3633	ν_s OH

In order to find the minimal quantity of the mixture of HTMA:Cu as catalyst, P₁₂ was chosen because the product P₁₁ was already easily synthesized by other methods reported in literature, for example with dibutyltin dilaurate (DBTL).^{17, 22} For P₁₂, reaction time as a function of HTMA:Cu added is shown in figure 3. After 0.7% m/m of catalyst added there is no significant difference between reaction time and catalyst quantity added. Individual optimization for other products was not done because; thus, for all products 30 mg of HTMA:Cu mixture as catalyst were stated for each 4 g of FOH used in reaction.

Fig. 3. Kinetics reaction of P₁₂.

IR spectra of products P_{11} , P_{12} and P_{13} synthesized are shown in figure 4. All spectra are normalized to asymmetrical stretching of C-O-C at 958.5 cm^{-1} from ether bonds of polymer, which should be present in all products. Urethane bond in product P_{11} is clearly formed as suggested by signals of the scissoring of -NH at 3348 cm^{-1} and the asymmetrical stretching of carbonyl at 1722 cm^{-1} , which are characteristics of urethane bond.^{23–25} IR spectra of products P_{12} and P_{13} are very similar compared with product P_{11} , which means that they have a similar chemical structure. Signal at 3348 cm^{-1} increase almost linearly as number of siloxanes are increased too, which is related to number of -NH present in the polymeric chain. Signal at 1644 cm^{-1} is due to intermolecular interaction of H and O of carbonyl,²⁶ whose presence is already in product P_{11} but its intensity grows up in P_{12} and P_{13} . We believe that intensity at this wavenumber augments because the interatomic distance between O and H is reduced as much as more silane groups are in each side of molecule, increasing steric impediment causing that H was displaced to O. Assignment of main signals of products P_{11} , P_{12} and P_{13} are shown in table III.

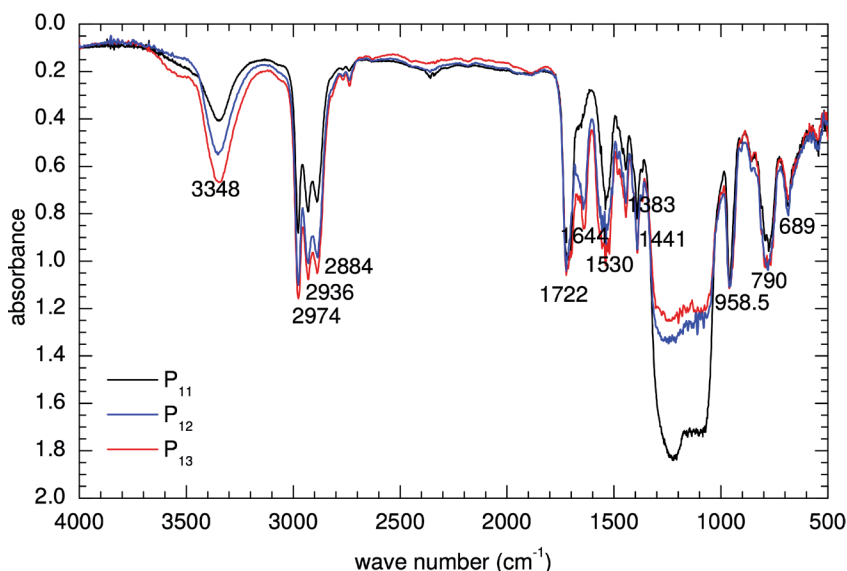


Fig. 4. IR spectra of products P_{11} , P_{12} and P_{13} .

Table III. IR Signal assignments of products P_{11} , P_{12} and P_{13} .

Signal (cm^{-1})	Assignment
3348	δ -NH
2974, 2936, 2884	ν_{as} -CH
1722	ν_{as} -C=O
1644	H coupling
1530	ν_{as} -NH (urethane)
1441	Stretching -CH ₂ , -CH ₃
1383	Stretching -CH ₃
1200	Fluorine
958.5	ν_{as} C-O-C

In figure 5 IR spectra of products P_{111} , P_{112} and P_{121} are shown, as well as their signal assignments in table IV. Around $2834 - 2968 \text{ cm}^{-1}$, in region corresponding to alkyl, signal has become a quartet due to the inclusion of $-\text{CH}_3$ from APTMS instead of a $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ into the chain. Although it can be though that all product are the same as in the another products because their signals are very close to them, there are some differences like there is also a shoulder around 3500 cm^{-1} in signals of amines, and a shift of 5 cm^{-1} of asymmetrical stretching of $-\text{C}=\text{O}$ and a left stretching of asymmetrical stretching of $-\text{NH}$ which let us conclude that we have synthesized new derivatives. During synthesis, for products P_{111} , P_{112} and P_{121} a characteristic blue copper-ammonium-like coloration has appeared, which disappears as reaction reaches the end until the orange-like coloration observed in figure 2. This shift to longer wavelengths can suggest an electron delocalization due to the presence of more conjugated bonds into the structures.

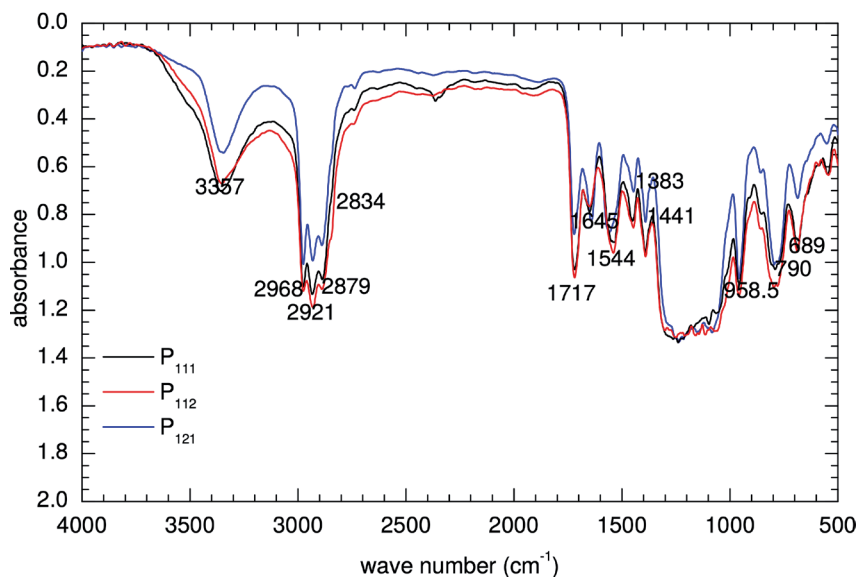


Fig. 5. IR spectra of products P_{111} , P_{112} and P_{121} .

Table IV. Signal assignments of products P_{111} , P_{112} and P_{121} .

Signal (cm^{-1})	Assignment
3357	δ -NH
2968, 2921, 2879, 2834	ν_{as} -CH
1717	ν_{as} -C=O
1645	H coupling
1544	ν_{as} -NH (urethane)
1441	stretching $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$
1383	stretching $-\text{CH}_3$
1200	flourine
958.5	ν_{as} C-O-C

The contact angle as a function of concentration of each polymer is represented in figure 6. Although the macroscopic shape that the drop can acquire depends on frontier conditions of the physical model describing the behavior of the liquid-vapor interface, there are several mathematical simplifications which help to calculate the contact angle. One simple way is to suppose that the drop contour is described by the equation of a circumference. This assumption can be done whether Bond number is less than 1.²⁷ Therefore, surface tension is more important than gravity component. For water, this is reached whether drop volume is less than 85 μL ,²⁷ although ASTM D7334-08 norm recommend use less than 20 μL .

As sketched in figure 6, the drop contour was calculated by mean radius R_m and high h_z ²⁸ by,

$$h(r) = -R_m/\tan\theta \pm (R_m^2/\sin^2\theta - r^2)^{1/2} \quad (\text{eq. 1})$$

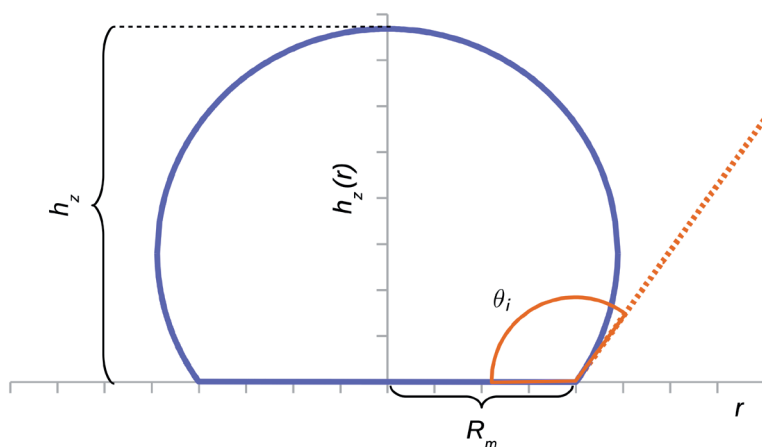


Fig. 6. Contour of a drop approximated as a circle.

There are further approaches which take in count many another factors, but they were neglected in this work.²⁹⁻³² Thus, contact angle was approximated measuring high h_z and width R_m of the drop, supposing that drop's contour behaves like a circle pathway as in figure 6, thus contact angle θ is found by solving equation 2 at the point $(r, h) = (0, h_z)$,

$$(h_z/R_m)\sin\theta + \cos\theta + 1 = 0 \quad (\text{eq. 2})$$

Traditionally, hydrophobic coatings are added by sol-gel between silanes and silicates on glass; but in this work we attempted to do it in a faster way, for this reason the only treatment allowing their adherence on glass is the acid wash prior coating. It is expected that as more silane groups are added into the molecule, higher is the contact angle because it is easier to be attached to glass,¹⁷ as observed in figure 7. This phenomenon is observed clearly in products P_{11} , P_{12} and P_{13} where they exhibit a higher contact angle as polymer concentration increases, whose addition can go further the monolayer. However, increasing silane number has also its limitations, specially whether these groups are close

into the same molecule. This result in a steric impediment diminishing this phenomenon because there is a disorder in the arrangement of the molecules on the substrate, letting some hydrophilic sides of the molecule be outside to air, decreasing hydrophobicity.

It is interesting to notice that in products P_{111} , P_{112} and P_{121} at low concentrations the higher contact angles are obtained. This could be related to silane groups which are so close within the molecule, thus, once the monolayer is formed further addition is not easily attached to the surface, due to the diminishing of free “spaces” on it. Even, when more material is added in excess this results in a chaotic coating because many molecules achieve to fill in all the space on glass surface, and therefore there are hydrophilic sides which are outside, reducing hydrophobicity. In fact, at high concentrations, a visually poor-quality coatings were observed.

In figure 8, thermograms of synthesized products are plotted as well as thermal decomposition temperatures are reported in table V. In this figure is also plotted product P_{11WC} , which is like product P_{11} catalyzed just with temperature at 125 °C for 3 h. Thermal stability of all products ranges 260 – 270 °C, except for product P_{11} which is lower and product P_{111} which is higher. This is a consequence of the bonding strength within the molecules. Several silane-based functionalized polymers are reported which decompose around 300 – 380 °C,^{3, 33} and full fluorine-functionalized polymers around 340 – 390 °C.^{34,35} Considering that urethanes usually decomposes around 180 – 200 °C³⁶ and we have worked with low fluorine polymers (57%), the results are sufficiently satisfactory, specially for product P_{111} .

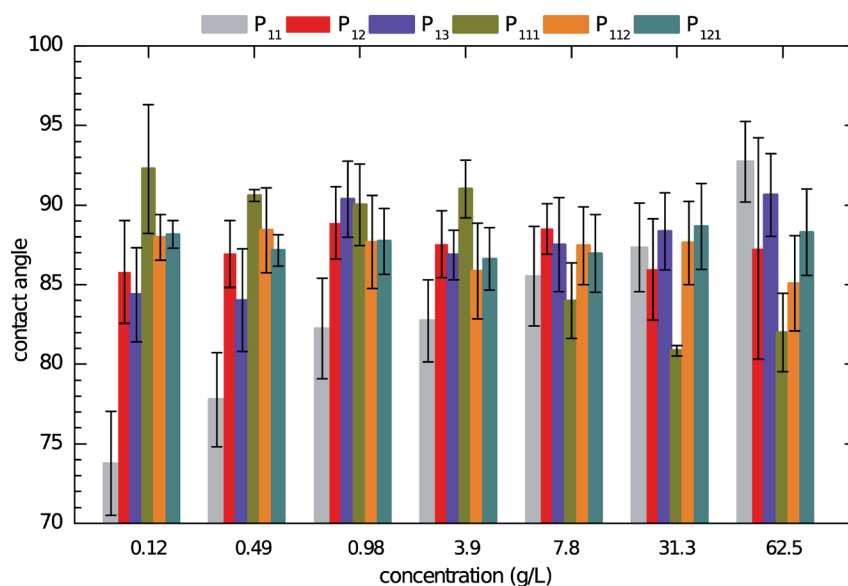


Fig. 7. Contact angles of coatings at several concentrations.

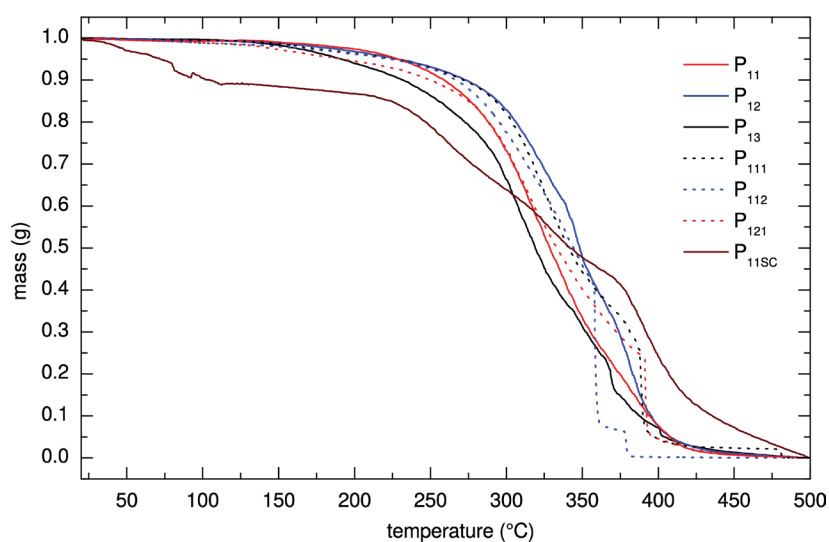
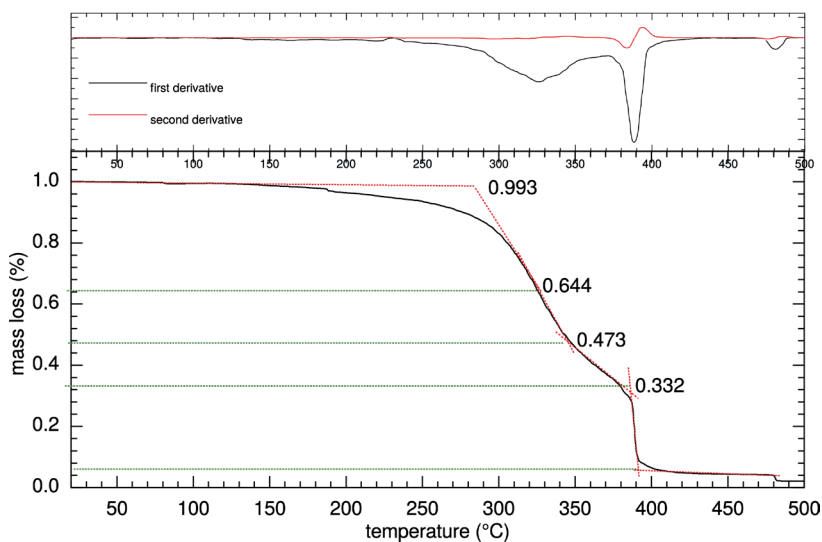


Fig. 8. Thermograms of synthesized products.

Low thermal stability of product P_{11WC} is explained due to the high synthesis temperature used compared with other ones, where less stable and volatile sub-product should be formed. This product undergo decomposition in whole range of analysis. Temperature accelerates reaction rate in urethanes, but it also accelerates other side reactions or even equilibrium can be displaced to reactants.^{19, 22, 37} Coloration of product P_{11WC} is darker than P_{11} , which are an indicative that their composition is different.

Table V. Thermal stability temperatures of the synthesized products.

Product	P_{11}	P_{12}	P_{13}	P_{111}	P_{112}	P_{121}	P_{11WC}
T (°C)	268.93	277.70	261.40	283.50	268.18	271.43	228.06


 Fig. 9. Thermogram of product P_{111} .

When molecule increases its kinetic energy by effect of temperature, its motion is more restricted whether there is a steric impediment, making unstable bonds which are around them.³⁸ Based on this, chemical structures of products P_{12} , P_{13} , P_{111} , P_{112} and P_{121} should be structurally similar in some way to product P_{11} due that there is not a temperature difference greater than 10 °C.

Given the thermal stability and contact angle, of synthesized products, P_{111} has the promising hydrophobic characteristics. In figure 9 is observed a more detailed plot. Five mass loss are observed. Considering also the other products, as molecule has more silane groups, the thermogram becomes more complex because there are less decomposition steps. This could be because steric impediment stress chemical bonds forcing disintegration at a same time.

We expect that whether we use a lower concentration of polymer, we will have a lower thickness too. In figure 10 the thickness of product P_{111} are shown in the SEM images. the thickness of coatings of product P_{111} (in μm) are observed. We verify that as polymer concentration is decreased the thickness also decrease. As we stated in figure 7, contact angle is reached to lower concentrations, it means that a higher contact angle will be reached whether we are closer to form a hydrophobic monolayer on the glass surface.

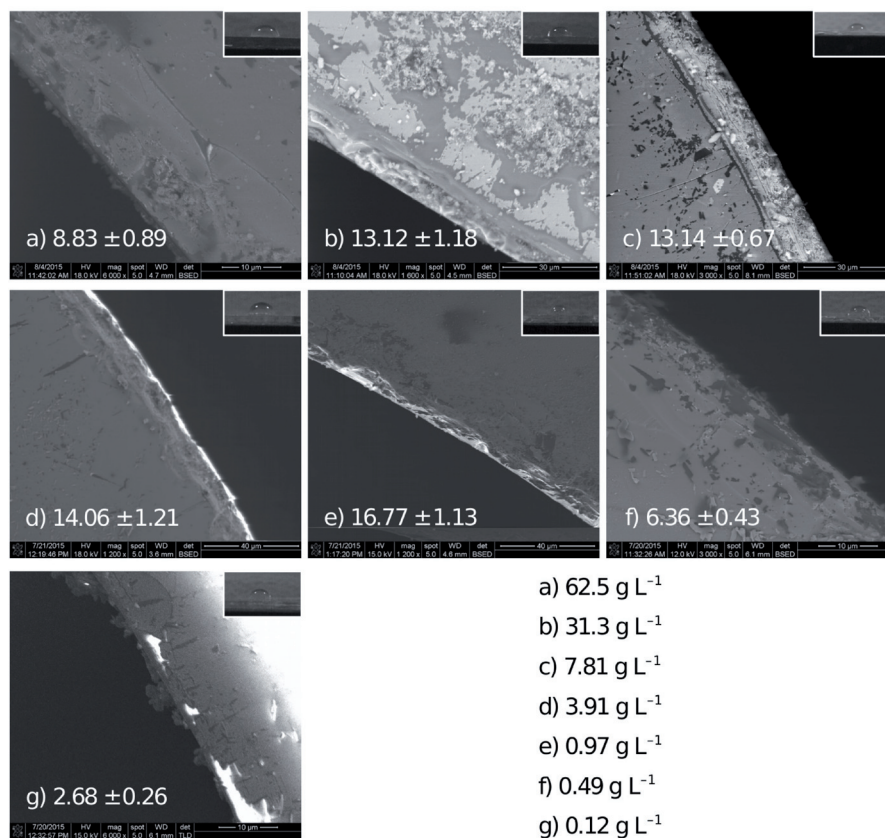


Fig. 10. Thickness of product P_{111} at several polymer concentrations (values in μm).

CONCLUSION

The synthesis of carbamates derivatives was possible profiting reactivity of urethane bond, specially because it is a simple way to increase hydrophobicity parting from a same structure without the utilization of another reactants.

When silane number within the molecule is increased, hydrophobicity was improved due that the molecule has more groups which let be attached on the glass surface. Thus, molecule adopt a more rigid structure orientating hydrophobic fluorine outside. With the inclusion to the urethane bond of just one silane group is enough to improve hydrophobicity. However, when there are so many groups around the same bond, this results in a great steric impediment where silane groups locally compete for the same sites, resulting in a chaotic deposition. As reflected in their thermal temperature decomposition, we speculate that product structures should be similar.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the financial support from CONACyT trough research Grant 133103 and The Universidad Autónoma de Nuevo León (CIIDIT).

REFERENCES

1. B.J. Basu, V. Hariprakash, S.T. Aruna, R. V Lakshmi, J. Manasa, B.S. Shruthi, Effect of microstructure and surface roughness on the wettability of superhydrophobic sol-gel nanocomposite coatings, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 56 (2010) 278–286.
2. M. Ma, R.M. Hill, Superhydrophobic surfaces, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 11 (2006) 193–202.
3. V.G. Parale, D.B. Mahadik, M.S. Kavale, S.A. Mahadik, A.V. Rao, S. Mullens, Sol-gel preparation of PTMS modified hydrophobic and transparent silica coatings, *J. Porous Mater.* 20 (2013) 733–739.
4. N. Valipour M., F.C. Birjandi, J. Salgolzaei, Super-non-wettable surfaces: A review, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 448 (2014) 93–106.
5. M. Nosonovsky, B. Bhushan, Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14 (2009) 270–280.
6. J.. Cras, C.. Rowe-Taitt, D.. Nivens, F.. Ligler, Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization, *Biosens. Bioelectron.* 14 (1999) 683–688.
7. P. Innocenzi, M.O. Abdirashid, M. Guglielmi, Structure and properties of sol-gel coatings from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 3 (1994) 47–55.
8. G. Kumar, K.N. Prabhu, Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces., *Adv. Colloid Interface Sci.* 133 (2007) 61–89.
9. V.V. Ganbavle, U.K.H. Bangi, S.S. Latthe, S.A. Mahadik, A.V. Rao, Self-cleaning silica coatings on glass by single step sol-gel route, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 5338–5344.

