

Influence of basic catalysts on the decarboxylation kinetics of naphthenic acids

Carlos Mejía M.¹, Haydée Quiroga B.², Custodio Vásquez Q.¹, Darío Peña B.¹

¹Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander.
maemet22@uis.edu.co, Custodio@uis.edu.co, dypena@uis.edu.co

²Tecnología en Materiales, Instituto Colombiano del Petróleo (ECOPETROL S.A.)
Haydee.Quiroga@ecopetrol.com.co

Abstract

Processing of high acidity oils causes corrosion problems in transfer pipelines and distillation units. In this work, the basicity of MgO has been increased by means of humid impregnation with alkaline earth metals. The influence on the decarboxylation reaction of a solution with mineral oil and naphthenic acids was evaluated. The process was carried out at 150, 200, 250 and 300°C and the reaction time was varied from 0 a 360 minutes. The increase in the basicity of the catalysts caused an increase in the decarboxylation reaction rate even if the superficial area of the catalyst was diminished by the superficial modification. The activation energy and the frequency factor of the catalyzed and non catalyzed reaction were determined by the kinetic study. The activation energy for the decarboxylation of naphthenic acids decreased in 45% with regard to the non catalyzed reaction. Finally, tests of catalytic decarboxylation were realized by using heavy oil at 300°C and 360 minutes. It was calculated a higher removal of naphthenic acids in the heavy oil than the removal found in the solution of mineral oil and naphthenic acids.

Key words: Naphthenic acids, catalytic decarboxylation, magnesium oxide, corrosion.

Influencia de catalizadores básicos en la cinética de descarboxilación de ácidos nafténicos

Resumen

El procesamiento de crudos de alta acidez causa problemas de corrosión en líneas de transferencia y unidades de destilación. En este trabajo se aumentó la basicidad del MgO por impregnación húmeda con metales alcalinotérreos y se evaluó la influencia sobre la reacción de descarboxilación de una solución de aceite mineral y ácidos nafténicos. La reacción se llevo a cabo a 150, 200, 250 y 300°C y el tiempo de reacción se varió desde 0 a 360 minutos. El incremento en la basicidad de los catalizadores aumentó significativamente la velocidad de reacción de descarboxilación aun cuando el área superficial del catalizador disminuye con la modificación superficial. En el estudio cinético se determinó la energía de activación y el factor de frecuencia de la reacción catalizada y no catalizada. La energía de activación de la reacción de descarboxilación catalítica de ácidos nafténico, disminuyó en 45% con respecto a la reacción no catalizada. Finalmente, se realizó pruebas de descarboxilación catalítica con un crudo pesado de alta acidez (TAN 8,5 mg/KOH/g) a 300°C, y un tiempo de reacción de 360 minutos. Se calculó un porcentaje de remoción de ácidos mayor al presentado a las mismas condiciones, con la solución de aceite mineral y ácidos nafténicos.

Palabras clave: Ácidos nafténicos, descarboxilación catalítica, óxido de magnesio, corrosión.

Introducción

La presencia de altos niveles de ácidos nafténicos en crudos ocasiona problemas de corrosión principalmente en las unidades de destilación atmosférica y de vacío [1-3]. Este tipo de corrosión se presenta en un rango de temperatura entre 220 y 400°C [4-6]. El nombre de ácidos nafténicos se deriva de las primeras observaciones de acidez en crudos de base nafténica de la región de Baku de Rusia, en 1920 [4]. Sin embargo, en la actualidad la definición de ácidos nafténicos comprende ácidos orgánicos cíclicos, acíclicos y aromáticos [7-10]. Los ácidos nafténicos se encuentran predominantemente en crudos pesados inmaduros, por lo que su origen se atribuye a la biodegradación en el reservorio de hidrocarburos del petróleo [11]. La acidez de un crudo se determina por el número de acidez total (TAN) y se expresa como los miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de crudo. Crudos con un nivel de acidez superior a 0,5 mgKOH/g se consideran como potencialmente corrosivos para las unidades de refinación [12]. Además del efecto corrosivo, los ácidos nafténicos llevan a la formación de emulsiones estables difíciles de romper durante el transporte del crudo y en presencia de calcio forman naftenatos que precipitan y forman depósitos [13].