10. J.W. Krumpfer, T.J. McCarthy, Rediscovering silicones: “unreactive” silicones react with inorganic surfaces., *Langmuir*. 27 (2011) 11514–9.
11. C.. van Oss, R.. Good, M.. Chaudhury, The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 111 (1986) 378–390.
12. C.J. van Oss, Long-range and short-range mechanisms of hydrophobic attraction and hydrophilic repulsion in specific and aspecific interactions., *J. Mol. Recognit.* 16 (2003) 177–90. doi:10.1002/jmr.618.
13. D.G. Castner, D.W. Grainger, *Fluorinated Surfaces, Coatings, and Films*, Primera, American Chemical Society, Washington, DC, 2001.
14. M.G. Dhara, S. Benerjee, Fluorinated high-performance polymers: Poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1022–1077.
15. V.C. Malshe, N.S. Sangaj, Fluorinated acrylic copolymers: Part I: Study of clear coatings, *Prog. Org. Coatings*. 53 (2005) 207–211.
16. N. Kiraz, E. Burunkaya, Ö. Kesmez, M. Asiltürk, H. Erdem Çamurlu, E. Arpaç, Sol–gel synthesis of 3-(triethoxysilyl)propylsuccinicanhydride containing fluorinated silane for hydrophobic surface applications, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 56 (2010) 157–166.
17. E. Burunkaya, N. Kiraz, Ö. Kesmez, M. Asiltürk, H. Erdem Çamurlu, E. Arpaç, Sol–gel synthesis of IPTES and D10H consisting fluorinated silane system for hydrophobic applications, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 56 (2010) 99–106.
18. J. Kozakiewicz, J. Przybylski, K. Sylwestrzak, I. Ofat, New family of functionalized crosslinkers for heat-curable polyurethane systems—A preliminary study, *Prog. Org. Coatings*. 72 (2011) 120–130.
19. Q.-W. Lu, T.R. Hoyer, C.W. Macosko, Reactivity of Common Functional Groups with Urethanes: Models for Reactive Compatibilization of Thermoplastic Polyurethane Blends, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 40 (2002) 2310–2328.
20. K. Schwetlick, R. Noack, Kinetics and catalysis of consecutive isocyanate reactions. Formation of carbamates, allophanates and isocyanurates, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* (1995) 395–402.
21. R. Blossey, Self-cleaning surfaces--virtual realities., *Nat. Mater.* 2 (2003) 301–6.
22. E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane, *Chem. Rev.* 113 (2013) 80–118.
23. F. Ferrero, M. Periolatto, Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol–gel, *Appl. Surf. Sci.* 275 (2013) 201–207.
24. A.G. Kannan, N.R. Choudhury, N. Dutta, Fluoro-silsesquioxane-urethane hybrid for thin film applications., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 1 (2009) 336–47.
25. N. Stobie, B. Duffy, J. Colreavy, P. McHale, S.J. Hinder, D.E. McCormack, Dual-action hygienic coatings: Benefits of hydrophobicity and silver ion

- release for protection of environmental and clinical surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 345 (2010) 286–292.
- 26.M.M. Coleman, D.J. Skrovanek, J. Hu, P.C. Painter, Hydrogen bonding in polymer blends. 1. FTIR studies of urethane-ether blends, *Macromolecules.* 21 (1988) 59–65.
- 27.P. Dimitrakopoulos, Gravitational effects on the deformation of a droplet adhering to a horizontal solid surface in shear flow, *Phys. Fluids.* 19 (2007) 122105.
- 28.H. Hu, R.G. Larson, Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 1334–1344.
- 29.E.L. Decker, B. Frank, Y. Suo, S. Garoff, Physics of contact angle measurement, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 156 (1999) 177–189.
- 30.D.. Kwok, A.. Neumann, Contact angle interpretation in terms of solid surface tension, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 161 (2000) 31–48.
- 31.M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces, *Langmuir.* 16 (2000) 5754–5760.
- 32.R. Tadmor, Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles., *Langmuir.* 20 (2004) 7659–64.
- 33.S.-Y. Moon, J.-S. Bae, E. Jeon, J.-W. Park, Organic Sol-Gel Synthesis: Solution-Processable Microporous Organic Networks, *Angew. Chemie.* 122 (2010) 9694–9698.
- 34.A. Cunha, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, A. Gandini, E. Orblin, et al., Highly Hydrophobic Biopolymers Prepared by the Surface Pentafluorobenzoylation of Cellulose Substrates, *Biomacromolecules.* 8 (2007) 1347–1352.
- 35.H.-D. Hwang, H.-J. Kim, UV-curable low surface energy fluorinated polycarbonate-based polyurethane dispersion, *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 274–284.
- 36.M.A. Semsarzadeh, A.H. Navarchian, Effects of NCO/OH ratio and catalyst concentration on structure, thermal stability, and crosslink density of poly(urethane-isocyanurate), *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 963–972.
- 37.P.I. Kordomenos, J.E. Kresta, Thermal stability of isocyanate-based polymers. 1. Kinetics of the thermal dissociation of urethane, oxazolidone, and isocyanurate groups, *Macromolecules.* 14 (1981) 1434–1437.
- 38.X. Qiang, X. Ma, Z. Li, X. Hou, Synthesis of star-shaped polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) fluorinated acrylates for hydrophobic honeycomb porous film application, *Colloid Polym. Sci.* 292 (2014) 1531–1544.

Acústica de los órganos de tubulares y tendencias futuras en la investigación

Judit Angster^A, Péter Rucz^B, András Miklós^A

^A Fraunhofer Institute for Building Physics IBP

^B Budapest University of Technology and Economics
judit.angster@ibp.fraunhofer.de

RESUMEN

En este trabajo se presentan explicaciones científicas para tener un mejor entendimiento de cómo funcionan los órganos tubulares y revisar algunas creencias comunes en su construcción, buscando mejorar este arte.

PALABRAS CLAVE

Órganos tubulares, acústica de los órganos de tubo.

ABSTRACT

Scientific explanations for having a better understanding of the operation of pipe organs, and revision of some common beliefs regarding their building, seeking to improve this art, are presented in this work.

KEYWORDS

Organ pipes, acoustics of the organ pipes.

INTRODUCCIÓN

El órgano tubular (en adelante órgano) produce un sonido majestuoso que difiere de los otros instrumentos musicales. Debido a su amplia gama tonal, su capacidad de imitar el sonido de varios instrumentos, y su gran tamaño, el órgano es llamado a menudo el rey de los instrumentos musicales (figura 1). La riqueza y variedad del color sonoro (timbre) producido por un órgano es muy singular debido a las posibilidades casi incontables para mezclar los sonidos de diferentes tubos. De acuerdo con el arte de la generación de sonido, hay dos tipos de tubos en el órgano que son similares en función a otros instrumentos de viento: flauta (labial) y de lengüeta. Aunque este artículo se centra en la excitación sonora por los tubos, se menciona brevemente el papel de los tubos de lengüeta (figura 2). El artículo también muestra cómo se puede entender la conexión entre el carácter sonoro y la forma y dimensiones de los tubos, así como las tendencias en la investigación que se centran en ayudar a los constructores de órganos en su trabajo práctico.

ESTRUCTURA DEL ÓRGANO TUBULAR

La figura 3 muestra un bosquejo de un órgano de tubos. Sus partes principales son el cofre de viento con los tubos, el sistema de viento y el sistema de control (teclado, conexiones mecánicas y topes; figura 2). Los tubos se organizan en la

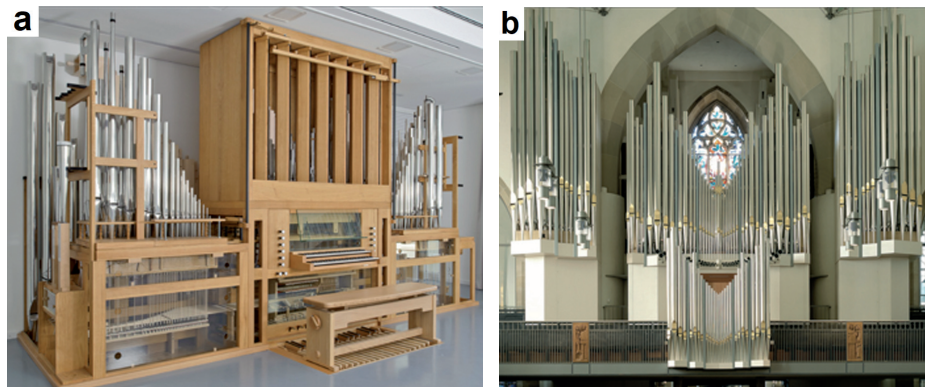


Fig. 1. a: Órgano de investigación en el *Fraunhofer Institute of Building Physics IBP* en Stuttgart, Alemania, construido por Mühleisen (Leonberg, Alemania) en 2011. Los pedales se pueden ver bajo el banco. Foto de Roman Wack. b: Órgano de tubos en el *Stiftskirche* en Stuttgart, Alemania, construido por Mühleisen (Leonberg, Alemania) en 2004. Los tubos frontales se pueden ver claramente. Foto de Theo Holder.

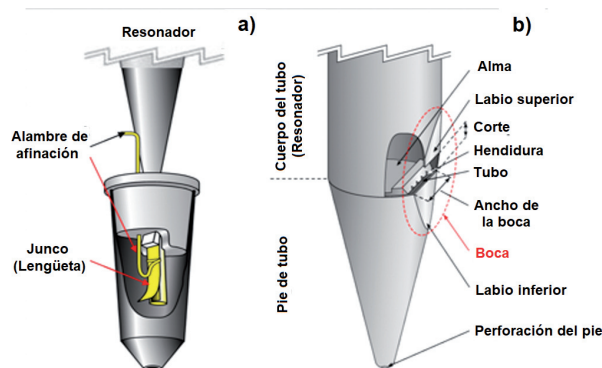


Fig. 2. Las partes de la caña (lingual; a) y un pasaje (labial; b) de un órgano de tubos. Como se muestra en b, el corte es la distancia entre el labio inferior y superior.

caja del viento según la nota y el timbre. Un conjunto de tubos que producen el mismo timbre para cada nota se llama un rango y cada tecla en un órgano de tubo controla una nota que puede ser tocada por diferentes rangos de tubos, solo o en combinación (ver http://acousticstoday.org/organ_stop; para una demostración, véase <http://acousticstoday.org/rank>).

Los rangos pueden ser activados por un tope. El deslizador (figura 3) consiste en una tabla de madera que tiene una serie de agujeros que se hacen coincidir con los tubos colocados en una fila. Al activar uno de los topes, los agujeros de la placa deslizando dejan pasar el flujo de aire desde el canal de tono en los tubos que tienen el mismo timbre. Todos los órganos producen sonido por medio del aire que fluye en el tubo de modo que cada sonido “consume” cierta cantidad de aire. Un arreglo mecánico conecta el teclado y los pasos de tono en la caja de viento que es también el sistema de conmutación. Cuando se presiona una tecla, la válvula correspondiente en la consola se abre y el aire fluye en el canal de tono y los tubos seleccionados por los topes. Un muelle cierra la válvula, bloqueando el paso del aire cuando se libera la tecla. El aire presurizado es proporcionado por el sistema de viento que consiste de cuatro partes esenciales. (1) El soplador (ventilador eléctrico) que suministra el aire al instrumento. El soplador bombea el aire en el sistema de viento de acuerdo con el consumo del instrumento.

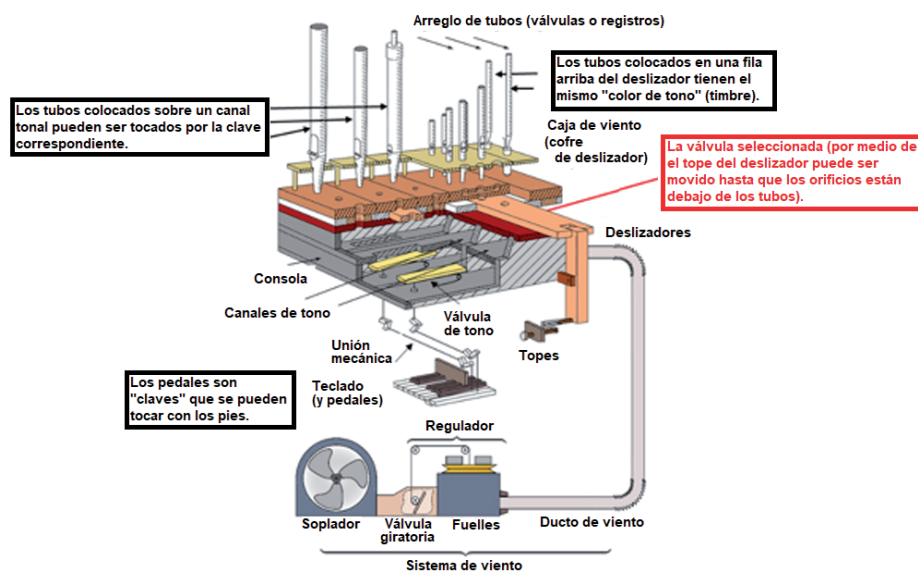


Fig. 3. Un bosquejo de un órgano de tubo y sus partes más importantes.

(2) La válvula giratoria regula el flujo de aire del ventilador en los fuelles. (3) Los fuelles garantizan que la presión en el caja del viento permanece constante.

La presión requerida en el órgano se establece por el constructor colocando pesos en la parte superior de los fuelles. (4) Finalmente, el conducto de viento conecta el sistema de viento con la caja (parte inferior), suministrando el aire a los tubos. Múltiples sistemas de viento pueden estar presentes y operar al mismo tiempo en órganos grandes, pero cada uno proporciona aire a un conjunto diferente de rangos. Como ya se mencionó, hay dos tipos de tubos que son similares en función a otros instrumentos de viento: flauta (labial) tubos (como una flauta o una flauta transversal) y de junco (lingual) (como un clarinete o un saxofón). El sonido del tubo es producido por una banda de latón vibrante conocida como lengüeta. El aire bajo presión (viento) se dirige hacia la lengüeta que vibra en un tono específico. Esto contrasta con la flauta, que no contiene partes móviles y producen sonido sólo a través de la vibración del aire (véase la figura 2). En un órgano típico hay considerablemente más tubos de flauta que de lengüeta. Las partes principales los tubos de junco y de flauta se muestran en figura 2. En las siguientes secciones se discute la física de los tubos. La discusión se basa en una publicación anterior ¹ complementada por algunos resultados de proyectos de investigación europeos llevados a cabo en cooperación con varias empresas constructoras de órganos. Los juncos no se discuten en este documento, pero se pueden consultar en ²⁻⁴.

Flautas

Aunque las principales características del sonido de los tubos de la flauta se han investigado exhaustivamente, ⁵⁻⁷ la conexión entre el carácter sonoro, la forma del tubo y las dimensiones todavía no se entienden bien. Sin embargo, en la tradición de construcción de órganos, el carácter sonoro de los diferentes rangos se asocia inequívocamente con la forma de los tubos, el material, y tamaño. ^{8,9} Aunque el timbre, y especialmente el ataque de los tubos (justo al

principio del sonido del tubo), pueden ser cambiados significativamente por los ajustes de voz (cambiando los parámetros geométricos de la tubería como el diámetro de la anchura del conducto y el corte de la boca [labio superior]), las características principales del sonido son bastante estables para un de rango y depende principalmente de la forma y el progreso de dimensiones con nota (escala) de los tubos. Es interesante para los científicos que sólo un rango muy estrecho de todas las dimensiones posibles (diámetro, espesor de pared, altura de corte, ancho de salida) y los materiales se utilizan realmente para tubos de órganos. Algunas de estas limitaciones pueden explicarse por razones técnicas, pero la mayoría de ellas no tienen base en la ciencia.

Resultados experimentales

Aunque los tubos de flauta ofrecen una gran variedad de sonidos, las propiedades medidas de esos sonidos contienen varios elementos comunes que se pueden utilizar para caracterizarlos. Para determinar estas características se utilizan tres mediciones: el espectro estacionario (el espectro del sonido de un tubo de sondeo continuo) tanto en la boca como en final y el ataque transitorio en la boca. Para hacer esto, los espectros estacionarios se miden por micrófonos colocados cerca (~3-5 cm) a las dos aberturas de las tuberías y el ataque Los transitorios en la boca se analizan mediante un programa informático especial.¹⁰

Características destacadas del sonido estacionario y fenómenos físicos relacionados

El espectro sonoro y las características destacadas de un tubo se pueden ver en la figura 4.

Las filas de tubos de flauta se dividen en tres grupos según a su sonido característico. Los tubos más anchos producen los tonos más fundamentales y los menos armónicos, y comienzan a sonar más rápido (ataque rápido). El Diapasón o la familia principal produce el sonido característico del órgano y no tiene la intención de imitar cualquier otro instrumento o sonido. Son de media escala y son destacadas a menudo en las fachadas de los órganos. Se pueden caracterizar por su fuerte segundo parcial, especialmente en el ataque. Los tubos tan delgados que parecen cuerdas son los más estrechos. Producen un sonido brillante que es bajo en armónicos fundamentales y rico en parciales superiores. Uno de los controles más comunes de estos tubos se llaman *Salicional*. Los controles siguen a menudo la nomenclatura de los instrumentos cordófonos de arco, como el violoncello, la viola de Gamba, y el *Geigen* (del alemán *Geige*, para violín; véase <http://acousticstoday.org/flue>). Tienen sonidos muy brillantes con más de 20 parciales armónicas pero con un ataque lento.¹ Se pueden enumerar las características de los espectros sonoros de un órgano y los fenómenos físicos relacionados puede explicarse de la siguiente manera.

Una serie de parciales armónicas

Es bien conocido por los elementos de la teoría de Fourier¹¹ que el espectro de una señal periódica contiene una serie de componentes armónicos (parciales). Estas parciales se pueden ver en la figura 4.

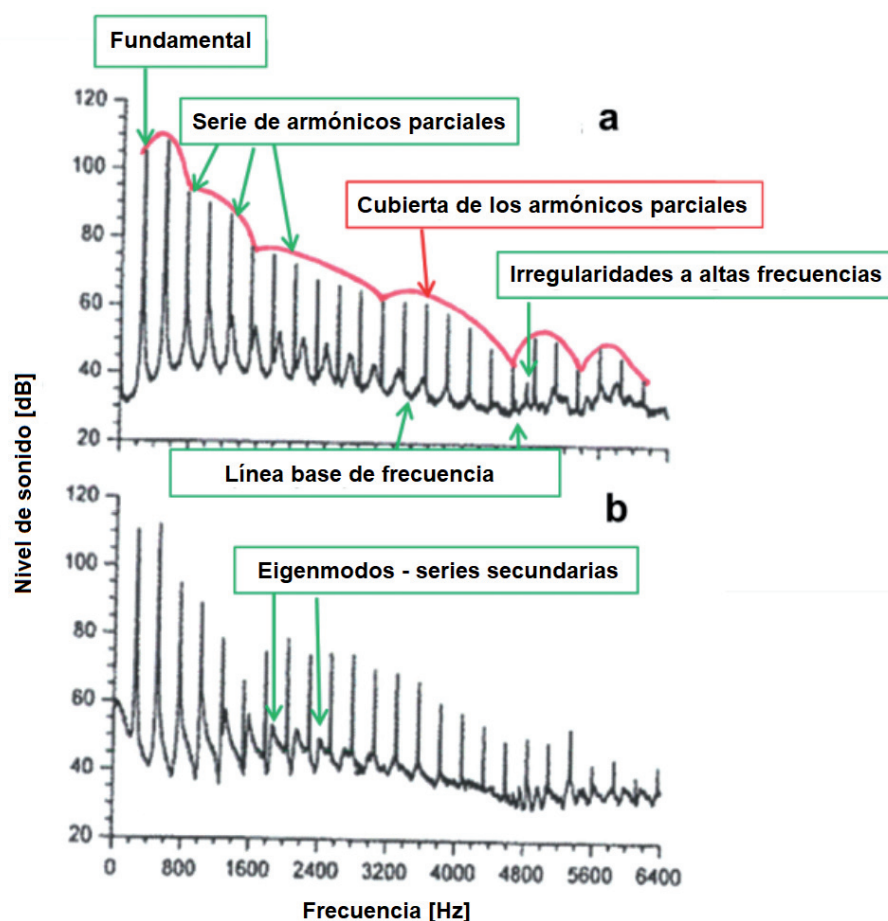


Fig. 4. Espectro estacionario típico de un tubo de órgano de salida en el extremo abierto (a) y en la boca (b). Ver el texto para más detalles.

Una segunda serie de picos más pequeños y más amplios que no están relacionados armónicamente, pero están ligeramente estirados en frecuencia

Los picos pequeños y anchos mostrados en el espectro demuestran la presencia de *eigenmodos* acústicos (ondas estacionarias) de los tubos. (Se le llama onda estacionaria a aquella en que las ondas sonoras reflejadas de ida y vuelta en el tubo se combinan de tal manera que cada ubicación a lo largo del eje tiene una amplitud constante pero diferente. Las ubicaciones las amplitudes mínimo y máxima se llaman nodos y antinodos, respectivamente. La frecuencia de la onda estacionaria es la frecuencia de resonancia o frecuencia *eigenfrequency* del tubo. Las ondas estacionarias se producen en un tubo en varias frecuencias). La presencia de *eigenmodos* puede ser probada experimentalmente mediante el uso de excitación acústica externa. Si se coloca un tubo en el camino del sonido generado por un altavoz, el tubo amplificará los componentes de frecuencia que corresponden a las *eigenresonancias*. El espectro de *eigenresonancia* puede ser determinado colocando un pequeño micrófono en el tubo y usando una excitación en un rango amplio de frecuencia. Tal espectro se muestra en la figura 5 para un tubo cilíndrico.

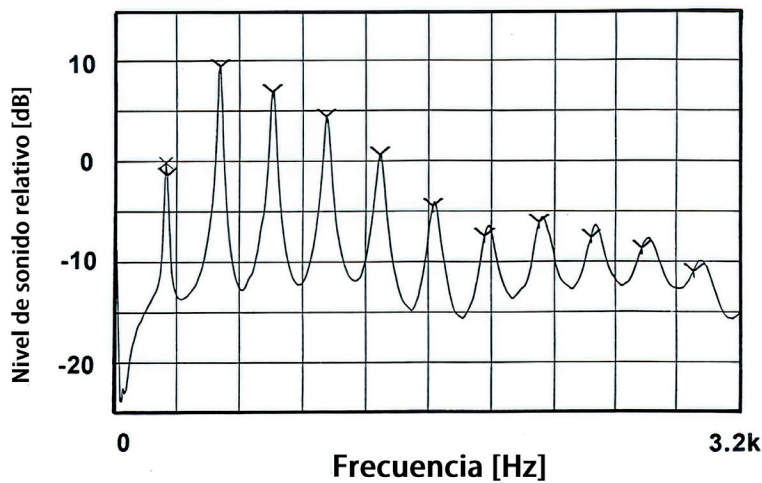


Fig. 5. Características de un tubo de 60 cm de largo y 31 mm de diámetro. Las partículas armónicas están marcadas por cursores en forma de “v”.

Las *eigenresonancias* están ligeramente estiradas; las *eigenfrecuencias* son un poco más altas que los armónicos de la primera *eigenresonancia*. El estiramiento de las frecuencias propias es mucho más pronunciado en los tubos de órganos abiertos. En el espectro de un tubo Diapasón (figura 4a), la novena *eigenresonancia* se encuentra a medio camino entre el noveno y décimo armónico parcial. El estiramiento se hace más grande para relaciones de diámetro-longitud más grandes y para aberturas más pequeñas en los extremos del tubo. La distribución espacial medida de los modos primer, tercero y quinto tubo de flauta bastante ancho se muestra en la figura 6. Se puede observar que las ondas estacionarias caen asimétricamente en el tubo; desplazadas hacia la boca. Además, la media longitud de onda del primer modo *eigenmodo* (y n veces la media longitud de onda del n -ésimo *eigenmodo*) es más largo que la longitud del resonador. La diferencia puede considerarse como una “corrección final” para los cálculos prácticos.

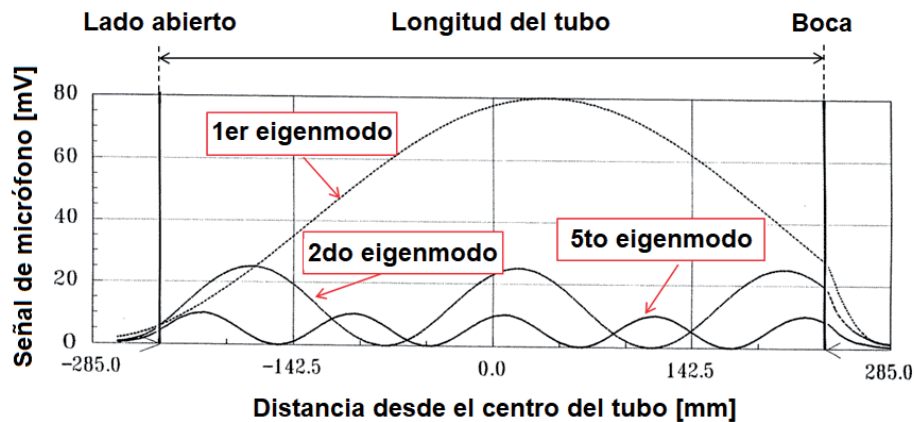


Fig. 6. Ondas de pie en un tubo de órgano. Se muestran las distribuciones de presión sonora del primer, tercer y quinto *eigenmodo* en un tubo ancho.

Estos hechos experimentales pueden comprenderse teniendo en cuenta las propiedades físicas de los tubos del órgano como un resonador acústico. La columna de aire en los tubos tiene varios modos propios (patrones de onda estacionaria) con frecuencias de resonancia características (*eigenfrecuencias*). Sus frecuencias no están relacionadas armónicamente debido a la corrección final,¹² que disminuye con la frecuencia.² Dado que la corrección final es proporcional al diámetro del tubo, el estiramiento de las *eigenfrecuencias* es mayor para los tubos anchos que para los estrechos. Además, la corrección final para una pequeña abertura (boca) es más grande que la del extremo abierto más grande. Por lo tanto, el estiramiento de la *eigenfrecuencia* de un tubo de órgano es más grande para tubos anchos que angostos de la misma longitud y diámetro. Debido a la diferentes correcciones finales en las aberturas, la onda estacionaria se encuentra asimétricamente dentro del tubo del órgano.¹³ Por lo tanto, el espectro de sonido en la boca y en el extremo abierto son diferentes, como se muestra en la figura 4.

Una línea de base dependiente de la frecuencia

Se determina la línea de base del espectro (véase la figura 4) por el ruido de banda ancha en la boca del tubo. Este ruido es producido por el flujo de aire en la salida y la parte superior labio.¹⁴ Dado que el resonador amplifica ese ruido alrededor de las *eigenresonancias*, el ruido amplificado puede dominar el sonido del tubo en el rango de alta frecuencia, donde las parciales del armónico fundamental son generalmente débiles. El ruido de alta frecuencia puede reducirse muy eficazmente cortando, por ejemplo, las ranuras de corte en el lengüeta (placa de metal separando el pie y el cuerpo del tubo; figura 2).¹⁵ Este método puede aumentar la proporción de la parciales armónicas a la línea de base significativamente.

Envoltura de las armónicas parciales

La forma de la envoltura depende de las pérdidas totales en el tubo que incluyen las pérdidas de volumen en el aire, la pérdida superficial en la pared de los tubos debido a la viscosidad y la conducción del calor, las pérdidas de radiación en las aberturas, y la pérdida de energía en el acoplamiento del sonido con las vibraciones de la pared. Para los tubos del órgano, la superficie y las pérdidas de radiación son mucho mayores que los otros dos efectos. A la misma frecuencia, la pérdidas superficiales son relativamente mayores y las pérdidas por radiación son relativamente menores para tubos estrechos que para tubos anchos. Ya que las pérdidas superficiales disminuyen y las pérdidas de radiación aumentan con la frecuencia, la pérdida mínima se produce a una cierta frecuencia. De hecho, tal mínimo se puede observar en tubos estrechos. Visto de otra forma, la mayor amplitud no se produce para la fundamental, pero para una parcial superior. La medición del espectro de un tubo normal, ancho, y estrecho se muestra en la figura 7. En el caso de tubo resonador ancho/estrecho hay menos/más parciales, respectivamente, que para el resonador normal de la tubería.

Las pérdidas de radiación se producen a través de la radiación acústica en las aberturas de los tubos (boca y extremo abierto). Debido a que las aberturas son

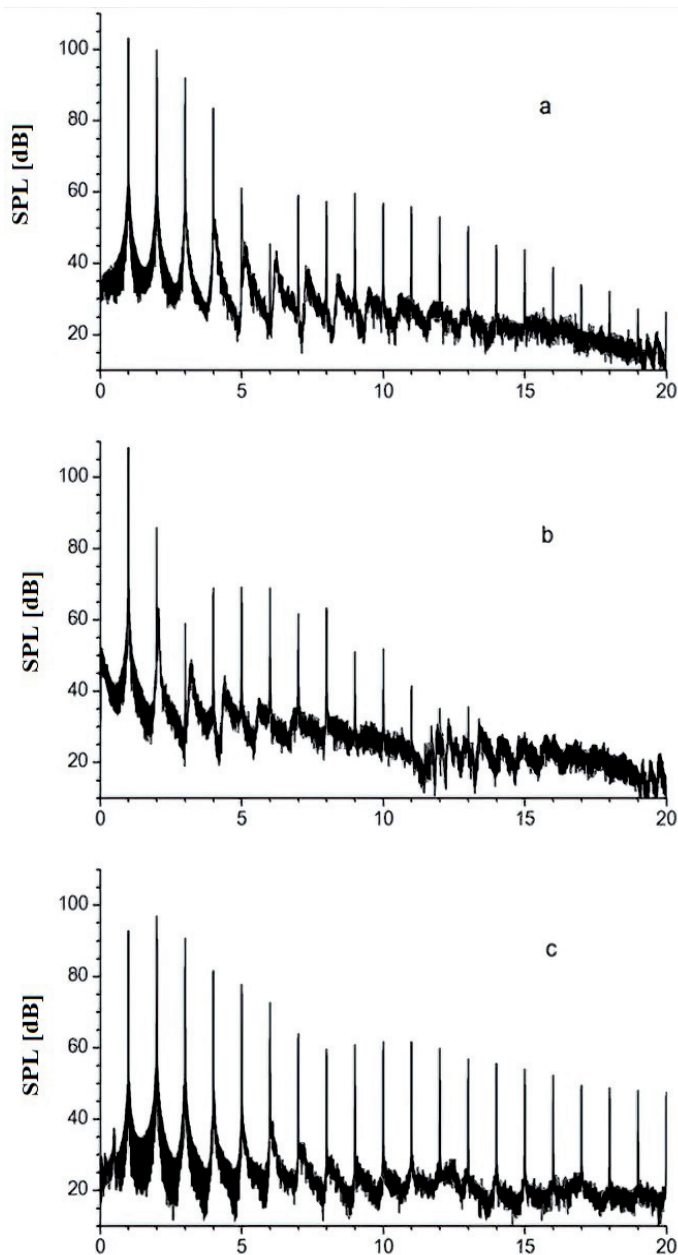


Fig. 7. Espectros medidos de un Diapasón (normal; a), una Flauta (ancha; b), y un tubo Salicional (estrecho; c).

mucho menores que la longitud de onda del sonido, ambas pueden considerarse fuentes simples (monopolos).¹³ Mediciones mediante un sistema de cámara acústicas confirman este modelo de fuente simple.¹⁶ La figura 8 muestra que las fuentes del sonido son realmente las aberturas en la boca y en el extremo abierto de la tubo. Basado en el registro de la primera parcial (fundamental) en la figura 8a (véase <http://acousticstoday.org/8a.mp4>) el sonido se irradia en fase pero con diferente intensidad. La presión acústica es mayor en la boca. La figura 8b (ver <http://acousticstoday.org/8b.mp4>) muestra que las dos fuentes irradian en fase opuesta. La fuente simple en la boca es generalmente mucho más fuerte que la fuente en el extremo abierto.

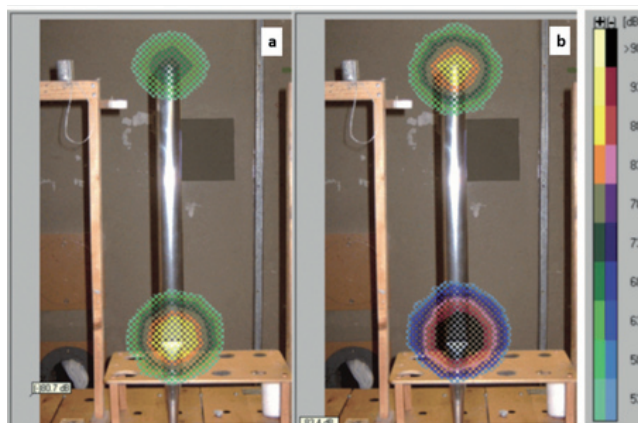


Fig. 8. Radiación sonora en las partes primera (a) y segunda (b). Los colores corresponden a la intensidad del sonido. (véase <http://acousticstoday.org/8a.mp4> y <http://acousticstoday.org/8b.mp4>).

La envolvente de los armónicos del espectro sonoro en la boca presenta una estructura de forma con un mínimo visible (ver figuras 4b y 7) debido a la posición relativa de las armónicas parciales y los *eigenmodos* vecinos. Debido al estiramiento de las frecuencias propias, las partículas armónicas se desplazan gradualmente de los picos de los *eigenmodos* en el valle entre ellos y luego más lejos hacia el pico del *eigenmodo* vecino inferior. Si el armónico está cerca de la *eigenfrecuencia*, el armónico parcial será amplificado por la *eigenresonancia*. Un armónico parcial que cae a medio camino entre dos modos no será amplificado mientras que el armónico parcial más cercano al mínimo entre dos *eigenmodos* será el más pequeño. Por lo tanto, se puede observar un formante mínimo en los espectros medidos en la boca. Debido a que el estiramiento es más pronunciado para tubos más anchos, la posición del formante mínimo depende de la relación diámetro-longitud del tubo.

Espectros de sonido medidos en la boca de un tubo normal (Diapasón), ancho (flauta), y estrecho (*Salicional* o de cuerda) muestran claramente este efecto (figura 7). Para el tubo Diapasón, el primer mínimo se encuentra en la sexta parcial (figura 7a). Para el tubo de flauta, el mínimo se produce alrededor del tercer parcial (figura 7b); para el tubo *Salicional* se desplaza hasta el octavo parcial (figura 7c).

Diferentes cubiertas espectrales en la boca y en el extremo abierto

Se ha demostrado que el campo acústico radiado corresponde al de dos fuentes simples situadas en las aberturas de los tubos (ver figura 8). Las fuentes simples irradian en fase para los armónicos parciales impares y fuera de fase para los pares. La fuerza es diferente para ambas fuentes, y el dos aberturas irradian diferentes espectros.¹³ Los espectros del sonido irradiado en las aberturas es diferente porque las ondas estacionarias en el tubo están asimétricamente localizadas (ver figuras 4 y 6). Porque el extremo corrección es inversamente proporcional al área de la abertura,¹³ la envoltura mínima se produce para el armónico parcial inferior en la boca que en el extremo abierto. Es decir, los envoltorios espectrales en la boca y el extremo abierto siempre son diferentes.

IRREGULARIDADES EN LA ALTA FRECUENCIA

Parte del espectro

Se pueden causar irregularidades en el rango de armónicos superiores por la excitación de resonancias transversales (corte transversal *eigenmodos*) del tubo. Las filas de tubos pueden tener armónicos parciales en el rango de resonancias transversales; por lo tanto, pueden aparecer resonancias transversales en el espectro entre los armónicos parciales (figura 7b, primera resonancia transversal alrededor del parcial undécimo). Estas resonancias se excitan por el ruido de alta frecuencia en el labio superior.

Las irregularidades en el espectro también pueden ser causadas por las vibraciones de la pared. Se ha demostrado que las vibraciones de la pared no pueden irradiar sonido directamente.^{17, 18} Por otra parte, existe un acoplamiento lineal entre la columna de aire y la pared del tubo para tubos rectangulares¹⁶ y también para tubos cilíndricos si la sección transversal del tubo no es un círculo perfecto, pero es ligeramente elíptica o la pared es muy delgada.¹⁹ En estos casos, las vibraciones de la pared pueden influir en el sonido irradiado en las aberturas, especialmente durante el transitorio.^{16, 19} Si un modo de vibración aguda está cerca de un *eigenmodo* o armónica parcial del sonido de los tubos, ambos modos estarán acoplados, lo que lleva a un ligero desentono del componente de sonido correspondiente. Sin embargo, tal coincidencia es muy rara en la práctica. La figura 9 muestra los diagramas de vibración registrados por un vibrómetro láser tridimensional (3-D) de un par de tubos Diapason G. La figura 9a (<http://acousticstoday.org/9a.mp4>) muestra los tubos de metal liso (aleación de estaño-plomo) en el quinto parcial (974 Hz) y la figura 9b (<http://acousticstoday.org/9b.mp4>) muestra la tuberías de zinc en el quinto parcial (misma frecuencia). Es evidente que a pesar de la misma frecuencia de medición, los tubos hechos de diferentes materiales muestran muy diferente modo de vibración.

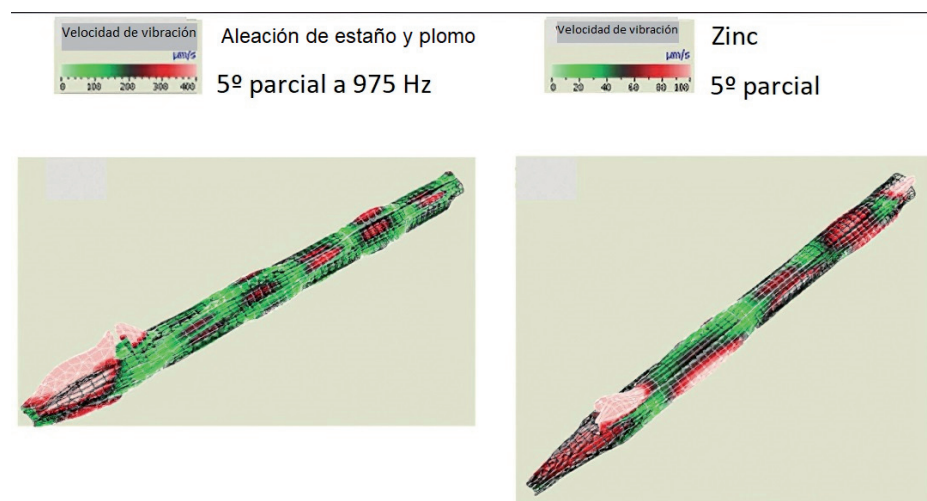


Fig. 9. Forma de vibración del par de tubos Diapason G. Rojo indica que las paredes del tubo son vibradas duro y verde significa menos vibración. a: Tubo de metal liso (aleación de estaño-plomo) en la quinta parte parcial (974 Hz, véase <http://acousticstoday.org/9a.mp4>). b: Tubo de zinc en el quinto parcial (y la misma frecuencia, véase <http://acousticstoday.org/9b.mp4>).

La figura 10 muestra la representación 3-D de la ataques transitorios (ataque; cómo se construirán las parciales en tiempo) del mismo par de tubos Diapasón G (mostrado hasta el sexto parcial), y los ruidos entre las parciales también se registran. Es obvio que los ataques de los dos tubos son muy similares. Los experimentos mostraron que las diferencias en los ataques registrados con tubos hechos de diferentes materiales no son más grandes que con dos ataques sucesivos de los mismos tubos.

Las explicaciones anteriores demuestran que los mecanismos influyen en el sonido constante de las tuberías. Por otra parte, incluso las características más complicadas podrían asignarse a las propiedades físicas medibles y comprensibles de los tubos de órganos de combustión. Los resultados de la investigación en acústica de tubos de salida se pueden adaptar en la investigación aplicada para apoyar el trabajo diario de los órganos constructores. La siguiente sección presenta un ejemplo de las tendencias en la investigación aplicada.

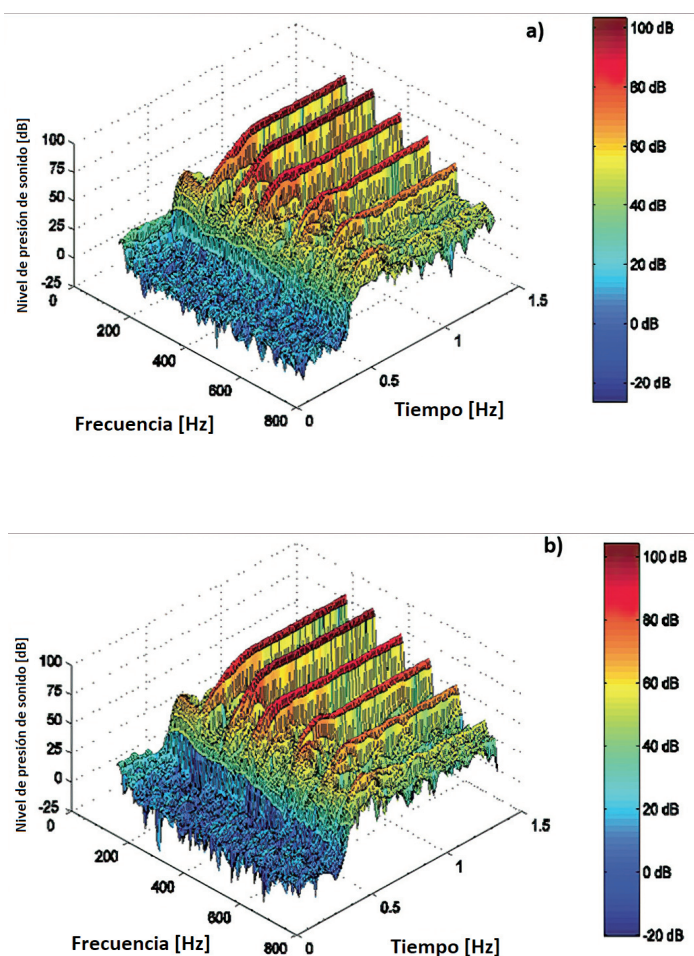


Fig. 10. Una representación en 3-D de los transitorios de ataque analizados del par de tubos Diapasón G (igual que se muestra en la Figura 9). El gráfico muestra el inicio del sonido de la tubería y, por lo tanto, cómo las partes parciales de las diferentes frecuencias se acumulan en el tiempo. a: Hecho de metal liso (aleación de estaño-plomo). b: Hecho de zinc.mp4). b: Tubo de zinc en el quinto parcial (y la misma frecuencia, véase <http://acousticstoday.org/9b.mp4>).

Diseño sonoro de tubos

Los tubos de órgano tipo flauta son semiabiertos cuyo resonador consiste en dos partes principales: una recta principal cilíndrica y una libre más corta y más delgada unida a su parte superior (figura 11, arriba a la izquierda). La longitud y el diámetro puede variar, y esto hace posible que el ajustar el timbre. Por ejemplo, los tubos de los órganos del estilo barroco deben tener un sonido rico en el quinto (tercer armónico) puro, mientras que los instrumentos de estilo romántico requieren más de una tercera mayor (quinto armónico) en el sonido. Para poder para cumplir estos requisitos, se necesitan reglas especiales de diseño para determinar las dimensiones de los tubos de manera que se pueda alcanzar el carácter deseado del sonido. El proceso de determinar las dimensiones geométricas apropiadas de los tubos de órganos con el fin de lograr un timbre predefinido se conoce como diseño sonoro.

La construcción del tubo de desfogue fue estudiado por diferentes investigadores, sobre todo Helmholtz. Su conclusión fue que para reforzar el quinto armónico en el sonido, lo mejor es tener un desfogue de una longitud de dos quintos de la del resonador principal.²⁰ Al parecer, en un examen más reciente, la configuración propuesta por Helmholtz resultó ser el menos favorable.²¹ En el estudio iniciado por los constructores de órganos y realizado por los autores de este artículo, se estableció una novedosa metodología para el diseño sonoro de tubos y se implementó en una herramienta de software.

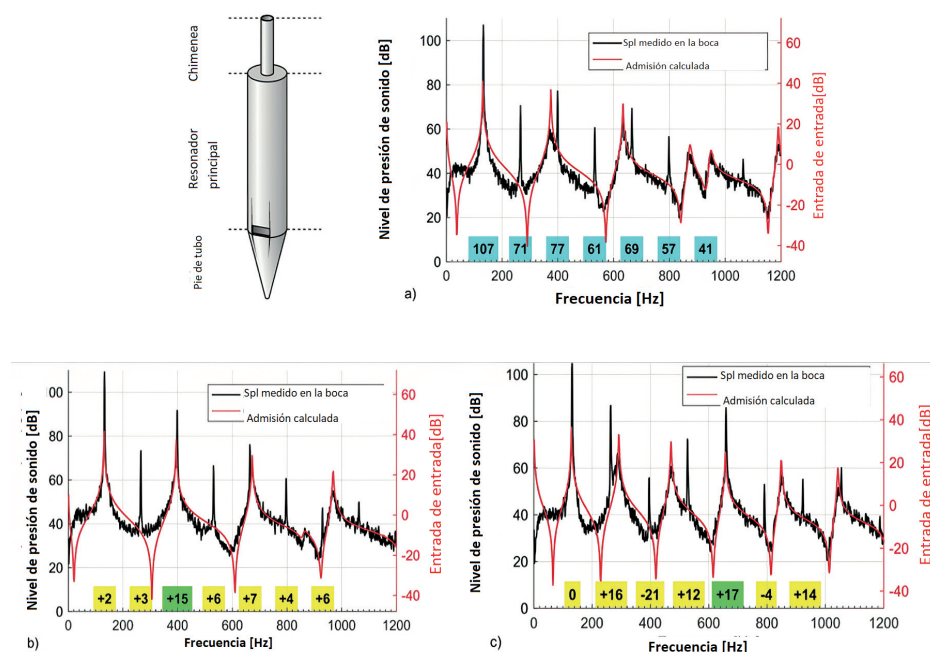


Fig. 11. Arriba a la izquierda: bosquejo de un tubo de órgano de chimenea. a y c: Espectros medidos (negro) y entrada calculada (rojo) de las tuberías de chimenea experimentales. a: Diseño de la pipa de chimenea de referencia. Los números en el fondo azul son las amplitudes de las primeras siete parciales armónicas. b: Diseño optimizado que mejora el tercer armónico (quinto puro) por 15 dB. c: Diseño optimizado que mejora el quinto (tercer mayor) por 17 dB. Los números en los fondos verde y amarillo muestran los niveles relativos de los armónicos comparados con el tubo de referencia.