La descarboxilación catalítica que se ha utilizado ampliamente en procesos de química orgánica, recientemente ha despertado el interés de la industria del petróleo como una alternativa viable técnica y económicamente para la reducción de acidez de crudos [14]. Ahiua *et al.* [8], evaluaron diferentes catalizadores para la remoción de ácidos nafténicos, obteniendo muy buenos resultados con el MgO, el cual es un catalizador considerado no reactivo con los compuestos de azufre. La reacción se llevo a cabo en un reactor de lecho fijo y se evaluó la descarboxilación en un rango de temperatura entre 150-300°C. Hoy en día la investigación en procesos de descarboxilación debe enfocarse hacia la búsqueda de nuevos catalizadores que permitan obtener altas velocidades de reacción a temperaturas más bajas. Si la absorción de los ácidos nafténicos sobre la superficie del catalizador está relacionada con interacciones ácido-base, entonces, un aumento en la densidad de sitios básicos del MgO podría aumentar significativamente la cinética de la reacción de

descarboxilación. El objetivo de este estudio fue evaluar la influencia de un catalizador básico en la cinética de descarboxilación de ácidos nafténicos. La basicidad del MgO fue incrementada por impregnación húmeda con metales alcalinotérreos. Se determinaron los parámetros cinéticos en las reacciones de descarboxilación catalítica y no catalítica.

1. Parte experimental

1.1. Caracterización del MgO

Se utilizó óxido de magnesio analítico marca SHARLAU. Se determinó la composición utilizando un equipo de Fluorescencia de rayos X marca SHIMADZU, referencia 800HS, atmósfera de vacío y tubo de rodio. El área superficial se determinó por el método de isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno utilizando el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller). El análisis micro-granulométrico se realizó en un foto-sedimentador LUMOSSED, utilizando etanol como medio para realizar la dispersión, y la densidad real del óxido se determinó por el método del picnómetro, norma ASTM D 854-06.

1.2. Caracterización de la mezcla comercial de ácido nafténico

En esta investigación se utilizó una mezcla comercial de ácidos nafténicos marca FLUKA, con un número acidez total de 230 mgKOH/g. La identificación de los grupos funcionales característicos de la mezcla, se determinaron mediante el análisis por la Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada Inversa de Fourier en un equipo SHIMADZU FT-IR 8400s. La densidad de la mezcla comercial se determinó por el método del picnómetro, norma ASTM D-854.

1.3. Caracterización del aceite mineral

Se determinó el grado API del aceite mineral, el contenido de azufre total por la norma ASTM D-5453 y densidad por el método del picnómetro a 25°C, norma ASTM 4294.

1.4. Preparación de catalizadores

La modificación superficial del MgO se llevó a cabo a partir de KOH (marca MERCK) y CsNO₃ (marca Aldrich). La impregnación de los metales

alcalinotérreos en el MgO fue de 1% en peso, teniendo en cuenta que porcentajes más altos disminuyen significativamente el área superficial del catalizador [15]. Se prepara una solución acuosa con el MgO y la cantidad de precursor necesario para obtener el porcentaje en peso requerido; posteriormente esta mezcla se deja en agitación continua durante 4 horas y luego es traspasada a un rotoevaporador. La impregnación en el rotoevaporador se lleva a cabo a 80°C y 300 mm de Hg de presión de vacío durante 3 horas. El óxido impregnado es secado en un horno tubular a 100°C, la cual se alcanza a una velocidad de calentamiento de 4°C/min, durante 4 horas y un flujo de aire de 30 cc/min. Finalmente, la calcinación se lleva a cabo a 550°C, alcanzada a una velocidad de calentamiento de 4°C/min, durante 6 horas de tratamiento y un flujo de aire de 30 cc/min.

1.5. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. Se determinó la fuerza básica de los catalizadores por el método indicador de Hammett [16]. Los indicadores utilizados fueron fenoltaleína, azul de bromotimol y 4-nitroanilina, cuyos valores de los Pka son 9,8, 7,2 y 18,3 respectivamente. Para ello se utilizó una solución de ácido benzoico 0,00599 M para titular 0,2 gramos de catalizador suspendidos en benceno. El área superficial de los catalizadores se determinó por el modelo de la isoterma BET.