La idea del enfoque de diseño sonoro propuesto es afinar las frecuencias propias del resonador para que coincidan con las frecuencias de los armónicos parciales predefinidos del sonido.²² Cuando un armónico parcial se traslapa con una *eigenfrecuencia*, el *eigenmodo* correspondiente consigue excitarse muy eficientemente y por lo tanto se puede esperar la amplificación del armónico. Mediante simulación por computadora, se calcula la llamada admisión de entrada. Los picos de la admisión de entrada corresponden a los picos de *eigenresonancias*. Es importante que los picos de las curvas rojas en la figura 11 coincidan con la armónica parcial a ser mejorada. Los espectros sonoros medidos en estado estacionario se muestran en figura 11a-c. En cada diagrama, la presión acústica medida en la boca del tubo y la admisión de entrada calculada se muestran por las líneas negras y rojas, respectivamente. La figura 11a muestra el tubo de referencia con la amplitud de la primeros siete armónicos, indicados por los números en el fondo azul. El tubo de referencia tiene un componente fundamental fuerte en su sonido mientras que los armónicos superiores son muy débiles. La figura 11b,c muestra los resultados optimizados para los armónicos tercero y quinto, respectivamente. Los números en el fondo verde indican la amplificación del objetivo armónico parcial en comparación con los niveles medidos en el caso del tubo de referencia. Los números en el fondo amarillo muestran los mismos cambios en los niveles de los otros armónicos. Como se puede ver, los resonadores optimizados pueden mejorar los armónicos dirigidos por más de 15 dB manteniendo la frecuencia fundamental constante. Esta amplificación puede considerarse sustancial si se tiene en cuenta que los tubos experimentales sólo diferían en la geometría de sus resonadores.

CONCLUSIONES

La intención de los autores de este trabajo fue demostrar que la investigación sobre tubos de órganos conduce a una mejor comprensión de cómo funcionan. Además, la investigación puede proporcionar explicaciones científicas para apoyar o refutar creencias establecidas de los constructores de órganos y, por último pero no menos importante, puede proporcionar nuevos resultados científicos y herramientas para mejorar aún más el arte de la construcción de órganos de tubo.

REFERENCIAS

1. Miklós, A., and Angster, J. (2000). Properties of the sound of flue organ pipes. *Acta Acustica united with Acustica* 58, 611-622.
2. Fletcher, N. H., and Rossing, T. D. (1991). *The Physics of Musical Instruments*. Springer-Verlag, New York.
3. Miklós, A., Angster, J., Pitsch, S., and Rossing, T. D. (2003). Reed vibration in lingual organ pipes without the resonators. *The Journal of the Acoustical Society of America* 113, 1081-1091.
4. Miklós, A., Angster, J., Pitsch, S., and Rossing, T. D. (2006). Interaction of reed and resonator by sound generation in a reed organ pipe. *The Journal of the Acoustical Society of America* 119, 3121-3129.
5. Yoshikawa, S., and Saneyoshi, J. (1980). Feedback excitation mechanism in organ pipes. *The Journal of the Acoustical Society of Japan* (E) 1, 175-191.

6. Verge, M. P., Fabre, B., Mahu, W. E., and Hirschberg, A. (1994). Feedback excitation mechanism in organ pipes. *The Journal of the Acoustical Society of America* 95, 1119-1132.
7. Fletcher, N. H. (1996). Sound production by organ flue pipes. *The Journal of the Acoustical Society of America* 60, 926-936.
8. Töpfer, J. G. (1888). *Die Theory und Praxis des Orgelbaues. Zweites Buch*, Voigt, Weimar, Germany, pp. 71-83.
9. Mahrenholz, C. (1987). *Berechnung der Messuren. Orgelbau Fachverlag Rensch, Lauffen am Neckar, Germany, Chap. B., pp. 35-125.*
10. Angster, J., and Miklós, A. (1995). Documentation of the sound of a historical pipe organ. *Applied Acoustics* 46, 61-82.
11. Korn, G. A., and Korn T. M. (1975). *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*. McGraw-Hill, New York, Chap. 4.11.4, pp. 140-142.
12. Nelkon, M., and Parker, P. (1970). *Advanced Level Physics*. Heinemann Educational Books Ltd., London, pp. 640-674.
13. Angster, J., and Miklós, A. (1998). Sound radiation of open labial organ pipes; The effect of the size of the openings on the formant structure. In *Proceedings of the International Symposium on Musical Acoustics (ISMA)*, Leavenworth, WA, June 26 to July 1, 1998, pp. 267-272.
14. Fabre, B., Hirschberg, A., and Wijnands, A. P. J. (1996). Vortex shedding in steady oscillation of a flue organ pipe. *Acta Acustica united with Acustica* 82, 863-877.
15. Angster, J., Paál, G., Garen, W., and Miklós, A. (1997). Effect of voicing steps on the stationary spectrum and attack transient of a flue organ pipe. *Proceedings Institute of Acoustics* 19, 285-294.
16. Angster, J., Dubovski, Z., Pitsch, S., and Miklós, A. (2011). Impact of the material on the sound of flue organ pipes (Acoustic and vibration investigations with modern measuring techniques). In Birnbaum, C. (Ed.), *Analysis and Description of Music Instruments Using Engineering Methods*. Stiftung Händel-Haus (Handel House Foundation), Halle (Saale), Germany, pp. 34-41.
17. Backus, J., and Hundley, T. C. (1965). Wall vibrations in flue organ pipes and their effect on tone. *The Journal of the Acoustical Society of America* 39, 936-945.
18. Angster, J., Paál, G., Garen, W., and Miklós, A. (1998). The effect of wall vibrations on the timbre of organ pipes. In *Proceedings of the 16th International Congress on Acoustics and 135th Acoustical Society of America Meeting*, Seattle, WA, June 20-26, 1998, pp. 753-754.
19. Kob, M. (2000). Influence of wall vibrations on the transient sound of flue organ pipes. *Acta Acustica united with Acustica* 86, 642-648.
20. Helmholtz, H. (1954). *On the Sensation of Tone*. Dover, New York.
21. Kokkermans, S. J. J. M. F., Verge, M.-P., Hirschberg, A., Wijnands, A. P. J., and Schoffelen, R. L. M. (1999). Acoustic behavior of chimney pipes. *The Journal of the Acoustical Society of America* 105, 546-551.
22. Rucz, P., Trommer, T., Angster, J., Miklós, A., and Augustinovicz, F. (2013). Sound design of chimney pipes by optimization of their resonators. *The Journal of the Acoustical Society of America* 133, 529-537.

Clasificador de objetos en MATLAB® con redes neuronales de aprendizaje profundo

Allison Guzmán Lembo, Carlos Daniel Mayorga Alvarado, Jimena Fernanda Dávila Vázquez, Jonathan Martínez Reyna, Angel Rodriguez-Liñan, Luis M. Torres-Treviño

Universidad Autónoma de Nuevo León,
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
angel.rodriguezln@uanl.edu.mx,

RESUMEN

En este trabajo, de manera introductoria se ilustra la implementación de tres redes neuronales preentrenadas con el paradigma de aprendizaje profundo en el software MATLAB®, que pueden reconocer objetos en imágenes capturadas por una cámara. Mediante experimentos para reconocer objetos, se determinó cuál de estas redes tuvo mejor desempeño, aprovechando una base de datos estándar de imágenes. Dichos resultados se ilustran con ejemplos del uso del software y con datos comparativos de los aciertos.

PALABRAS CLAVE

Red neuronal artificial, aprendizaje profundo, AlexNet, GoogLeNet, VGG-16, reconocimiento de imágenes.

ABSTRACT

In this work, an introduction to the implementation of three pre-trained neural networks with Deep Learning is illustrated in MATLAB®, for recognition of objects from images acquired by a camera. Through experiments to recognize objects, it was determined which of these networks had better performance, taking advantage of a standard database of images. These results are illustrated with examples with the software and with comparative data.

KEYWORDS

Artificial neural network, deep learning, AlexNet, GoogLeNet, VGG-16, image recognition.

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales objetivos y preocupaciones de la humanidad a lo largo de la historia, ha sido el poder diseñar y construir máquinas capaces de realizar diversas actividades con cierta autonomía. De los avances alcanzados en este sentido, se han llegado a definir métodos para diseñar sistemas, que tomen decisiones o realicen acciones (por ejemplo, encender/apagar iluminación, control automático de válvulas en la industria, o el reconocer un objeto en una imagen), de acuerdo con los requerimientos de una actividad. En general este proceso de acciones puede verse como un sistema que procesa variables de entrada, para generar variables de salida.¹

Este proceso para toma de decisiones, acciones de control o procesamiento de la información, dependiendo del caso, puede realizarse con diversas herramientas como algoritmos de procesamiento de señales y datos, esquemas convencionales de control automático, y técnicas de inteligencia artificial (como las redes neuronales artificiales), entre otras. Las redes neuronales artificiales tienen la ventaja de ofrecer posibles soluciones a problemas que no pueden ser resueltos por esquemas de procesamiento o de control convencional, ante una gran cantidad de variables de entrada o de la complejidad del problema. Las redes neuronales han sido un importante avance en la inteligencia artificial y se han hecho cada vez más accesibles al público en general, ya que tienen aplicaciones en videojuegos, asistentes virtuales, servicios financieros, agentes autónomos, entre otros.

Por otro lado, para reconocimiento de una imagen se identifican varias etapas, que consisten en la adquisición de la imagen, un preprocesamiento de la imagen, extracción de características y finalmente se comparan sus características con las de imágenes conocidas, logrando entonces el reconocimiento de un objeto.¹

Particularmente, las redes neuronales son unas de las herramientas que han tenido más avance y desarrollo para ejecutar estas etapas, y por fin, reconocer imágenes. Por ejemplo, gracias a ello se ha logrado una mejor precisión para detección en sistemas de vigilancia, mejora en entrenamientos basados en imágenes y video, o para diagnóstico de tumores.^{2,3}

Considerando la literatura científica en esta área, en el trabajo de Coronel Tobar¹ se utilizó una red neuronal con una capa de entrada de 10304 nodos. Las ventajas de este trabajo es su fácil implementación que no requiere cálculos complejos y que las variaciones de iluminación no son muy significativas, ya que su procesamiento está en términos de los niveles de gris de la imagen original.

Otro sistema que permite reconocer diferentes figuras geométricas adquiere imágenes a color con una cámara web con una resolución de 480 filas por 640 columnas, y luego genera una imagen en blanco y negro de 340 píxeles⁴. La red de clasificación de color tiene 3 entradas: la componente roja, la componente azul y la componente verde, todas con un rango de 0 a 255. El número total de capas de la red es 4, una capa de entrada que tiene tres neuronas, dos capas ocultas y una capa de salida lineal que tiene 2 neuronas. La función de activación para las 2 capas ocultas es la función tangente sigmoidea.⁴

Otro trabajo, consiste en el desarrollo de un sistema de reconocimiento de imágenes con dispositivos móviles, el cual debe ser capaz de funcionar utilizando una función de GaussianBlur, para el algoritmo de suavizado en reconocimiento de hojas de plantas, ya que tiene en cuenta el peso de los píxeles más cercanos que los alejados. Utiliza una base de datos formada por 25 imágenes de 12 tipos de plantas distintas y un tipo de red neuronal de retro propagación, con arquitectura de 7 neuronas de entrada y 2 neuronas en la capa oculta.⁵

Entre las ventajas de las redes de retro propagación, es que aprovechan la naturaleza paralela de las redes neuronales para reducir el tiempo requerido por un procesador secuencial para determinar la correspondencia entre unos patrones dados.

En el presente trabajo, se introduce al uso de un toolbox para reconocimiento de objetos a partir de su imagen mediante una red neuronal. La red neuronal debe ser primeramente entrenada con un conjunto de imágenes y posteriormente se prueba

la eficiencia del sistema, utilizando una base de datos de imágenes estándar. Además, se calcula el porcentaje de aciertos del sistema de reconocimiento.

El resto del documento se organiza de la siguiente manera: Primero se explican los conceptos principales de las redes neuronales, luego se explica la metodología que se utiliza para la implementación y ajuste de las redes neuronales preentrenadas en MATLAB®, posteriormente se explica la base de datos que se utilizó para entrenamiento y pruebas. Se ilustran los resultados del reconocimiento con tablas comparativas. Finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas.

REDES NEURONALES

Una neurona artificial posee diversas entradas ponderadas, un bloque sumador, una función de activación y su respectiva salida. ⁴ En la figura 1 se muestra la estructura de una neurona artificial.

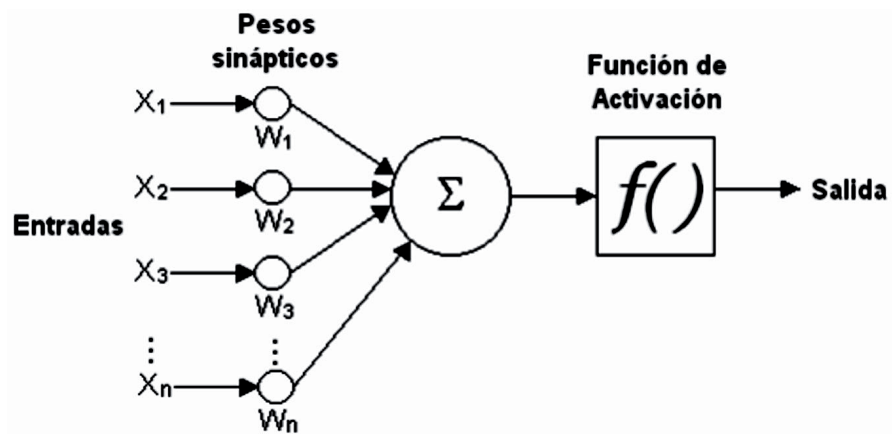


Fig. 1. Estructura de una neurona artificial [imagen obtenida de⁴].

Como se ilustra en la figura 2, las redes neuronales están formadas por un vector o capa de entrada, capas ocultas y capa de salida. El vector de entrada contiene las señales provenientes de las fuentes externas; las capas ocultas se encuentran entre el vector de entrada y la capa de salida, el número de capas ocultas puede ser desde cero hasta un número elevado; la capa de salida es la que transmite la respuesta de la red al medio externo. ⁵

En una red de retro propagación, el error se propaga de manera inversa al funcionamiento normal de la red, a esto también se le llama método del gradiente descendiente. A continuación, se describe el algoritmo de propagación hacia atrás o regla delta generalizada.⁶

1. Se inicializan los valores de los pesos sinápticos de toda la red; por lo general se asignan valores aleatorios.
2. Se ingresa un ejemplo de entrada para entrenamiento de la red ($XP = [XP1, \dots, XPN]$), junto con su salida esperada ($YP = [YP1 \dots YPM]$).
3. Se calcula la entrada total de cada neurona en cada capa oculta, mediante la ecuación

$$entrada_{pj}^h = \sum_{i=1}^N W_{pj}^h * x_{pi} + w_{j0}^h.$$

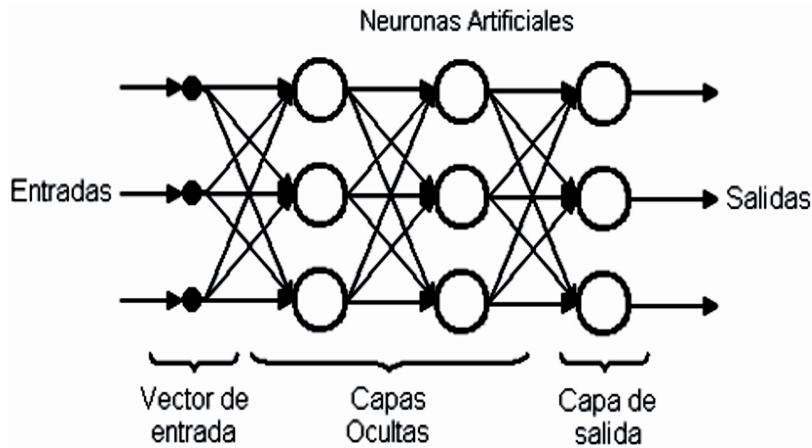


Fig. 2. Esquema de red neuronal artificial [imagen obtenida de⁵].

4. Se calculan las salidas de la capa oculta, mediante

$$i_{pj} = f^h(entrada_{pj}^h)$$

5. Se calcula la entrada total de cada neurona de la capa de salida, con

$$entrada_{pk}^0 = \sum_{j=1}^L 1 W_{kj}^0 i_{pj} + w_k^0$$

6. Se calculan las salidas de la red:

$$o_{pk} = f^0(entrada_{pk}^0)$$

7. Se calculan los términos de error para las neuronas de la capa de salida:

$$\delta_{pk}^0 = (y_{pk} - o_{pk}) * f^0(entrada_{pk}^0)$$

8. Se calculan los términos de error para las neuronas de la capa oculta:

$$\delta_{pj}^h = f^h(entrada_{pj}^h) * \sum_{k=1}^M 1 \delta_{pk}^0 * w_{kj}^0$$

9. Se actualizan los pesos sinápticos de las neuronas de la capa de salida, como

$$w_{kj}^{0nuevo} = w_{kj}^{0actual} + \eta * \delta_{pk}^0 * i_{pj}$$

10. Se actualizan los pesos sinápticos de la capa oculta, con

$$w_{ji}^hnuevo = w_{ji}^hactual + \eta * \delta_{pj}^h * x_{pi}$$

11. Si no existen más ejemplos de entrenamiento, se calcula el error cuadrático medio de todos los ejemplos, mediante la ecuación

$$Error = \sum_p \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M ((y_{pk} - o_{pk}))^2.$$

Aprendizaje profundo (Deep Learning)

Una red neuronal de aprendizaje profundo consiste en unir varias capas de neuronas; la diferencia con las redes neuronales tradicionales radica en la forma de conectarse entre las capas y en la función de activación. Las capas

internas tienen la función de crear atributos de manera automática, una tarea que usualmente se realizaba ‘a mano’. Esta característica es lo que ha impulsado el uso de estas redes de manera masiva, sobre todo para el procesamiento de imágenes.

Las formas de conectividad entre capas son básicamente de dos tipos: (a) convolución (conv), (b) conexión total, y (c) agrupación (Pooling). La conectividad de convolución realiza una lectura focalizada llamada kernel en un área específica de la capa de neuronas, que se desplaza por todas las neuronas de la capa. Todas las señales del kernel son entradas de una neurona artificial, que se ponderan con pesos ajustables y se aplica la función de activación muy fácil de implementar llamada ReLu, además de las funciones tangenciales, Sigmoidales o Gaussianas. En la conexión total, cada entrada se pondera y se le aplica una función de activación para enviar la señal de salida a la siguiente capa, ésta es la forma tradicional de conectar las redes neuronales entre capas. En la operación de agrupamiento se reduce el número de neuronas requeridas en la siguiente capa, aplicando una función de agrupamiento (Pool) o de máximo (softmax) al kernel.

El aprendizaje profundo es una tecnología clave en los vehículos autónomos, que les permite distinguir entre un señalamiento de ‘Alto’, un peatón o un semáforo. Con el Aprendizaje Profundo, un modelo informático aprende a realizar tareas de clasificación directamente a partir de imágenes, texto o sonido. Los modelos de aprendizaje profundo pueden alcanzar una precisión de vanguardia que, en ocasiones, supera el desempeño humano. Los modelos se entrenan mediante un amplio conjunto de datos etiquetados y arquitecturas de redes neuronales que contienen muchas capas.

En algunos paquetes de software, existen herramientas o *Toolboxes* que facilitan a los usuarios programar y ajustar algoritmos de redes neuronales, como en MATLAB® algunos son los *Toolboxes* AlexNet,^{7, 8} GoogLeNet,^{9, 10} y VGG-168.¹¹

AlexNet^{7, 8} es una red neuronal convolucional que se entrena con más de un millón de imágenes. La red tiene 8 capas de profundidad y puede clasificar imágenes en 1000 categorías de objetos, como teclado, *mouse*, lápiz y muchos animales. Como resultado, la red ha aprendido ricas representaciones de características para una amplia gama de imágenes. La red tiene un tamaño de entrada de imagen de 227 por 227 píxeles. La red toma una imagen como entrada y genera una etiqueta para el objeto en la imagen junto con las probabilidades para cada una de las categorías de objetos. El aprendizaje por transferencia se usa comúnmente en aplicaciones de aprendizaje profundo. Puede tomar una red pre-entrenada y usarla como punto de partida para aprender una nueva tarea. Para un análisis más profundo de la red neuronal, MATLAB® pone a su disposición una vista que permite observar el comportamiento de toda la red, donde muestra las entradas, pesos, funciones de activación, convolución, secuencia, agrupación, normalización, utilidad y salidas, como se ilustra en las figuras 3 y 4.

GoogLeNet^{9, 10} es una red neuronal circumvolucional preentrenada de 22 capas profundas, ha sido entrenada sobre 1 millón de imágenes y puede clasificar imágenes en categorías de 1000 objetos (tales como teclado, taza de café,

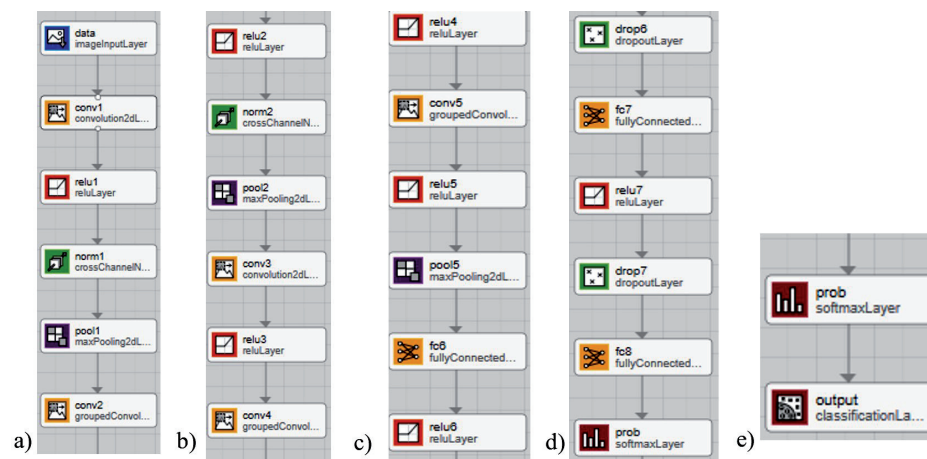


Fig. 3. Red Neuronal Alex Net en MATLAB®.

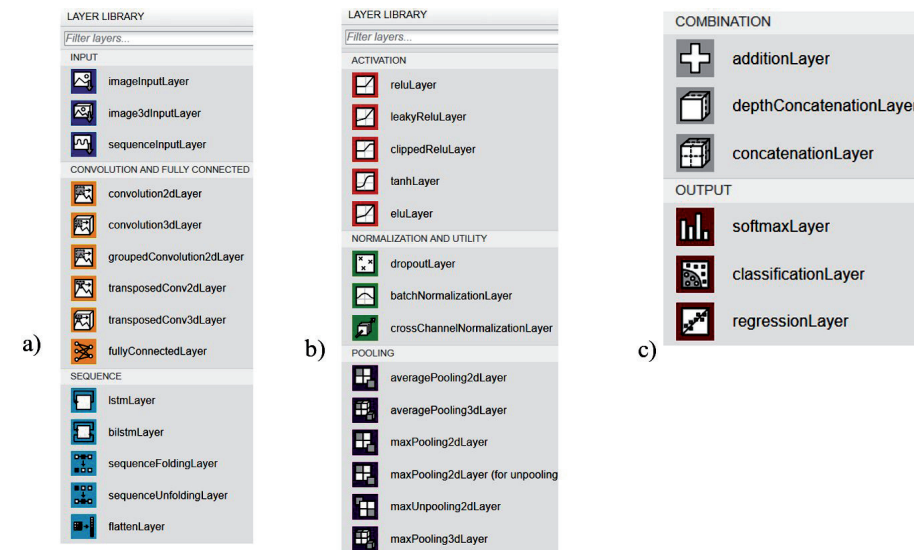


Fig. 4. Capas que Componen la Red Neuronal AlexNet.

lápiz y muchos animales). La red ha aprendido abundantes representaciones para una amplia gama de imágenes. La red tiene una imagen como entrada y genera la salida como una etiqueta o nombre del objeto de la imagen, junto con las probabilidades para cada una de las categorías de objeto. Su arquitectura consistía en 22 capas de profundidad, pero redujo el número de parámetros de 60 millones (en AlexNet) a 4 millones. MATLAB® permite observar completamente la red y el cómo está constituida. Tiene las entradas, salidas y pesos, funciones de activación, secuencia, agrupación, etcétera. Se pueden modificar los valores preestablecidos de las funciones de activación, pesos, convolución, secuencia, agrupación, normalización y utilidad, que se muestran las figuras 5 y 6.

VGG-168,¹¹ es una red neuronal convolucional que está entrenada por más de 1 millón de imágenes. La red es de 16 capas de profundidad y puede clasificar

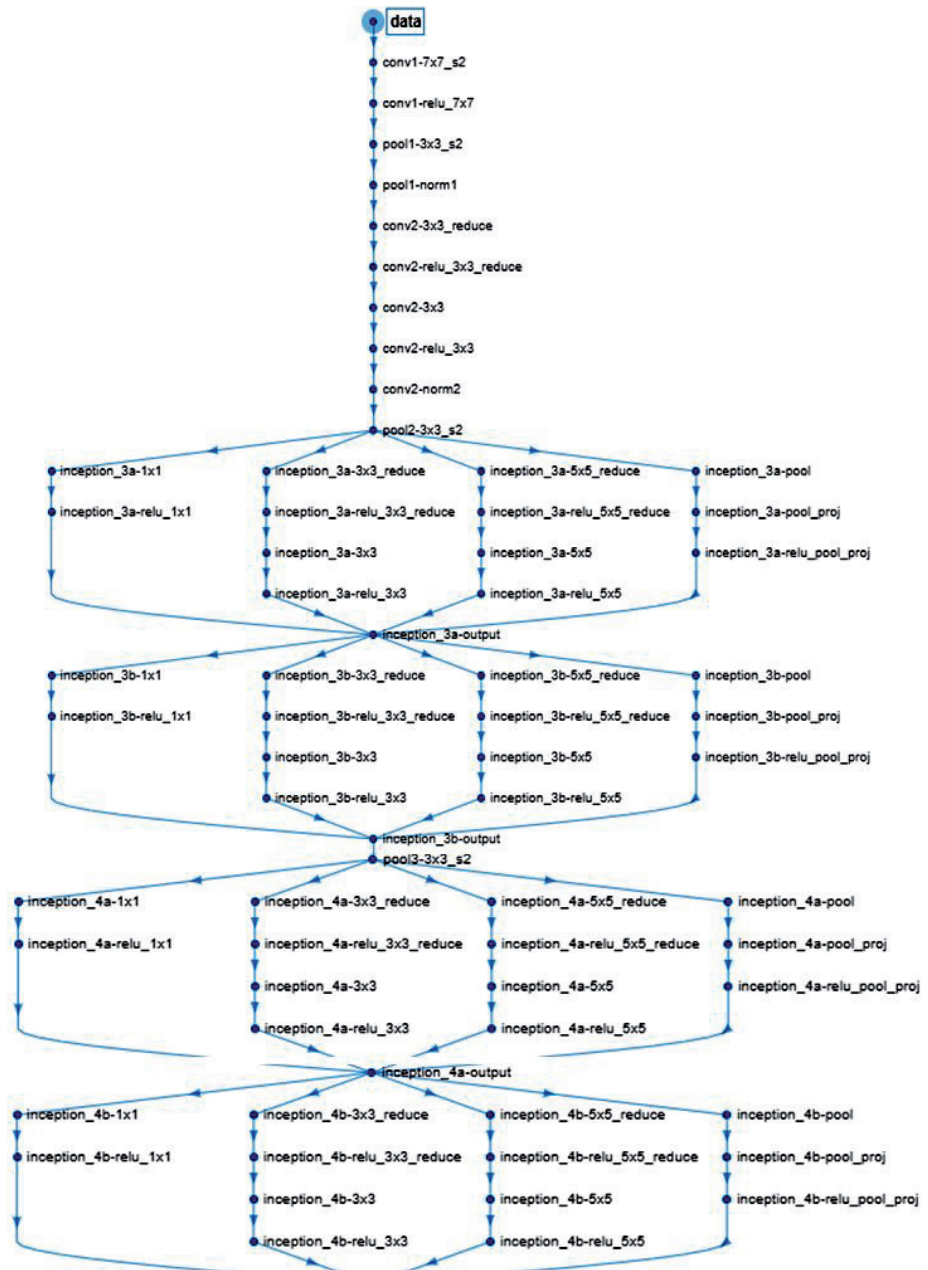


Fig. 5. Red neuronal GoogLeNet en MATLAB® (parte 1).

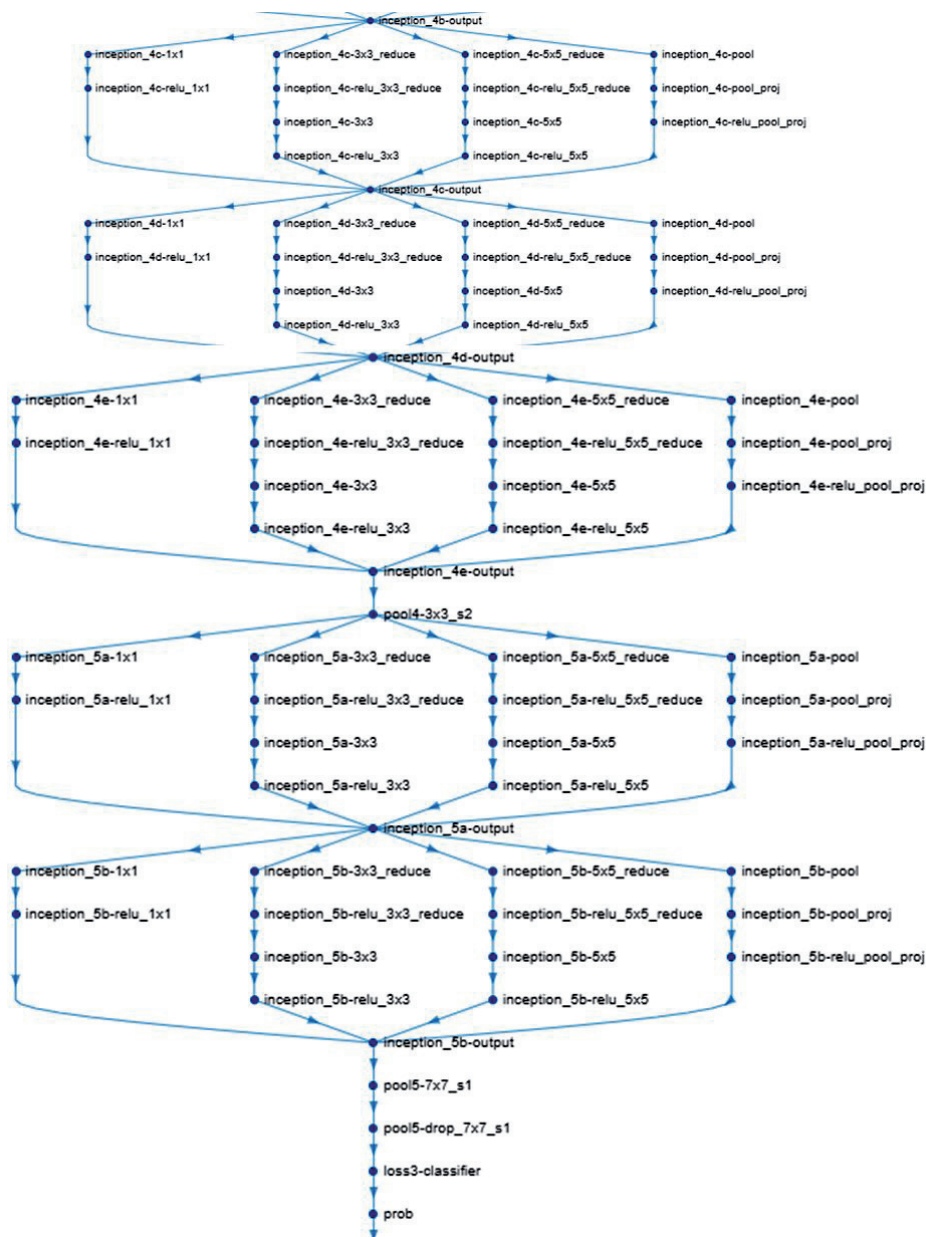


Fig. 6. Red neuronal GoogLeNet en MATLAB® (parte 2).

imágenes en categorías de 1000 objetos. Como resultado, la red ha aprendido representaciones abundantes de una amplia gama de imágenes. La red tiene un tamaño de imagen la entrada de 224 de 224 píxeles. Es muy atractiva debido a su muy uniforme arquitectura. Similar a AlexNet, sólo maneja convoluciones 3x3, pero muchos filtros. Actualmente es la opción más preferida en la comunidad para extraer características de las imágenes. Sin embargo, VGG-16 consta de 138 millones de parámetros, lo que puede ser un poco difícil de manejar. Para un mayor análisis de la red neuronal, MATLAB® pone a su disposición una vista que permite observar el comportamiento de toda la red, y permite modificar los valores preestablecidos de las funciones de activación, pesos, convolución, secuencia, agrupación, normalización y utilidad. En la figura 7 se muestra la vista de la red neuronal VGG-16 en MATLAB®.

En el trabajo de Siddharth Das,¹² se determinó que el mayor porcentaje de acierto de estas 3 redes neuronales preentrenadas es la VGG-16, con un 73.8%. Mientras que GoogLeNet resultó con un 68.8% y AlexNet con un 52.2%.

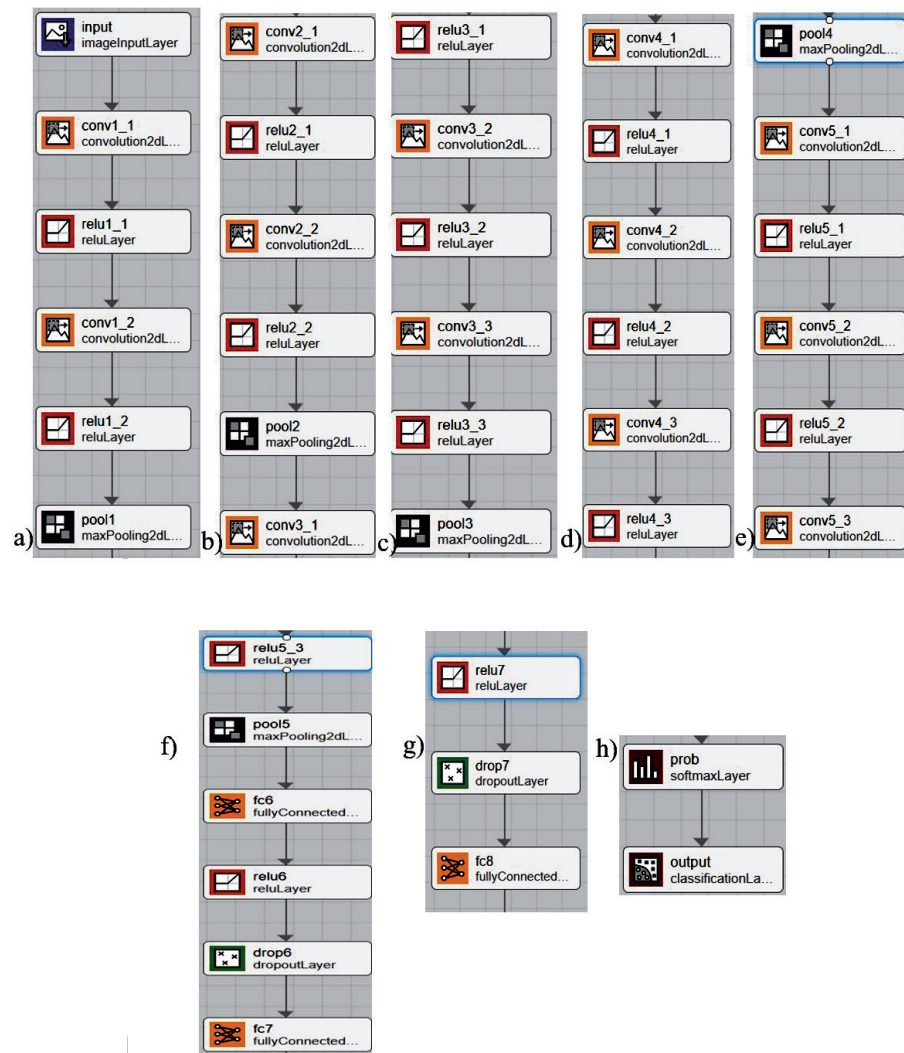


Fig. 7. De a) a h) se muestran las partes de la red neuronal VGG-16 en MATLAB®.

Uso del toolbox de MATLAB®

Luego de descargar estos 3 toolboxes de la página de MathWorks ^{9, 11, 13} (sólo es posible en las versiones MATLAB® R2018a en adelante), los pasos que se requieren para utilizarlos, a partir de la captura de imágenes con una cámara web, son los siguientes:

1. Se activa la cámara web mediante el comando.
`camera = webcam`
2. Para elegir la red preentrenada, se usa alguno de los 3 siguientes comandos:
`net = googlenet`
`net = alexnet`
`net = vgg16`
3. Se obtiene el tamaño de la imagen:
`inputSize = net.Layers(1).InputSize(1:2)`
4. Para hacer la captura de una imagen con la cámara web, se usan los comandos:
`figure;`
`im = snapshot(camera);`
5. Para la clasificación de objeto se necesita los comandos:
`image(im);`
`im= imresize(im,inputSize);`
`[label,score] = classify(net,im);`
6. La etiqueta del objeto reconocido y el porcentaje de acierto se pueden escribir como título en la imagen:
`title({char(label),num2str(max(score),2)});`
`title({char(label),num2str(max(score),2)});`

Con estos comandos, el resultado del reconocimiento se mostrará mediante una leyenda con la clase de objeto reconocido, con el por ciento de acierto y mostrando la captura de la imagen.

RESULTADOS DEL RECONOCIMIENTO DE OBJETOS MEDIANTE LAS REDES NEURONALES

A continuación, se ilustra el desempeño de los toolboxes explicados (AlexNet, GoogLeNet y VGG-16), para reconocimiento de objetos. Para ello se ejecutó un programa con los comandos de la sección anterior, colocando 50 objetos distintos ante la cámara web para su reconocimiento.

Las figuras 8a, 8b, 8c y 8d muestran los resultados al intentar reconocer algunos objetos ante la cámara web utilizando el toolbox de Alex Net.

Las figuras 9a, 9b, 9c y 9d muestran los resultados al intentar reconocer algunos objetos ante la cámara web utilizando el toolbox de GoogLeNet.

Las figuras 10a, 10b, 10c y 10d muestran los resultados al intentar reconocer algunos objetos ante la cámara web utilizando el toolbox de VGG-16.

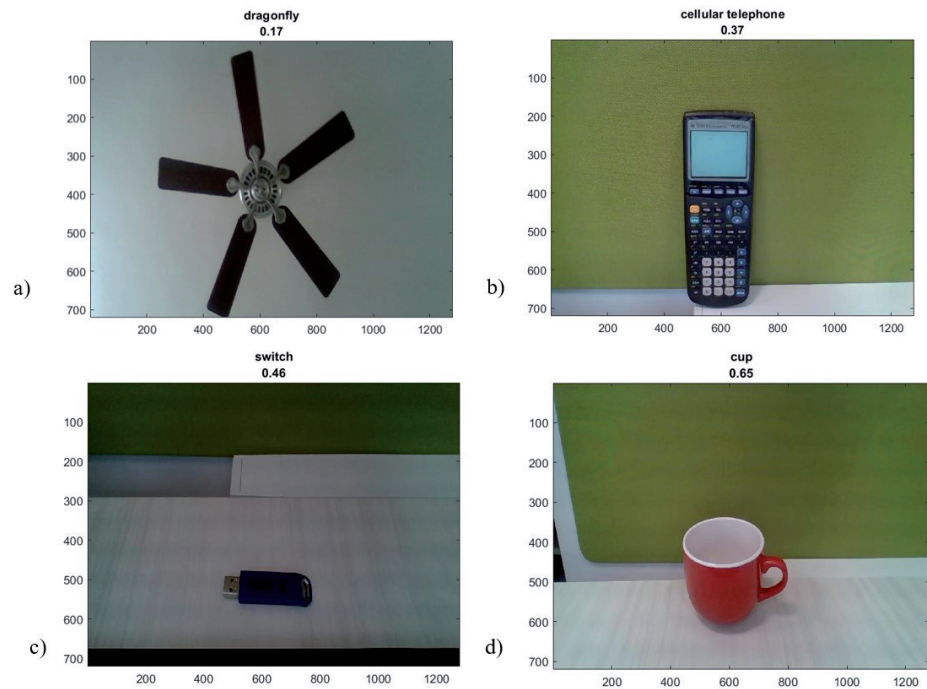


Fig. 8. Resultados de reconocimiento usando Alex Net.

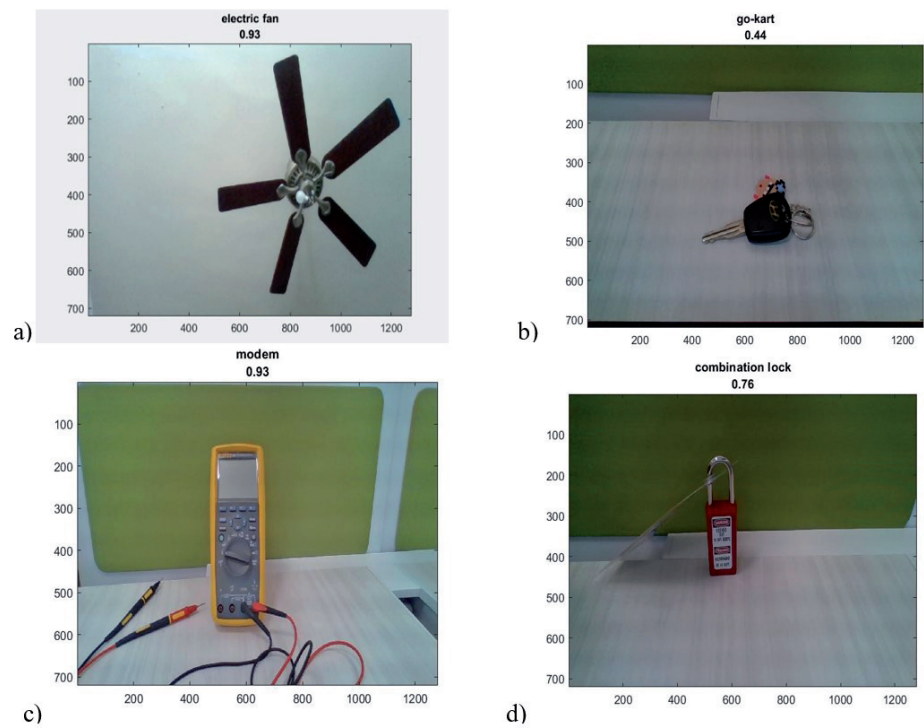


Fig. 9. Resultados de reconocimiento usando GoogLeNet.

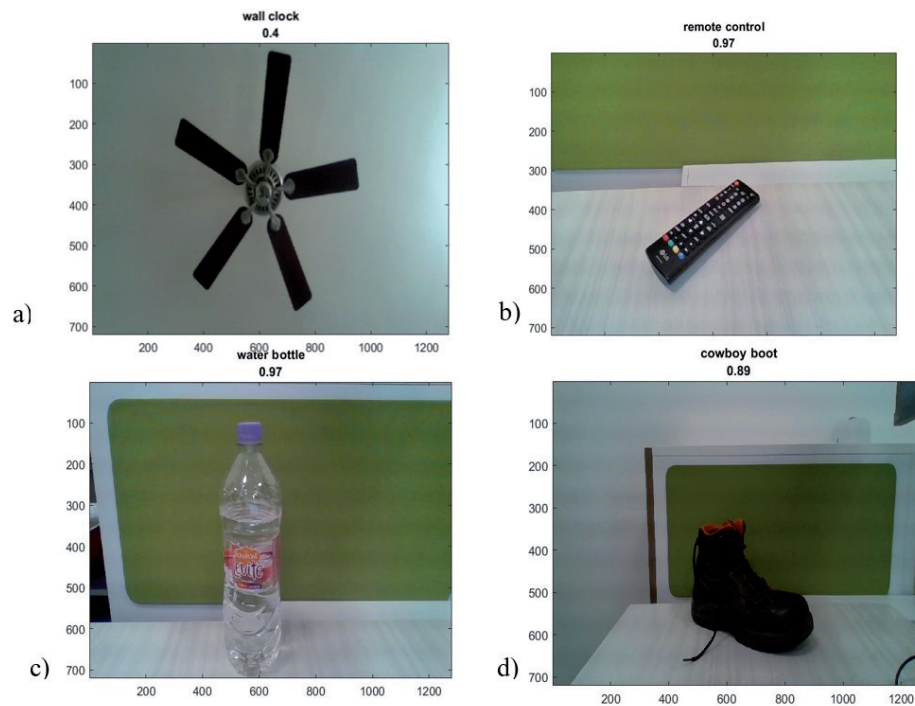


Fig. 10. Resultados de reconocimiento usando VGG-16.

Posteriormente, pueden modificarse los parámetros en los bloques de las figuras 3, 4 y 7 de las redes AlexNet y VGG-16, con el propósito de mejorar el desempeño de la red para el reconocimiento. Las variables que se pueden modificar son las que están marcadas como 'fc' (como se muestra en la figura 11), las cuales indican las conexiones que se hacen de las capas anteriores.

En el caso de las figuras 11 y 12, se pueden modificar los valores que están encerrados en color rojo. Sin embargo, estas redes de aprendizaje profundo ya están preentrenadas para un alto desempeño, por lo que ante algunas modificaciones arbitrarias de los parámetros podría disminuir el porcentaje de acierto.