1.6. Cinética de descarboxilación

Los ensayos de descarboxilación se realizaron en una autoclave construida en Hastelloy C276. La velocidad de agitación en todas las pruebas fue de 950 r.p.m. Se preparó 1250 cc de una solución de aceite mineral y ácidos nafténicos definida, para obtener un número de acidez total aproximado de 8,5 mgKOH/g. Antes de cada ensayo se utilizó nitrógeno para desplazar el oxígeno presente en el reactor. La evaluación del número de acidez total de las muestras se realizó utilizando la norma ASTM D-664. Se realizaron pruebas de descarboxilación con los tres catalizadores preparados a 150, 200, 250 y 300°C, 950 r.p.m y a un tiempo de 360 minutos de reacción,

con el fin de seleccionar el catalizador más conveniente para realizar el estudio cinético.

El estudio cinético de descarboxilación se dividió en dos etapas. En la primera parte se evaluó la descarboxilación de los ácidos nafténicos, en ausencia de catalizador, en el rango de temperatura de 150-300°C. Se tomaron muestras a 0, 60, 180 y 360 minutos en el transcurso de la reacción para determinar el número acidez total. En la segunda etapa, se evaluó la reacción de descarboxilación en el mismo rango de temperatura, pero en presencia de catalizador en una proporción 0,045 g/TAN.l. Las muestras de aceite se tomaron a 0, 60, 120, 180, 240 y 360 minutos.

1.7. Descarboxilación de ácidos nafténicos de un crudo pesado colombiano

Se utilizó un crudo pesado colombiano para evaluar la eficiencia de los catalizadores en la remoción de ácidos nafténicos. El número acidez total del crudo es de 7,77, el porcentaje de azufre de 1,55 y de 11,3°API. Los ensayos se realizaron a 300°C, y un tiempo de reacción 360 minutos y 950 r.p.m.

2. Análisis de resultados

2.1. Caracterización del MgO

La composición del MgO sin modificar fue determinada por fluorescencia de Rayos X, obteniéndose los siguientes resultados: 98,22% de MgO, 0,95% de SiO₂, y 0,83% de CaO. En el análisis micro-granulométrico se observó que el 90% en peso del óxido presentó un tamaño de partícula menor de 5,1 µm. La densidad real del óxido fue de 2,48 g/cc. El área específica del catalizador antes y después de la calcinación fue de 53 y 152 m²/g, respectivamente.

2.2. Caracterización de la mezcla comercial de ácidos nafténicos

En el espectro de infrarrojo de la Figura 1, se identificaron las vibraciones de las bandas características de los ácidos carboxílicos de la mezcla comercial de ácidos nafténicos. Una banda ancha entre 2500 y 3500 cm⁻¹ corresponde a la vibración por tensión del grupo O-H. La absor-

ción por flexión fuera del plano del enlace OH produce una banda que se observó en 940 cm^{-1} . A 1710 cm^{-1} se presentó la banda correspondiente al estiramiento del grupo C=O. El estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos metileno (CH_2) apareció en 2960 y 2851 cm^{-1} , respectivamente.

La baja intensidad de estas bandas se debe principalmente a la presencia mayoritaria del grupo metileno en anillos cicloalcanos. El estiramiento de absorción C=C de enlaces aromáticos no se observó en $1595\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$. Por lo tanto, el espectro de infrarrojo no presentó las bandas características de anillos aromáticos en los ácidos nafténicos de FLUKA. La densidad de la mezcla comercial de ácidos fue de $0,92\text{ g/cc}$.

2.3. Caracterización de los catalizadores

En la Tabla 1, se presenta la concentración, en porcentaje en peso, de los metales Alcalinotérreos en el MgO calcinado, obtenida por Fluorescencia de Rayos X. Para ambos catalizador se obtuvo el porcentaje de impregnación requerido.