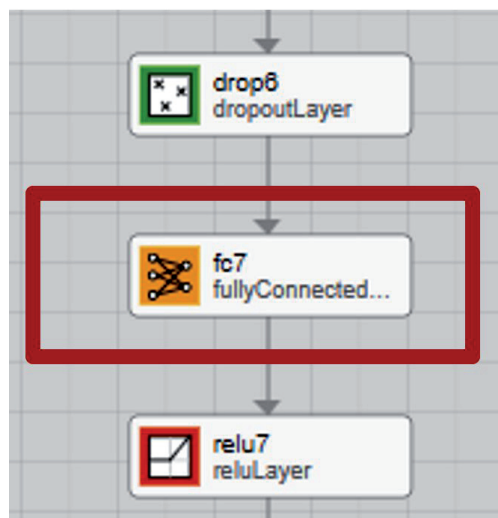


Fig. 11. Capa de Conexiones.

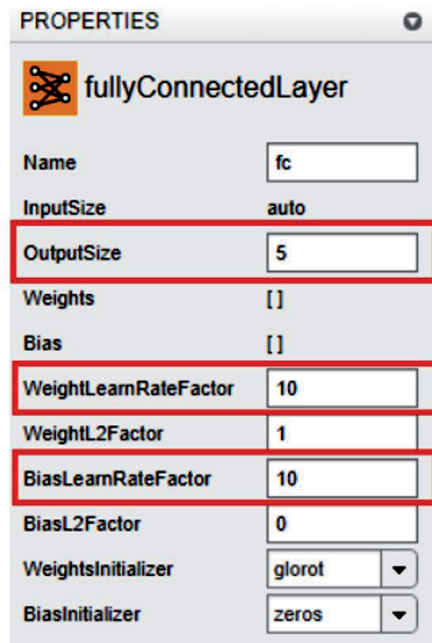


Fig. 12. Propiedades de la capa de conexiones.

Ante las pruebas realizadas con 50 imágenes, el porcentaje de aciertos con el toolbox AlexNet con sus parámetros por defecto fue del 48%, es decir, acertando en reconocer 24 de los 50 objetos.

El porcentaje de aciertos con el toolbox GoogLeNet con sus parámetros por defecto fue del 66%, es decir, acertando en reconocer 33 de los 50 objetos.

El porcentaje de aciertos con el toolbox VGG-16 con sus parámetros por defecto fue del 74%, es decir, acertando en reconocer 37 de los 50 objetos. Estos resultados se resumen en la figura 13.

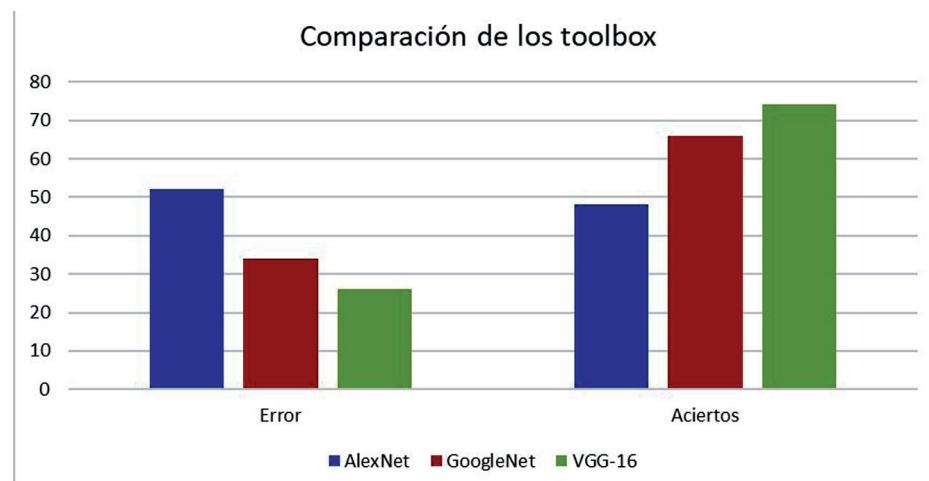


Fig. 13. Comparativa de porcentajes de acierto y error de cada red neuronal en las pruebas experimentales.

CONCLUSIONES

De los resultados de implementación y prueba de los tres toolboxes de redes neuronales, se concluye que la más amigable para utilizar y que cuenta con mayor porcentaje de aciertos es la VGG-16.

REFERENCIAS

1. Coronel Tobar, Hernán Fabricio. (2007). Reconocimiento de rostros utilizando redes neuronales. Tesis, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
2. Esteva, A., Kuprel, B., Novoa, R. A., Ko, J., Swetter, S. M., Blau, H. M., & Thrun, S. (2017). Dermatologist-level classification of skin cancer with deep neural networks. *Nature*, 542(7639), 115–118.
3. Yun Liu, Krishna Gadepalli, Mohammad Norouzi, George E. Dahl, Timo Kohlberger, Aleksey Boyko, Subhashini Venugopalan, Aleksei Timofeev, Philip Q. Nelson, Gregory S. Corrado, Jason D. Hipp, Lily Peng, Martin C. (2017). Detecting Cancer Metastases on Gigapixel Pathology Images. CoRR abs/1703.02442.
4. Ramírez González, D., Pulido Sarmiento, G., Gerardino Arévalo, B., Cruz Romero, J., Estupiñán Escalante, E., & Cancino Suárez, S. (2009). Adquisición y reconocimiento de imágenes por medio de técnicas de visión e inteligencia artificial. *ITECKNE*, 6(1), 5-13.
5. García García, Pedro Pablo. (2013). Reconocimiento de imágenes utilizando redes neuronales artificiales. Tesis de Maestría, Universidad Complutense de Madrid, España.
6. Castro García, José Francisco. (2006). Fundamentos para la implementación de red neuronal perceptrón multicapa mediante software. Tesis, Universidad de San Carlos, Guatemala.
7. Krizhevsky, Alex, Ilya Sutskever, and Geoffrey E. Hinton. "ImageNet Classification with Deep Convolutional Neural Networks." *Advances in neural information processing systems*. 2012.
8. Olga Russakovsky, Jia Deng, Hao Su, Jonathan Krause, Sanjeev Satheesh, Sean Ma, Zhiheng Huang, Andrej Karpathy, Aditya Khosla, Michael Bernstein, Alexander C. Berg and Li Fei-Fei. (2015). ImageNet Large Scale Visual Recognition Challenge. *International Journal of Computer Vision*, 115(3), 211-252.
9. Pretrained GoogLeNet convolutional neural network. <http://la.mathworks.com/help/deeplearning/ref/googlenet.html>
10. Zhou, B., Khosla, A., Lapedriza, À., Torralba, A., & Oliva, A. (2017). Places: An Image Database for Deep Scene Understanding. CoRR, abs/1610.02055.
11. Pretrained VGG-16 convolutional neural network. <http://la.mathworks.com/help/deeplearning/ref/vgg16.html>
12. Siddharth, Das. (2017) CNN Architectures: LeNet, AlexNet, VGG, GoogLeNet, ResNet.
13. Pretrained AlexNet convolutional neural network. <http://la.mathworks.com/help/deeplearning/ref/alexnet.html>

Desarrollo e implementación de un sistema de inferencia difuso en un juego serio que ayude a fortalecer el razonamiento lógico-matemático

Alicia Y. López Sánchez, Aída Lucina González Lara,
César Guerra Torres

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

aida.gonzalezlr@uanl.edu.mx

RESUMEN

Los sistemas de inferencia difusos se utilizan para el análisis de decisiones o reconocimiento de patrones con el propósito de ayudar a tomar elecciones como lo haría un experto en el área. En esta investigación se desarrolló e implementó un sistema en un juego serio que ayuda a fortalecer el razonamiento lógico-matemático, el sistema evalúa si el alumno avanza, regresa o se queda en el mismo nivel con base en el tiempo y los aciertos de cada misión. Los resultados muestran que los estudiantes que avanzaron por lo menos al siguiente nivel mejoraron a diferencia de los que no.

PALABRAS CLAVE

Sistema de inferencia difuso, juego serio, razonamiento lógico-matemático.

ABSTRACT

Fuzzy inference systems are used for decision analysis or pattern recognition with the purpose of helping others make decisions like an expert in the field would. In this research a system was developed and implemented in a serious game to strengthen the logical-mathematical reasoning. The system evaluates if the students advance, move back, or stay in the same level based on the time they take and the right guesses of each mission. The results show that the students who advanced at least to the next level improved, unlike the others that did not.

KEYWORDS

Fuzzy inference system, serious game, logical mathematical reasoning.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, contar con habilidades y estrategias para la comprensión de la información matemática facilita en la toma de decisiones tanto en el área profesional como en la vida diaria, esto es debido a que los estudiantes no ven

los problemas que se enfrentan como una dificultad sino como una serie de pasos para alcanzar un propósito, logrando así desenvolverse en disciplinas que subyacen de las matemáticas tales como: la ingeniería inversa, programación y tecnologías de la información.^{1,2}

En 2018, México y otros 78 países participaron en el Programa para la Evaluación Internacional de Alumnos (PISA), en donde aproximadamente 600,000 estudiantes de 15 años de las diferentes escuelas del mundo realizaron dicho examen, obteniendo México el lugar 55 con un promedio de 409 puntos en el área de razonamiento matemático, por lo que se encuentra debajo del promedio establecido por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) de 489 puntos, lo que significa que solo uno de cada 100 estudiantes mexicanos obtienen un rendimiento de nivel medio superior.³

En México, el 17% de los estudiantes de sexto de primaria, 51% de tercero de secundaria y el 45% de los que terminan nivel educativo, no logran obtener las habilidades y conocimientos requeridos en el área de matemáticas, debido a que apenas son capaces de identificar información, desarrollar procedimientos con instrucciones directas y realizar procedimientos evidentes.⁴

Para ayudar a resolver este problema los estudiantes se apoyan en plataformas virtuales como WebCT⁵ y Moodle,⁶ las cuales consisten en herramientas interactivas para resolver problemas matemáticos las cuales impulsan la participación del estudiante,^{7,8} aplicaciones móviles para fortalecer el razonamiento matemático como “Prueba de lógica”⁹ o Sistemas de Tutores Inteligentes (STI).

Los STI buscan imitar al tutor humano usando Inteligencia Artificial (IA) con el propósito de reforzar el aprendizaje con base en las necesidades del alumno,¹⁰ cómo se puede observar a continuación, existen diferentes tutores que ayudan a los estudiantes:

- ITSB (Intelligent Tutoring System Builder), este tutor abarca las subáreas de álgebra, números reales, exponentes racionales o enteros.¹¹
- Tutor Cognitivo (TC), el cual es utilizado en 2,500 escuelas de Estados Unidos para que los estudiantes de secundaria aprendan matemáticas.¹²
- STI Afectivo, consiste en enseñar a través de las emociones, determinando que métodos utilizar para el aprendizaje de matemáticas en niños de tercer grado de primaria con base en sus conocimientos y expresiones faciales.¹³

Sin embargo, aunque las plataformas virtuales o los tutores inteligentes ayuden a los estudiantes a practicar y entender subáreas específicas de las matemáticas, no significa que han logrado mejorar su habilidad de razonamiento lógico-matemático, debido a que no saben cómo ni cuándo utilizar los conceptos aprendidos.^{14,4}

El objetivo de esta investigación es desarrollar un Sistema de Inferencia Difuso (FIS, Fuzzy Inference System) para la implementación de un juego serio cuyo objetivo consiste en mejorar el razonamiento lógico-matemático, con los siguientes objetivos específicos:

- Analizar y definir las variables y reglas que conforman el FIS.
- Diseñar, desarrollar e implementar un FIS para el proceso de evaluación de un juego serio usando el modelo incremental.

- Comparar los resultados con herramientas para diseños de sistemas difusos y en estudiantes que utilicen el juego serio.

Los FIS se utilizan cuando los datos son imprecisos, tomando como base reglas y razonamiento difuso, con el propósito de generar respuestas válidas (similares a un experto) aún cuando la información esté incompleta,^{15, 16} por lo que se han aplicado en casos en que se requiere una solución aproximada al ser humano para diferentes áreas con ayuda de métodos matemáticos y computacionales a través de procedimientos estadísticos;¹⁷ se han implementado los FIS incluso en juegos serios, como ReHabGame, que se utiliza para pacientes para mejorar el rendimiento sensoriomotor y aumentar las actividades diarias con niveles de dificultad¹⁸ o Happy Candy, el cual consiste en calificar la capacidad social de niños con trastorno autista, utilizando la lógica difusa para medir en nivel de habilidad social a través de desafíos.¹⁹

El propósito del FIS en esta investigación es determinar si el estudiante avanza, regresa o se queda en el mismo nivel de dificultad con base en su respuestas y tiempo en contestar los problemas (divididos en misiones) que conforman el juego para posteriormente analizar los resultados del sistema a través de dos pruebas contestadas por estudiantes de nivel medio superior.

METODOLOGÍA

En esta sección se puede apreciar la estructura establecida para el juego serio conocido como “MathLogic-La historia de YuZhen”, así como también el desarrollo y la implementación del FIS divididos en incrementos independientes usando el modelo incremental.

Estructura del juego serio

En esta subsección se muestra propósito, contenido y composición del juego serio con el objetivo de conocer su estructura.

Propósito

El propósito del juego serio consiste en ayudar a que los estudiantes de nivel medio superior fortalezcan su razonamiento lógico-matemático usando su ingenio para resolver problemas a través de problemas matemáticos establecidos en distintas situaciones. El juego no aspira a “aprender conceptos” sino a pensar cómo resolver problemas con base en la información proporcionada.

Contenido

El juego está conformado por tres niveles de dificultad establecidos con ayuda de un grupo de expertos en el área de matemáticas y con el apoyo de la guía titulada “Niveles de dominio en Habilidad matemática”,²⁰ en la tabla I se puede apreciar la descripción de cada uno de estos niveles.

Para las misiones que componen el juego serio se tomó como base el Examen Nacional de Ingreso a la Educación Superior (EXANI-II),²¹ como se muestra en la figura 1.

Tabla I. Niveles de dificultad establecido por el grupo de expertos.

Nivel	Características
1 (Bajo)	Su nivel de razonamiento se caracteriza por lograr resolver problemas utilizando una aplicación de conocimientos y procedimientos lineales expresados de manera directa y clara.
2 (Intermedio)	Se caracteriza por tener un nivel de razonamiento en el cual se logran ejecutar múltiples procedimientos, incluyendo decisiones secuenciales.
3 (Alto)	Consiste en poseer un nivel de razonamiento, logrando proponer y evaluar soluciones justificando su utilización y entender el lenguaje simbólico, logrando formar modelos y estrategias con base en observación y análisis.

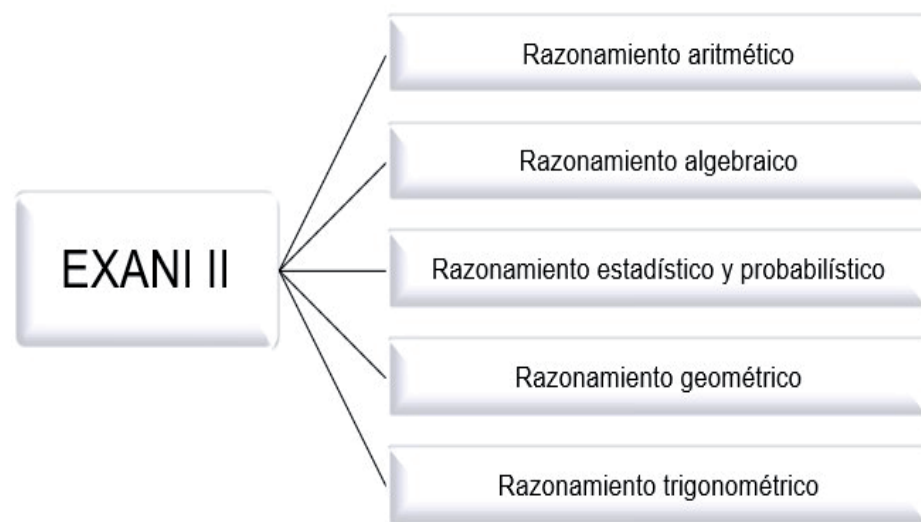


Fig. 1. Estructura del razonamiento matemático.

Además de los niveles, temas y subtemas, los estudiantes pueden observar los siguientes puntos que conforman el juego:

- Un mensaje de cada personaje solamente al entrar por primera vez.
- Las misiones que puede realizar.
- El número total de intentos en un tema.
- El resultado final de cada misión.

Composición

Aunque la parte principal del juego son los problemas de los diferentes temas de matemáticas, se estableció una temática de un mundo encantado con un estilo de dibujo tipo *cel-shaded*, con el propósito de que los estudiantes se sientan motivados de ayudar a los personajes, y para lograrlo tienen que completar todas las misiones del tema en el que se encuentra.

PRIMER INCREMENTO (DESARROLLO DEL FIS)

Análisis

Para el desarrollo del FIS, se realizó una lista de requerimientos con base en la estructura del juego serio, como se muestra a continuación:

- El sistema cuenta con dos variables, las cuales son los aciertos (bajo, medio y alto) y el tiempo (corto, medio y largo).
- Cada misión debe estar conformada por cinco preguntas, por lo que los valores de los aciertos se encuentran entre cero y cinco.
- El sistema debe predecir si el usuario avanza, retrocede o se queda en el mismo nivel con base en los aciertos y el tiempo de respuesta obtenido por parte del estudiante.

DISEÑO

Variables difusas

Una vez definidos los requerimientos, se determinaron dos variables de entrada, una de salida y tres etiquetas lingüísticas para cada una de las variables, como se muestra en la figura 2.

Entrada

- Tiempo: duración aproximada para responder el total de los cinco problemas, tomando como base la información de los tiempos mínimos y máximos almacenados en la BD, como se muestra en la figura 2 a), un ejemplo con un tiempo mínimo de 30 segundos y un máximo de seis minutos.
- Aciertos: consiste en el número de aciertos generados con base en los cinco problemas de cada nivel, el cual se caracteriza por ser bajo (0 o 1 acierto), medio (dos o tres aciertos) y alto (cuatro o más aciertos), como se puede apreciar en la figura 2 b).

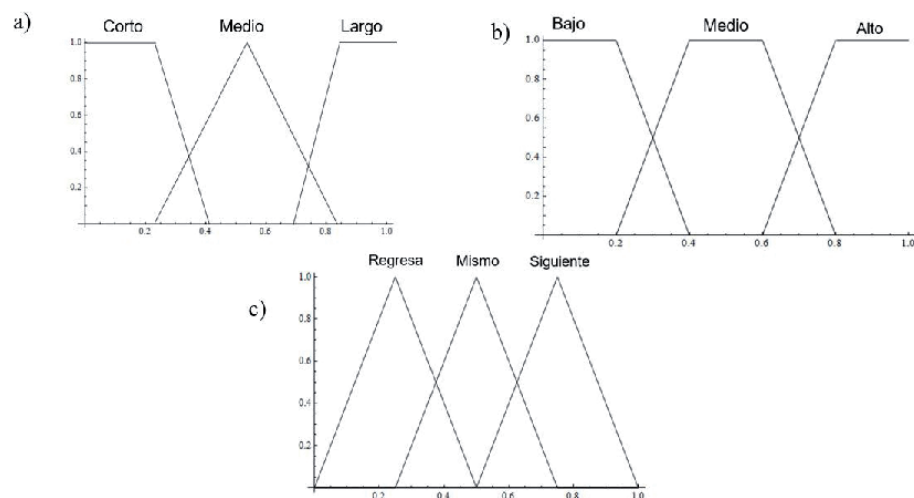


Fig. 2. Representación de las variables del FIS. En a) se muestra el tiempo, en b) los aciertos y en c) los niveles.

Salida

- Nivel: resultado que determina el seguimiento del juego, como se muestra en la figura 2 c).

Tabla II. Reglas difusas del juego serio.

Aciertos	Tiempo		
	Corto	Medio	Largo
Bajo	Regresa	Regresa	Regresa
Medio	Siguiente	Mismo	Regresa
Alto	Siguiente	Siguiente	Mismo

Reglas difusas

Una vez definidas las variables, se establecieron nueve reglas difusas con base en el tiempo de respuesta y el número de aciertos para cada subtema como se muestra en la tabla II.

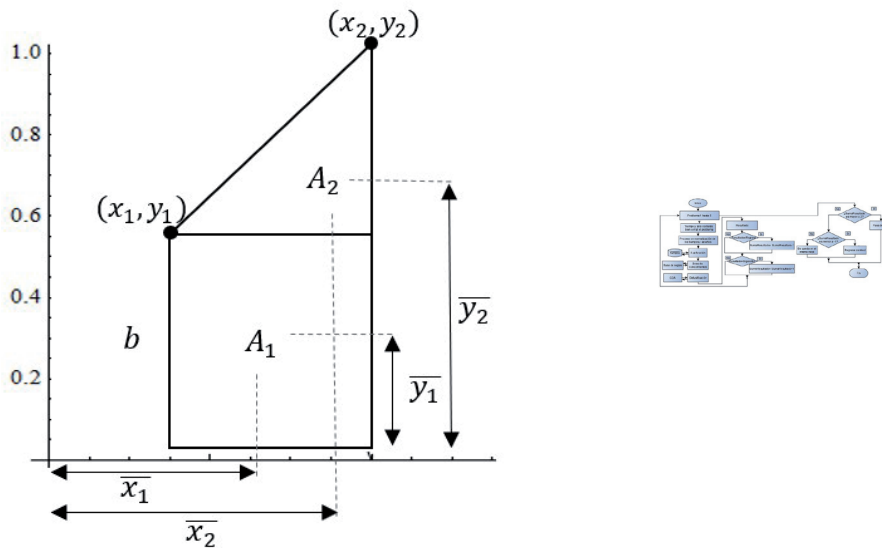


Fig. 3. Representación gráfica para el desarrollo del COA.

Defusificación

Para el proceso de defusificación, se utilizó el método del centroide del área (COA) como se puede apreciar en la figura 3.

Tomando como base la representación gráfica de la figura 3, se establecieron las ecuaciones para obtener el valor de A_1 , A_2 , $\bar{x}_1$ y $\bar{x}_2$.

$$A_1 = |(x_2 - x_1) * y_1| \quad (1) \quad A_2 = \left| \frac{(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)}{2} \right| \quad (2)$$

$$\bar{x}_1 = \frac{(x_1 + x_2)}{2} \quad (3) \quad \bar{x}_2 = \begin{cases} x_1 + \frac{2(x_2 - x_1)}{3} & \text{si } y_2 > y_1 \\ x_1 + \frac{(x_2 - x_1)}{3} & \text{si } y_2 < y_1 \end{cases} \quad (4)$$

Donde A_1 y $\bar{x}_1$ son las ecuaciones para el área del rectángulo, A_2 y $\bar{x}_2$ es para el triángulo L o R, así como también x_1, x_2 son los puntos de las coordenadas del eje x.

DESARROLLO

Con el propósito de obtener una mejor visualización del proceso del FIS, se definió un diagrama de navegación como se puede observar en la figura 4, en donde se obtiene el resultado de si se regresa, avanza o se queda en el mismo nivel de complejidad con base en los resultados de los cinco problemas contestados y el tiempo invertido total en contestar la misión.

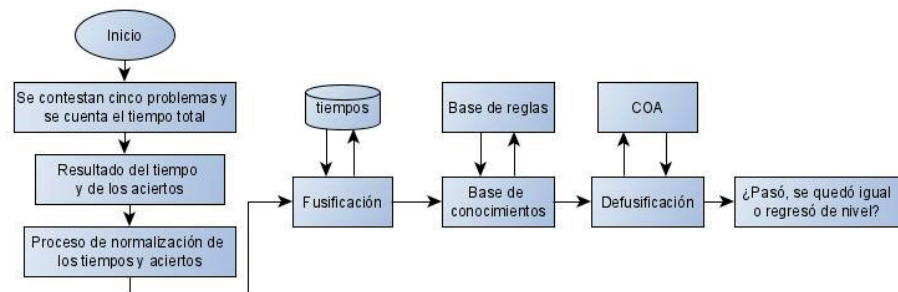


Fig. 4. Diagrama de navegación del FIS.

Segundo incremento (Implementación del FIS)

Una vez desarrollado el FIS se implementó en el juego serio, esto con el propósito de que el estudiante obtenga un resultado con base en el tiempo en contestar y el resultado de sus respuestas para cada una de las misiones del juego.

ANÁLISIS

En esta etapa se definen los incrementos para la implementación del FIS en el juego serio, como se muestra a continuación:

- Al contestar los cinco problemas, estos deben ser evaluados por el FIS con base en sus aciertos y tiempo total.
- Se debe tener un tiempo máximo y un tiempo mínimo para contestar el problema, con el objetivo de que el FIS asigne los valores correspondientes usando el proceso de fusificación del tiempo.
- Si el resultado del FIS es “Regresa” el estudiante regresa al nivel anterior, deshabilitando el nivel en el que se encontraba y solo puede volver pasando el nivel anterior otra vez (excepto para el nivel uno el cual se encuentra habilitado siempre).
- El nivel en el que se encuentra el estudiante no se ve afectado cuando el resultado del FIS es “Mismo”.
- Si el resultado es “Siguiente”, se desbloquea el siguiente nivel (excepto para el nivel tres, el cual es el último nivel).

DISEÑO

En la figura 5 se puede apreciar la estructura del diagrama entidad relación de la base de datos (BD) del juego serio, conformado por la tabla que contiene la descripción, el tiempo mínimo y máximo de cada problema (Problemas), la ubicación del tema y subtema al que pertenecen (Categoría), sus cuatro opciones de respuesta incluyendo una verdadera y tres falsas (Soluciones), así como también las respuestas y el tiempo que le invirtió el jugador a cada problema (RespJugador) con base en la clave del dispositivo móvil (UUID, Universal Unique Identifier Device).²²

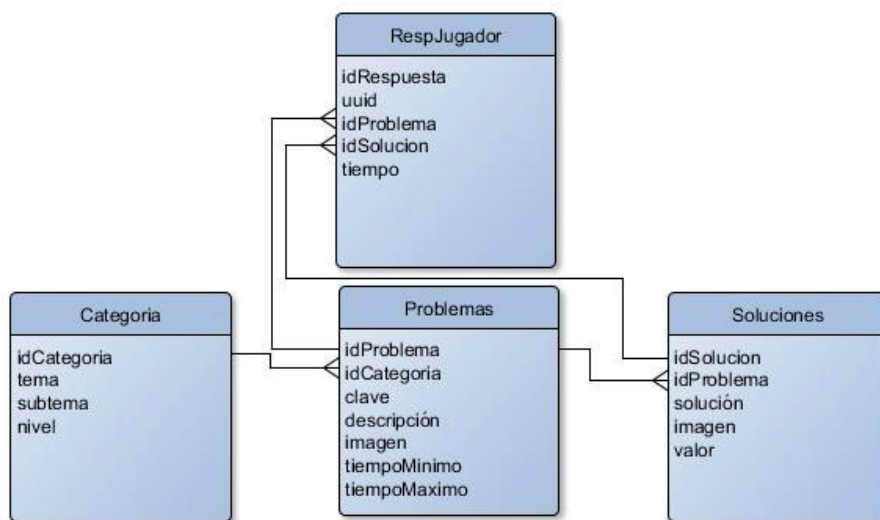


Fig. 5. Diagrama de entidad relación del juego serio.

DESARROLLO

Para conocer el proceso de evaluación del FIS, se definió un diagrama de navegación como se muestra en la figura 6, en donde los niveles (para todos los subtemas) se habilitan o deshabilitan conforme el resultado.

Para la recopilación de la variable tiempo del FIS, se desarrolló un sitio web (el cual contiene todos los problemas que conforma el juego serio) con el propósito de ser contestados por parte de 307 estudiantes del último semestre de nivel medio superior, en donde los alumnos ingresaron al sitio web y respondieron los problemas sólo una vez (con la finalidad de que los tiempos no se vean afectados). Una vez obtenida la información, se dividieron los tiempos en dos listas (dependiendo de si la respuesta del problema se contestó de manera correcta o incorrecta) y se analizaron las listas usando pruebas Grubbs usando un lenguaje de programación con un enfoque al análisis estadístico conocido como R para la detección de valores atípicos, así como también pruebas de t-student para conocer si son consideradas las listas de tiempos contestados de manera incorrecta (con un p-valor menor a 5%), para finalmente ser almacenado en la base los tiempos máximos y mínimos de cada uno de los problemas del juego serio.

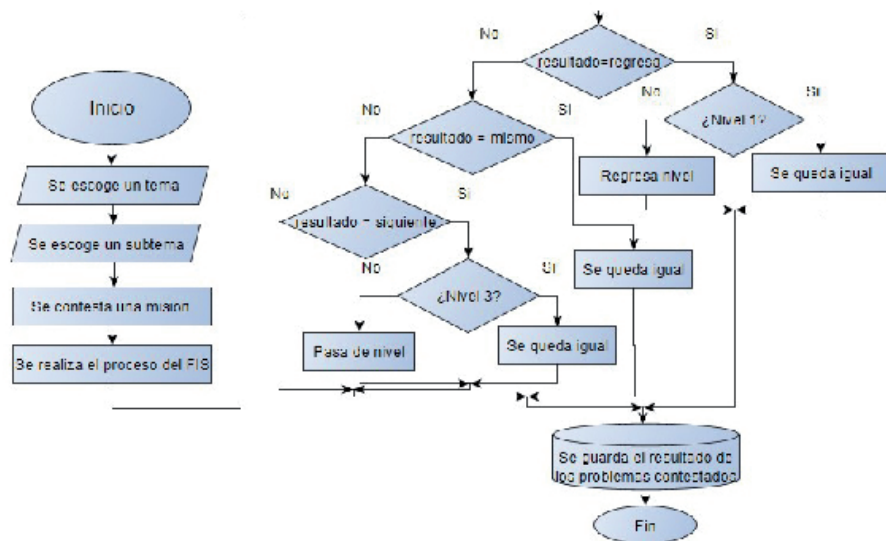


Fig. 6. Diagrama de navegación del juego serio.

RESULTADOS

Como se puede apreciar en la figura 7, se realizó el juego serio basado en la estructura 2.1, en donde se empieza con la página principal (1), la historia del guardián del sol (2), el menú de los temas (3), el menú (4) y la estructura (5) de uno de los temas (razonamiento estadístico y probabilístico), así como también el resultado de una de las misiones (6).

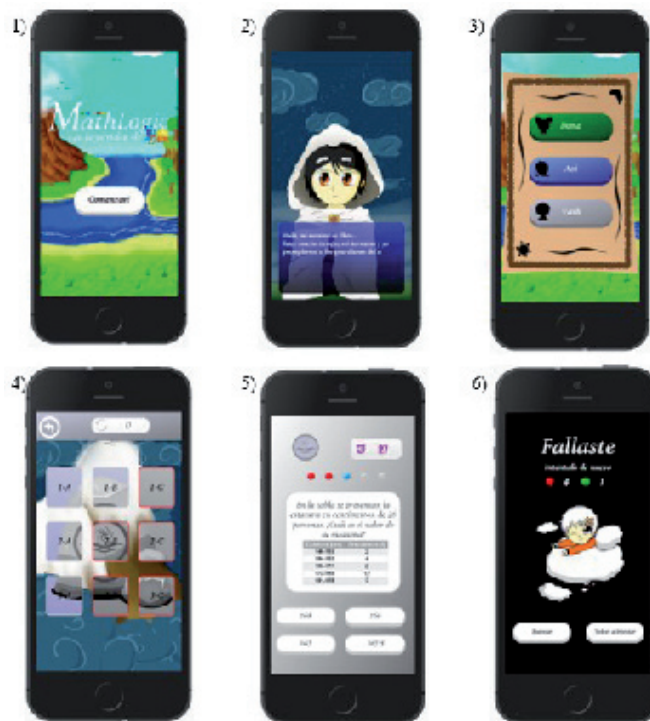


Fig. 7. Secuencia del juego serio.

Resultados Del Desarrollo Del FIS

Se realizaron pruebas del FIS y se compararon con los resultados de la biblioteca de control de lógica difusa conocida como Fuzzylite,²³ usando la herramienta qtfuzzylite,²⁴ como se puede apreciar un ejemplo en la figura 8, en donde se muestra un problema definido con un tiempo mínimo de 30 segundos y un máximo de 6 minutos, así como también un tiempo de respuesta total por parte del jugador de 4:34 minutos con tres aciertos.

Posteriormente, se dividió el resultado como se muestra en la figura 9, para determinar si se regresa, se queda igual o avanza de nivel con base en el resultado final de la figura 8.

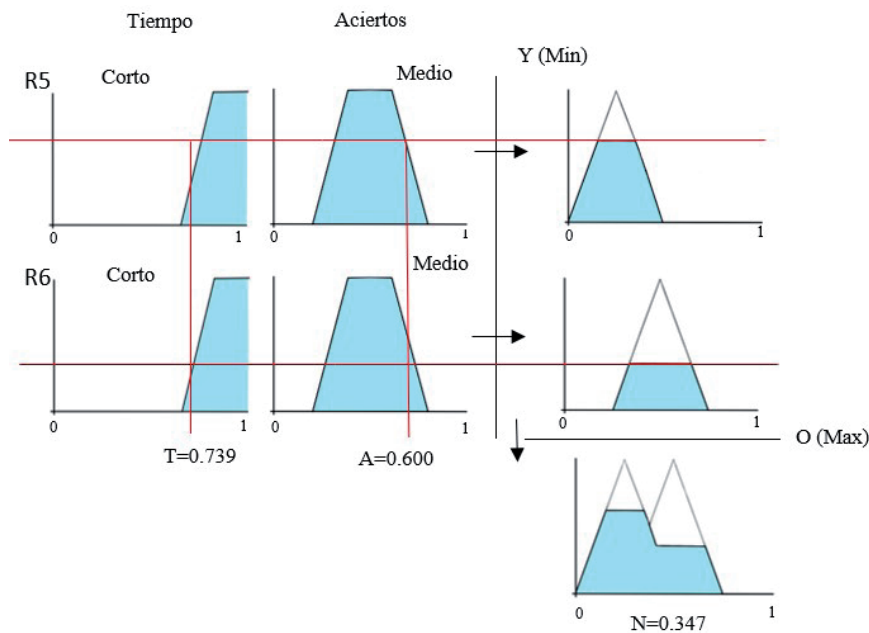


Fig. 8. Comportamiento del FIS para un tiempo de 4:34 y tres aciertos.

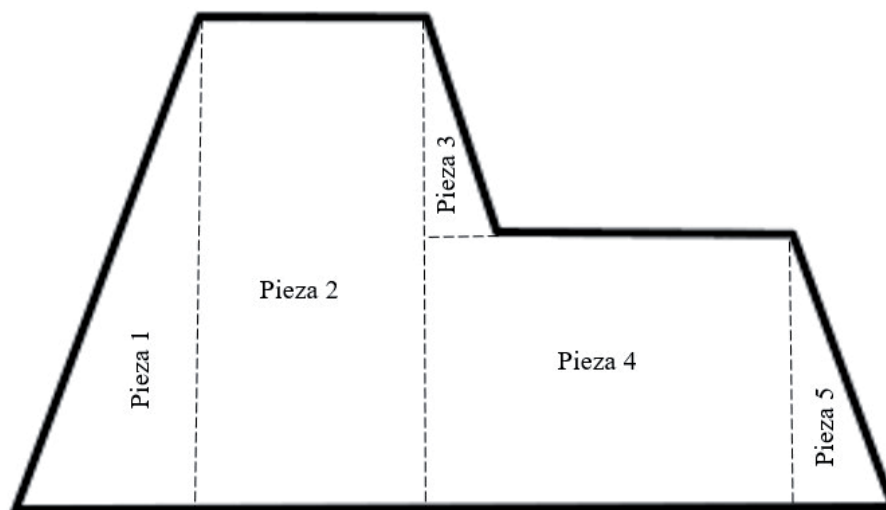


Fig. 9. Resultado dividido usando el método COA.

Al utilizar el método de COA se obtuvo un resultado difuso de 0.2876, lo que significa que su resultado nítido es de “regresa”, por lo que se deshabilita el nivel en el que se encuentra y se pasa al nivel anterior.

De manera similar al ejemplo anterior, se realizaron pruebas para distintos casos y se compararon los resultados del sistema difuso desarrollado en código de Javascript, encontrando los siguientes errores:

Los valores reales no se convertían a unidad.

Tomaba en cuenta el tercer nivel aún cuando el resultado se encontraba solamente entre el primer o segundo nivel.

El programa no sabía cómo responder cuando sólo se obtenía un valor para calcular el centroide.

No sabía que punto de coordenada tomar cuando había más de dos valores entre dos niveles.

Se modificaron los errores encontrados y se realizaron pruebas por segunda ocasión, sin encontrar ningún otro error, por lo que posteriormente se implementó el FIS al juego serio.

Resultados de la implementación del FIS al juego serio

Una vez implementado el FIS al juego serio, se realizaron pruebas en tres dispositivos (dos celulares inteligentes y una tableta), encontrando los siguientes errores:

- Cuando se responden bien todos los problemas, pero en uno se tarda mucho en contestar, se regresa de nivel como resultado.
- Cuando se responde bien todos los problemas muy rápido (menos de 1 segundo) se regresa de nivel.
- Si se responde bien tres problemas y en uno se contesta de manera incorrecta o se tarda mucho en contestar, se regresa de nivel.
- Se encontraron muchas restricciones para avanzar o quedarte en el mismo nivel.

Se analizaron los problemas encontrados y se consideró utilizar el FIS de manera individual para cada uno de los cinco problemas de cada misión del juego, por lo que se modificó el diagrama de los aciertos y se ajustaron las reglas difusas, obteniendo seis reglas como se muestra en la tabla III.

Tabla III. Reglas difusas para cada problema del juego serio.

Aciertos	Tiempo		
	Corto	Medio	Largo
Incorrecto	Regresa	Regresa	Regresa
Correcto	Siguiente	Siguiente	Mismo

Debido a que los cinco problemas se evalúan de manera individual para cada misión, se analizaron y desarrollaron los casos de los posibles resultados (sin

importar el orden de respuesta) como se muestra en la tabla IV, en donde el significado de cada columna se muestra a continuación:

- R_i , resultado del FIS para el i -ésimo problema, $i=1$ hasta 5.
- Siguiente, número total de veces que el resultado fue “+”.
- Igual, número total de veces que el resultado fue “=”.
- Regresa, número total de veces que el resultado fue “-”.
- Resultado, suma total de los cinco resultados de cada nivel, donde Siguiente, Igual y Regresa obtienen un valor de 1,0 y -1 respectivamente.

Tabla IV. Estructura para la evaluación de los cinco problemas de manera independiente para cada nivel.

R1	R2	R3	R4	R5	Siguiente	Regresa	Igual	Resultado	Resultado escrito
+	+	+	+	+	5	0	0	5	Siguiente
+	+	+	+	-	4	1	0	3	Siguiente
+	+	+	-	-	3	2	0	1	Igual
+	+	-	-	-	2	3	0	-1	Retrocede
+	-	-	-	-	1	4	0	-3	Retrocede
-	-	-	-	-	0	5	0	-5	Retrocede
+	+	+	+	=	4	0	0	4	Siguiente
+	+	+	=	=	3	0	0	3	Siguiente
+	+	=	=	=	2	0	0	2	Siguiente
+	=	=	=	=	1	0	0	1	Igual
=	=	=	=	=	0	0	0	0	Igual
=	=	=	=	-	0	1	0	-1	Retrocede
=	=	=	-	-	0	2	0	-2	Retrocede
=	=	-	-	-	0	3	0	-3	Retrocede
=	-	-	-	-	0	4	0	-4	Retrocede
+	=	-	-	-	1	3	0	-2	Retrocede
+	=	=	-	-	1	2	0	-1	Retrocede
+	=	=	=	-	1	1	0	0	Igual
+	+	=	=	-	2	1	0	1	Igual
+	+	+	=	-	3	1	0	2	Siguiente
+	+	-	-	=	2	2	0	0	Igual

Como se puede apreciar en la tabla IV, en la última columna (Resultado escrito) se caracteriza por el resultado final de la evaluación de los cinco problemas, por lo que se determinó que cuando el resultado es menor a cero se regresa, si es cero o uno se queda igual y si es mayor o igual a dos avanza de nivel. Con base en las modificaciones realizadas, se reestructuró el diagrama de navegación del FIS, como se muestra en la figura 10, agregando el proceso cuando se responde cada uno de los problemas que conforma una misión y el resultado final del juego serio.

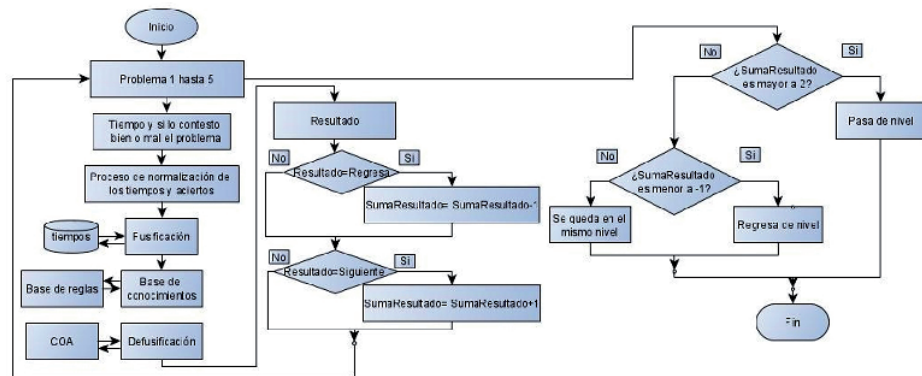


Fig. 10. Diagrama de navegación reestructurado del FIS.

Resultados de las pruebas con los estudiantes

Para el proceso de evaluación, se obtuvo la participación de 33 estudiantes del último semestre (sexto) de la Escuela Industrial y Preparatoria Técnica Álvaro Obregón Unidad Tres Caminos, en donde se aplicaron dos pruebas (una antes y la otra dos semanas después de instalar y utilizar el juego serio).

En total se obtuvieron 8,870 respuestas de los problemas que conforman el juego serio y los resultados de las dos pruebas por parte de los estudiantes, por lo que se separó la información, como se muestra en la tabla V el promedio general y en la tabla VI el promedio que se tardaron en contestar las dos pruebas con base en el tiempo total que utilizaron el juego serio.

Tabla V. Resultado de las evaluaciones con base en el tiempo dedicado al juego.

Rango tiempo (minutos)	# Personas	Primera evaluación	Segunda evaluación
0	3	66	60
0-30	8	51	55
30-60	6	56	56
60-90	8	52	56
90-120	5	57	67
120-150	2	48	53
150-180	1	47	60

Como se puede observar en la tabla V, el promedio de los estudiantes que utilizaron el juego serio mejoró a diferencia de los que no lo utilizaron (tiempo 0), en donde su promedio general disminuyó de 66 a 60, a excepción de los alumnos que le dedicaron entre 30 a 60 minutos en donde su promedio es el mismo.

Como se puede apreciar en la tabla VI, los alumnos que usaron el juego disminuyeron su tiempo de respuesta en los exámenes de 34 a 24 minutos (10 minutos de diferencia) con respecto a los que no la utilizaron en ningún momento con un tiempo de 37 a 26 minutos (11 minutos de diferencia), por lo que los estudiantes que usaron el juego serio no solo respondieron con un menor tiempo,

Tabla VI. Tiempos obtenidos al contestar las evaluaciones con base en el tiempo dedicado al juego.

Rango tiempo (minutos)	# Personas	Primera evaluación	Segunda evaluación
0	3	37	26
0-30	8	30	21
30-60	6	30	22
60-90	8	40	25
90-120	5	35	25
120-150	2	41	27
150-180	1	29	26

sino que también mejoraron su promedio para la segunda evaluación, a diferencia de los que no la utilizaron.

Asimismo, se analizaron los resultados de los estudiantes que avanzaron en cada uno de los subtemas, como se muestra en la tabla VII, en donde la mayoría de los estudiantes entraron al tema de razonamiento aritmético (jerarquía de operaciones y relaciones de proporcionalidad) seguido por el razonamiento algebraico (expresiones algebraicas y productos notables), para posteriormente finalizar con el razonamiento estadístico y probabilístico (frecuencias e información gráfica). También se observó que conforme el grado de dificultad aumenta, el número de estudiantes que avanzan al siguiente nivel disminuye, lo que significa que, aunque la mayoría de los estudiantes sabe hacer procedimientos lineales de manera directa (pasar al nivel 2) se les dificulta ejecutar múltiples procedimientos (pasar al nivel 3) o incluso formar modelos con base en observación y análisis (completar el nivel 3).

Tomando como base la tabla VII, se analizaron las evaluaciones de cuando los alumnos avanzaban por lo menos al siguiente nivel para cualquier subtema como se muestra en la tabla VIII.

Tabla VII. Total de estudiantes que avanzaron de nivel.

Subtema	Nivel 1	% Nivel 1	Nivel 2	% Nivel 2	Nivel 3	% Nivel 3
Jerarquía de operaciones básicas	28	93%	27	90%	14	47%
Relaciones de proporcionalidad	24	80%	24	80%	21	70%
Expresiones algebraicas	24	80%	16	53%	10	33%
Productos notables	20	67%	15	50%	9	30%
Ecuaciones	14	47%	10	33%	4	13%
Sistemas de ecuaciones	11	37%	10	33%	6	20%
Representaciones gráficas	12	40%	8	27%	4	13%
Frecuencias e información grafica	21	70%	15	50%	7	23%
Medidas descriptivas	14	47%	12	40%	7	23%
Nociones de probabilidad	13	43%	10	33%	7	23%

En la tabla VIII, se puede apreciar que los estudiantes que no avanzaron en ninguno de los subtemas disminuyeron con un promedio general de 63 (primera prueba) a 59 (segunda prueba) en sus evaluaciones, a diferencia de los alumnos que si avanzaron por lo menos al siguiente nivel ya que su promedio mejoró o se quedó igual.

Tabla VIII. Promedio de los estudiantes con base en si avanza de nivel en los subtemas.