2.4. Caracterización del aceite mineral

El contenido de azufre total en el aceite mineral fue de $0,57\%$ en peso. La densidad del aceite de $0,86\text{ g/mL}$ y los grados API de 34. El efecto sobre el área superficial específica y la basicidad del MgO, debido a la impregnación de los metales alcalinotérreos, se presenta en la Tabla 2. Los metales alcalinotérreos impregnados sobre el MgO incrementan la basicidad de los catalizadores. Sin embargo, las diferencias en los radios atómicos del Cs y K producen una diferencia significativa en el área específica de los catalizadores, después de la impregnación.

2.5. Cinética de descarboxilación

En la Figura 2, se observa un mayor porcentaje de remoción de ácidos con Cs/MgO en el rango de temperatura evaluado. En este caso, se evidencia que la basicidad del catalizador presentó una mayor influencia en la reacción de descarboxilación de ácidos nafténicos. El área específica de los catalizadores no tiene un efecto significativo en la eficiencia de la reacción, menor al producido por la densidad de sitios básicos. Para

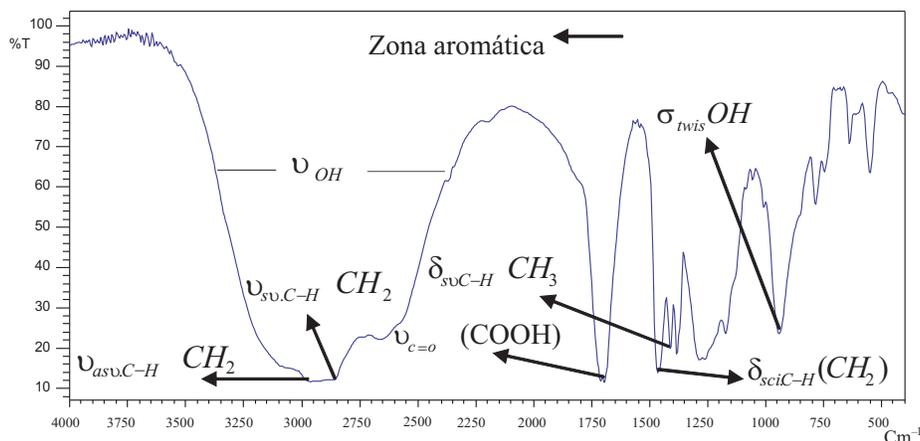


Figura 1. Espectro de Infrarrojo de la mezcla comercial de ácidos nafténicos.

Tabla 1
Composición química de los catalizadores en porcentaje en peso

Catalizador	MgO	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Cs ₂ O
MgO	98,22	0,95	0,83	-	-
K/MgO	95,95	2,09	0,80	1,16	-
Cs/MgO	95,79	2,22	0,85	-	1,14
mol/m ²	-	-	-	0,0082	0,043

Tabla 2
Propiedades superficiales de los catalizadores

Catalizador A/MgO	Radio atómico metal A [Å]	Área específica m ² /g	Basicidad mmol/gramo		
			7,2 < H ≤ 9,8	9,8 < H ≤ 15	Basicidad total mmol/gramo
MgO	-	152	0,007	0,085	0,092
Cs/MgO	1,67	74	0,299	0,378	0,678
K/MgO	1,33	117	0,531	-0,026	0,505

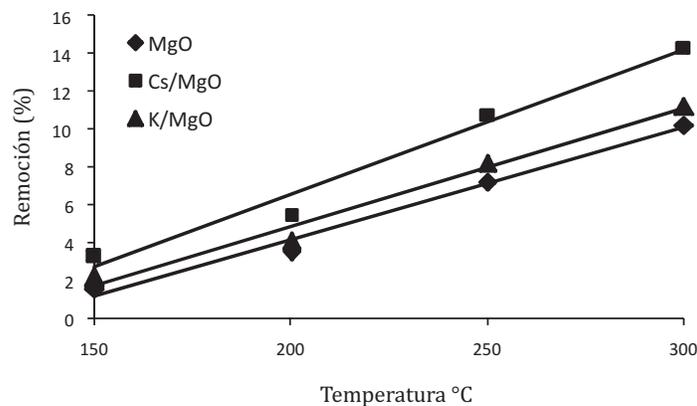
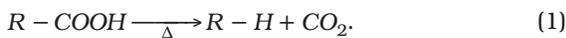


Figura 2. Influencia del catalizador en la descarboxilación de ácidos nafténicos.

la selección del catalizador se tuvo en cuenta el mayor porcentaje de remoción por descarboxilación catalítica.