# subtemas avanzados	# Personas	% Personas	Primera evaluación	Segunda evaluación
0	4	12%	63	59
1-2	8	24%	45	52
3-4	5	15%	61	61
5-6	4	12%	57	62
7-8	7	21%	47	57
9-10	5	15%	60	61

Con base en los resultados obtenidos anteriormente, se observó que, de los 33 estudiantes, 15 alumnos que usaron el juego serio mejoraron su promedio con respecto a la segunda prueba, 7 quedaron igual y el resto empeoró ya sea porque no utilizaron el juego, no avanzaron al siguiente nivel de dificultad en ninguno de los subtemas o sólo le dedicaron tiempo a esos subtemas.

CONCLUSIÓN

Tomando en cuenta los resultados mencionados anteriormente se considera que sí es posible desarrollar un sistema de inferencia difuso para el proceso de evaluación de un juego serio, pero con la modificación de la variable de aciertos, es debido a que si se contempla como se estimó en el FIS original sería complicado avanzar o quedarse en el mismo nivel, por lo que le sería difícil (casi imposible) quedarse o avanzar al siguiente nivel.

Se estima que conforme más tiempo le dedican los estudiantes al juego y avanzan a los distintos niveles de los temas, su razonamiento se fortalece, a diferencia de los que no la utilizan.

Se encontró que no todos los estudiantes que entran a contestar los problemas de los subtemas avanzan de nivel, como se muestra en la tabla 7, por lo que se considera que el FIS se implementó de manera correcta ya que no siempre se regresan de nivel pero tampoco se avanza de manera directa, así como también en la tabla 8, se puede observar que los estudiantes que lograron avanzar (por lo menos un nivel) si mejoraron en la segunda evaluación a diferencia de los que no la utilizaron o no avanzaron de nivel.

AGRADECIMIENTOS

Los autores deseamos agradecer a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) por su apoyo en este proyecto, a los participantes, los expertos en matemáticas y los creadores del juego serio involucrados.

REFERENCIAS

1. J. A. Baño Pazmiño, Estrategias metodológicas en el proceso lógico-matemático de los estudiantes (Tesis Maestría), Babahoyo: Universidad Regional Autónoma de los Andes, 2015.
2. M. L. Fernández Arteaga, «Importancia de la comprensión lectora en el abordaje de la primera etapa de resolución de problemas matemáticos con un enfoque crítico,» de I Congreso de Educación Matemática de América Central y El Caribe, Santo Domingo, 2013.
3. OECD, «Programa para la evaluación internacional de alumnos (PISA),» 2018. [En línea]. Available: http://www.oecd.org/pisa/publications/PISA2018_CN_MEX_Spanish.pdf. [Último acceso: 01 Febrero 2019].
4. N. Larrazolo, E. Backhoff y F. Tirado, «Habilidades de razonamiento matemático de estudiantes de educación media superior en México.,» Revista mexicana de investigación educativa, vol. 18, n° 59, pp. 1137-1163, 2013.
5. UPR - Recinto Universitario de Mayagüez, «ECOURSES UPRM,» Moodle, [En línea]. Available: <https://ecourses.uprm.edu/?time=1472702400>. [Último acceso: 12 Septiembre 2016].
6. moodle, «moodle,» Moodle Project , 2006. [En línea]. Available: <https://moodle.org/>. [Último acceso: 07 Septiembre 2016].
7. R. Criado, R. García Rubio y A. Belén Moreno, «Aprendizaje activo y adquisición y evaluación de competencias matemáticas en un campus virtual,» Relada - Revista Electrónica de ADA, vol. 4, n° 4, pp. 306-313, 2010.
8. R. I. García López, O. Cuevas Salazar, J. J. Vales García y I. R. Cruz Medina, «Impacto del Programa de Tutoría en el desempeño académico de los alumnos del Instituto Tecnológico de Sonora,» Revista Electrónica de Investigación Educativa, vol. 14, n° 1, pp. 106-121, 2012.
9. DominoSoft, «Prueba de lógica,» GooglePlay, 7 Octubre 2016. [En línea]. Available: <https://play.google.com/store/apps/details?id=fr.testsintelligence>. [Último acceso: 31 Diciembre 2016].
10. J. A. Durango Hernández y Y. S. Pascuas Rengifo, «Los sistemas tutores inteligentes y su aplicabilidad en la educación,» Horizontes Pedagógicos, vol. 17, n° 2, pp. 104-116, 2015.
11. N. AbuEloun y S. Abu Naser, «Mathematics intelligent tutoring system,» International Journal of Advanced Scientific Research, vol. 2, n° 1, pp. 11-16, 2017.
12. M. Jiménez Castro, E. Salas Cárdenas, A. Ogan y R. Baker, «Tutor Cognitivo y el incremento de aprendizaje en matemática,» de Conference: XIII Conferencia Interamericana de Educación Matemática, Recife, 2011.
13. M. L. Barrón Estrada, R. Zatarain Cabada y Y. Hernández Pérez, «Tutor Inteligente con reconocimiento y manejo de emociones para Matemáticas,» Revista Electrónica de Investigación Educativa, vol. 16, n° 3, pp. 88-102, 2014.
14. L. Quintero Díaz, Y. Suárez Colorado, G. García Reyes y J. Vanegas Jiménez, «Niveles de pensamiento y resolución de problemas matemáticos en los estudiantes del programa psicología de una universidad pública de Santa Marta

- (Magdalena).,» Duazary (Revista Internacional de Ciencias de la Salud), vol. 9, nº 2, pp. 123-131, 2012.
- 15.M. D. Arango Serna, C. A. Serna Durán y P. O. Giovanni, «La gestión de indicadores empresariales con lógica difusa para la toma de decisiones,» Lámpsakos, vol. 1, nº 8, pp. 47-53, 2012.
- 16.S. N. Sivanandam, S. Sumathi y S. N. Deepa, Introduction to fuzzy logic using MATLAB, Berlín: Springer, 2007.
- 17.H. Lara, C. Rodríguez y C. Mendoza-Buenrostro, «Fuzzy inference system applied to mechanical design of bone tissue engineering scaffolds.,» de 2015 Asia-Pacific Conference on Computer Aided System Engineering, Quito, Ecuador, 2015.
- 18.S. Sadeghi Esfahlani, S. Cirstea, A. Sanaei y G. Wilson, «An adaptive self-organizing fuzzy logic controller in a serious game for motor impairment rehabilitation,» de 2017 IEEE 26th International Symposium on Industrial Electronics (ISIE), Edinburgh, 2017.
- 19.A. Khabbaz, A. Pouyan, M. Fateh y V. Abolghasemi, «An Adaptive Learning Game for Autistic Children using Reinforcement Learning and Fuzzy Logic,» Journal of AI and Data Mining, vol. 7, nº 2, pp. 321-329, 2019.
- 20.S. Reyes Lüscher, A. Castillo Núñez, A. Zúñiga Bohigas y R. Llarena de Thierry, Niveles de dominio en Habilidad matemática: La estrategia de evaluación de ENLACE Media Superior Marcos de referencia 5, Ciudad de México: Centro Nacional de Evaluación para la Educación Superior (CENEVAL), 2012.
- 21.OECD, «PISA 2015 R,» 2018. [En línea]. Available: <https://www.oecd.org/pisa/pisa-2015-results-in-focus.pdf>. [Último acceso: 15 Abril 2018].
- 22.Apache, «cordova-plugin-device,» The Apache Software Foundation, 2012. [En línea]. Available: <https://cordova.apache.org/docs/en/9.x/reference/cordova-plugin-device/#deviceuuid>. [Último acceso: 2 Mayo 2019].
23. J. Rada-Vilela, «The FuzzyLite Libraries for Fuzzy Logic Control,» FuzzyLite Limited. , 2010. [En línea]. Available: <https://fuzzylite.com/>. [Último acceso: 15 Abril 2019].
- 24.J. Rada-Vilela, «fuzzylite a fuzzy logic control library in C++,» 2013. [En línea]. Available: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=78334DA61C0932F4242EAFA539C97CC6?doi=10.1.1.700.850&rep=rep1&type=pdf>. [Último acceso: 15 Abril 2019].
- 25.S. Vandercruysse, J. ter Vrugte, T. de Jong, P. Wouters, H. van Oostendorp, L. Verschaffel, W. Van Dooren y J. Elen, «“Zeldenrust”: A Mathematical Game-Based learning environment for prevocational students,» Describing and Studying Domain-Specific Serious Games, pp. 63-81, 2015.
- 26.D. Michael y S. Chen, Serious Games: games that educate, train and inform, Boston: Thomson, 2006.

Colaboradores

Angster, Judit

Es física y trabaja en el IBP del Instituto Fraunhofer de Física de la Construcción en Stuttgart, Alemania, desde 1992. Fue fundadora y directora del Grupo de Investigación de Acústica Musical/Fotoacústica. Imparte clases de acústica en la Universidad de Stuttgart y la Universidad Estatal de Música y Artes Escénicas de Stuttgart. . Ella viene de la conocida familia constructora de órganos Angster.

Dávila Vázquez, Jimena Fernanda

Profesional Técnico Bilingüe Progresivo en Mantenimiento Aeronáutico (2015) y estudiante de la carrera Ingeniero en Electrónica y Automatización en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Actualmente trabaja en Automatización en Schneider Electric.

Espinosa Roa, Arián

Licenciado en Química por la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Centro de Investigaciones Químicas (2006) y doctor en química organometálica por la misma institución (2013). Actualmente es investigador catedrático CONACYT, adscrito al Centro de Investigación en Química Aplicada Unidad Monterrey. Es miembro del sistema nacional de Investigadores Nivel I.

Garza Navarro, Marco Antonio

Ingeniero Mecánico Electricista (2004), M.C. en Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales (2006) y Doctorado en Ingeniería de Materiales (2009) por la FIME-UANL. Premio de Investigación UANL-2009, Nivel I en el SNI. Actualmente es Profesor Investigador de la FIME-UANL.

González González, Virgilio Ángel

Químico Industrial con Maestría en Química Orgánica por la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL y Doctorado en Ingeniería de Materiales otorgado por la FIME-UANL. Ha sido investigador científico en el campo de los polímeros desde 1975. Es miembro del SNI nivel II. Es profesor de tiempo completo de la FIME desde 1998.

González Juárez, Edgar

Químico egresado de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM). Realizó sus estudios de maestría y doctorado en el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la UAEM. Es doctor en Ingeniería y Ciencias Aplicadas en el área de Materiales. Actualmente es profesor de Tiempo Parcial en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel C

González Lara, Aída Lucina

Profesora investigadora en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Es Doctora en Ingeniería con orientación en Tecnologías de la Información, miembro del SNI en el nivel candidato. Recibió el “Reconocimiento al Mérito Académico ANFEI 2019”. Es Coordinadora Académica de la Maestría en Ingeniería con orientación en Tecnologías de la Información.

Guerra Torres, César

Profesor adscrito en el doctorado de T. I, Profesor en las asignaturas de Inteligencia Artificial, Control Inteligente y Diseño de Mecanismos, Secretario de

Infraestructura de T. I., Desarrollador en Iot y M2M.

Guzmán Lembo, Allison

Estudiante de la carrera Ingeniero en Electrónica y Automatización en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

López Sánchez, Alicia Yesenia

Profesora de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Doctora en Ingeniería con orientación en Tecnologías de la Información.

Martín Vázquez, Pedro Edmundo

Licenciado en Química Industrial por la Universidad Autónoma de Yucatán, Maestro en Ciencias en Materiales por la FIME-UANL. Doctorante del Programa de Ingeniería de Materiales en la FIME.

Martínez Reyna, Jonathan

Estudiante de la carrera Ingeniero en Electrónica y Automatización en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Mayorga Alvarado, Carlos Daniel

Profesional Técnico Bachiller en Electromecánica Industrial (2015) y actualmente estudiante de la carrera Ingeniero en Electrónica y Automatización en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Miklós, András

Es un físico cuyos principales intereses son la fotoacústica, la acústica musical y la acústica teórica y de estado sólido. Fue científico senior en la Universidad de Heidelberg, Heidelberg, Alemania. Ha sido director del Steinbeis Transfer Center Applied Acústica en Stuttgart, Alemania, desde 2003. Desde 1986, ha realizado investigaciones de órganos de tubos con Judit Angster.

Rucz, Péter

Es ingeniero electricista cuyos principales intereses son la acústica musical y numérica y el procesamiento de señales digitales. Obtuvo su diploma (MS) y su doctorado en ingeniería eléctrica en la Universidad de Tecnología y Economía de Budapest, Hungría. Es investigador en el Laboratorio de Acoustics y Studio Technologies de la misma universidad.

Rodríguez Liñán, Juan Ángel

Ingeniero en Electrónica y Comunicaciones (2003), Maestro en Ciencias de Ingeniería Eléctrica con especialidad en Control (2005) y Doctor en Ingeniería Eléctrica (2009) por la FIME, UANL. Pertenece al Cuerpo Académico Tecnología e Innovación Mecatrónica. Es profesor en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología. Obtuvo el Premio de Investigación UANL 2009. Desde 2011 fue reconocido por PRODEP y SNI.

Santiago Mustafat Ana Itzel

Ingeniero en Nanotecnología por el Instituto Tecnológico Superior de Poza Rica (ITSPR) (2019). Es estudiante de la Maestría en Ciencias con orientación en química de los materiales de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL).

Sánchez Cervantes, Eduardo M.

Licenciado en Ciencias químicas por el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (1987) y doctor en química del estado sólido por la Universidad Estatal de Arizona (1994). Es profesor de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Pertenece a la Academia Mexicana de Ciencias y a las Sociedades Mexicanas de Electroquímica y de los Materiales. Miembro del SNI, nivel 3.

Torres Castro, Alejandro

Ingeniero Mecánico, Maestro en Ciencias y Doctorado en Ingeniería de Materiales por la FIME-UANL. Posdoctorado en University of Texas at Austin, USA. Actualmente es profesor investigador en la FIME. Nivel II en el SNI.

Torres Treviño, Luis M.

Obtuvo la Licenciatura en Electrónica con especialidad en sistemas digitales en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (1997), cursó una Maestría en Ingeniería Eléctrica por la Facultad de Ingeniería en la misma universidad (1998). Obtuvo el grado de Doctor en Inteligencia Artificial en el Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey campus Monterrey (2004). Es profesor de tiempo completo en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Información para colaboradores



Se invita a profesionistas, profesores e investigadores a colaborar en la revista *Ingenierías* con: artículos de divulgación científica y tecnológica, artículos sobre los aspectos humanísticos del quehacer ingenieril y reportes de investigación.

El envío de artículos a la revista *Ingenierías* para su publicación implica el ceder los derechos de autor a la UANL.

Es requisito que las colaboraciones sean producto del trabajo directo de los autores estableciendo claramente su contribución; y que estén escritas en un lenguaje claro, didáctico y accesible. Las contribuciones no deberán estar redactadas en primera persona.

Todos los artículos recibidos estarán sujetos a arbitraje de tipo doble anónimo siendo el veredicto inapelable. Los criterios aplicables a la selección de textos serán: originalidad, rigor científico, exactitud de la información, el interés general del tema expuesto y la claridad del lenguaje. Los artículos aprobados serán sujetos a revisión de estilo.

CRITERIOS EDITORIALES

Los autores de artículos de revisión o divulgación deberán contar con una producción directa reconocida en la temática de interés de la revista. Estos trabajos deben ofrecer una panorámica del campo temático, separar las dimensiones del tema, mantener la línea de tiempo y presentar una conclusión que derive del material presentado.

Las contribuciones sobre modelación y simulación deben estar científicamente dentro del propio trabajo.

Los trabajos con base en encuestas de opinión o entrevistas describiendo su impacto social, especialmente en áreas relacionadas con la ingeniería, deberán incluir la metodología y aspectos estadísticos tanto para su diseño como para el análisis de las mediciones y resultados, así como la validación de las correlaciones que pudieran presentarse.

No se consideran para publicación protocolos de investigación, proyectos, propuestas o trabajos de carácter especulativo.

Los artículos a publicarse en partes, deben enviarse al mismo tiempo, pues se arbitrarán juntas.

LINEAMIENTOS EDITORIALES

Es requisito enviar para su consideración editorial: artículo, material gráfico, fichas biográficas de cada autor con un máximo de 100 palabras, en formato electrónico .doc en Word, por *e-mail* a la dirección:

revistaingenierias@uanl.mx

El título del artículo no debe exceder de 80 caracteres. El número máximo de autores por artículo es cinco. La extensión de los artículos no deberá exceder de 15 páginas tamaño carta (incluyendo gráficas y fotos) en tipografía Times New Roman de 11 puntos a espacio sencillo.

Los artículos deben incluir un resumen tanto en español como en inglés, de no más de 100 palabras, así como un máximo de 5 palabras clave tanto en español como en inglés. Las referencias deberán ir numeradas en el orden citado en el texto.

Las fichas bibliográficas incluirán, en orden, los siguientes datos: Autores o editores, título del artículo, nombre del libro o de la revista, lugar, empresa editorial, año de publicación, volumen y número de páginas.

Debe incluirse al menos una imagen o gráfica por página, con resolución de al menos: 300 dpi y 15 cm en su lado más pequeño. Las imágenes además de estar incluidas en el artículo, deben enviarse en archivos individuales en formato .tif, .eps o .jpg

CONTACTO

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Universidad Autónoma de Nuevo León,
Edificio 7, primer piso, ala norte.

Tel.: 8329-4000 Ext. 5854

E-mail: revistaingenierias@uanl.mx

Autores

Los autores deben presentar una narración concisa y exacta del trabajo desarrollado, así como una discusión objetiva de su significado intelectual y científico.

Los autores deben abstenerse de ofrecer manuscritos que se encuentren en consideración por otras publicaciones.

Los autores deben incluir en su manuscrito detalles suficientes y referencias a fuentes de información públicas para hacer posible la reproducción del trabajo por terceros.

Los autores deben abstenerse de presentar críticas personales en sus trabajos.

Los autores deben citar aquellas publicaciones que son antecedentes esenciales para comprender el trabajo.

Los autores deben abstenerse de incluir información que hayan obtenido mediante comunicación privada que no se localice en publicaciones.

Los autores deben abstenerse de incluir información que hayan obtenido de manera confidencial sin el permiso explícito correspondiente.

Los autores deben abstenerse de incluir información obtenida en el proceso de servicios confidenciales, tales como documentación para concursos o solicitudes de becas.

Los autores deben abstenerse de citar publicaciones que no se relacionen o que sólo se relacionen remotamente con la materia.

Los autores deben abstenerse de incluir como autores a terceros que no cumplan con el criterio de coautoría, el cual consiste en su contribución significativa al desarrollo y preparación del trabajo.

Los autores deben incluir a los coautores fallecidos que cumplan con el criterio de coautoría, asentando la fecha de su muerte.

Los autores deben incluir a los coautores que hayan cambiado de afiliación durante el proceso de preparación y publicación del documento y que cumplieron con el criterio de coautoría, señalando el evento en una nota.

Los autores deben reconocer mediante una nota de agradecimiento el apoyo de las instituciones y organismos que hayan contribuido significativamente al desarrollo del trabajo, así como a colaboradores que hayan contribuido de manera importante, incluyendo a fallecidos o a quienes hayan cambiado de afiliación, pero sin que hayan llegado a cumplir con el criterio de coautoría, si los hubiera.

Los autores deben abstenerse de utilizar nombres ficticios o seudónimos.

Los autores deben responsabilizarse del material que presentan en su manuscrito.

Revisores

Los revisores deben declinar cualquier invitación para evaluar un manuscrito si no se consideran calificados, carecen de tiempo para juzgar o se les presenta algún conflicto de intereses, tal como encontrarse vinculados estrechamente a los autores o al trabajo a evaluar.

Los revisores deben manifestar al editor cualquier conflicto de intereses que detecten.

Los revisores deben considerar un manuscrito enviado para revisión como un documento confidencial.

Los revisores deben abstenerse de expresar críticas personales.

Los revisores deben explicar y apoyar sus juicios de manera suficiente para que el editor, los miembros de cuerpo editorial y los autores comprendan el fundamento de las observaciones.

Los revisores deben abstenerse de utilizar o difundir información, argumentos o interpretaciones no publicadas

contenidas en un manuscrito bajo consideración, excepto con el consentimiento expreso de los autores posteriormente al proceso de evaluación.

Los revisores deben considerar en su revisión posibles errores o fallas de los autores al citar el trabajo relevante de otros.

Los revisores deben informar al editor si encontraran alguna semejanza substancial entre el manuscrito y cualquier otro trabajo.

Los revisores no deberán intentar contactar a los autores, si hubieran inferido su identidad, previamente a haber emitido su fallo.

Editor

El editor debe dar consideración justa e imparcial a todos los manuscritos ofrecidos para su publicación, juzgando cada uno de sus méritos científicos o tecnológicos, sin prejuicios de raza, género, religión, creencia, origen étnico, ciudadanía, filosofía o política de los autores.

El editor debe considerar un manuscrito enviado para revisión como un documento confidencial.

El editor debe abstenerse de expresar crítica personal.

El editor debe explicar y apoyar su juicio final para que los autores comprendan el fundamento de las observaciones.

El editor debe abstenerse de utilizar la información no publicada, argumentos o interpretaciones desplegados en un manuscrito sometido, excepto cuando cuente con el permiso de los autores.

El editor deben abstenerse de desplegar información sobre un manuscrito en proceso de revisión o publicación a ninguna persona fuera de aquellos a los que se les solicite consejo profesional.

El editor debe respetar la independencia intelectual de los autores.

El editor debe procesar los manuscritos con diligencia.

El editor debe ejercer su responsabilidad y la autoridad para aceptar o rechazar un artículo enviado para su publicación.

El editor debe delegar en los miembros del consejo editorial o comité técnico la autoridad para aceptar o rechazar un artículo enviado para su publicación en casos en que se presente conflicto de interés con él.

El editor debe delegar la responsabilidad y autoridad editorial a alguno de los miembros de los consejos editoriales cuando él sea autor o coautor de un manuscrito que se somete a consideración de la revista.

Cuerpo Editorial

(Consejos Editoriales y Comité Técnico)

Los miembros del cuerpo editorial deberán estar dispuestos a otorgar consejo al editor en las situaciones requeridas.

Los miembros del cuerpo editorial deben declinar cualquier invitación para brindar consejo si se les presenta algún conflicto de intereses, tal como encontrarse vinculados estrechamente con los autores o con el trabajo a evaluar.

Los miembros del cuerpo editorial deben manifestar al editor cualquier conflicto de intereses que detecten.

Los miembros del cuerpo editorial deben considerar un manuscrito enviado para revisión como un documento confidencial.

Los miembros del cuerpo editorial deben abstenerse de expresar críticas personales.

Los miembros del cuerpo editorial deben explicar y apoyar sus juicios de manera suficiente para que el editor, los miembros de cuerpo editorial y los autores comprendan el fundamento de las observaciones.

Los miembros del cuerpo editorial deben abstenerse de utilizar la información no publicada, argumentos o interpretaciones desplegados en un manuscrito sometido, excepto cuando se cuente con el permiso de los autores.

Los miembros del cuerpo editorial deben abstenerse de desplegar información sobre un manuscrito en proceso de revisión o publicación a cualquier persona fuera de aquellos que se les solicite consejo profesional.

Los miembros del cuerpo editorial deberán respetar la independencia intelectual de los autores.

Ingenierías

ISSN 1405-0676

90