La reacción general de descarboxilación de ácidos nafténicos, sin tener en cuenta reacciones intermedias, se puede expresar de la siguiente manera:



Teniendo en cuenta que a las condiciones experimentales, la velocidad de reacción está influenciada únicamente por la concentración de ácidos nafténicos en la solución. Se puede proponer la siguiente ley de velocidad para esta reacción.

$$-\frac{dC_{NA}}{dt} = kC_{NA}^n \quad (2)$$

En este caso, C_{NA} es la concentración de ácidos nafténicos, k es la constante cinética y n es el orden de la reacción. Esta concentración fue determinada teniendo en cuenta el número acidez total y la densidad de la mezcla aceite-ácido. Uti-

lizando el método de linealización en la ecuación de ley de velocidad propuesta, se puede determinar el orden y la constante de velocidad de la reacción.

$$\log\left(-\frac{dC_{NA}}{dt}\right) = \log k - n \log C_{NA} \quad (3)$$

En la Figura 3, se presentan los resultados de la reacción de descarboxilación en ausencia del catalizador. Mediante un método de regresión lineal se determinó la función de concentración y se calculó la variación de la velocidad de reacción con el tiempo. En la Tabla 3, se presentan las correlaciones obtenidas para cada temperatura experimental. En todos los casos la variación de la concentración con el tiempo se ajusta a una línea recta, siendo la velocidad con la que disminuye la concentración de ácidos nafténicos en el reactor, constante; es decir independiente de la concentración y el tiempo. De esta forma, el logaritmo de la velocidad de reacción debe ser igual al logaritmo de la constante cinética, lo cual indica que el orden la reacción es cero.

La ecuación lineal de Arrhenius permite determinar el factor de frecuencia y la energía de activación de la reacción.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{RT} \quad (4)$$

En la Figura 4, se observa claramente la relación lineal de la constante de velocidad de reac-

ción con la temperatura. En este caso se obtuvo un factor de frecuencia de $3,597 \times 10^{-3}$ L/mol.min y una energía de activación de 27,42 KJ/mol.

En la Figura 5, se presentan los resultados de la variación de la concentración de los ácidos nafténicos durante la reacción de descarboxilación catalítica. La presencia de Cs/MgO como catalizador, aumenta significativamente la veloci-

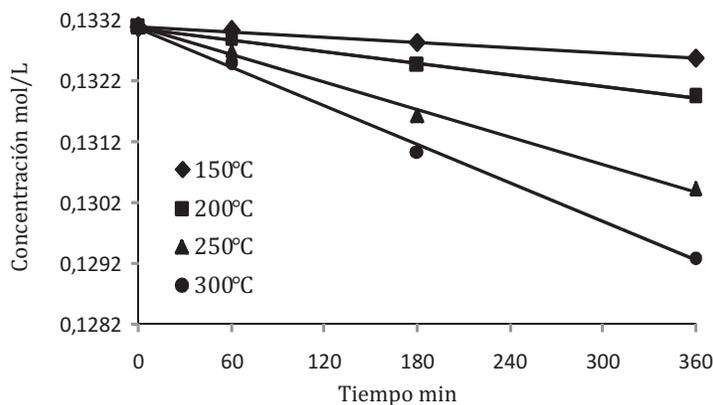


Figura 3. Descarboxilación de ácidos nafténicos en ausencia de catalizador.

Tabla 3
Correlaciones de la velocidad de reacción – Reacción no catalizada

Temperatura °C	$C_{NA} = f(t)$	$\frac{dC_{NA}}{dt} = k$	R^2
150°C	$C_{NA} = -1,44E^{-6} * t + 0,1331$	$-1,44E^{-6}$	0,988
200°C	$C_{NA} = -3,19E^{-6} * t + 0,1330$	$-3,19E^{-6}$	0,999
250°C	$C_{NA} = -7,51E^{-6} * t + 0,1331$	$-7,51E^{-6}$	0,996
300°C	$C_{NA} = -1,06E^{-5} * t + 0,1331$	$-1,06E^{-5}$	0,998

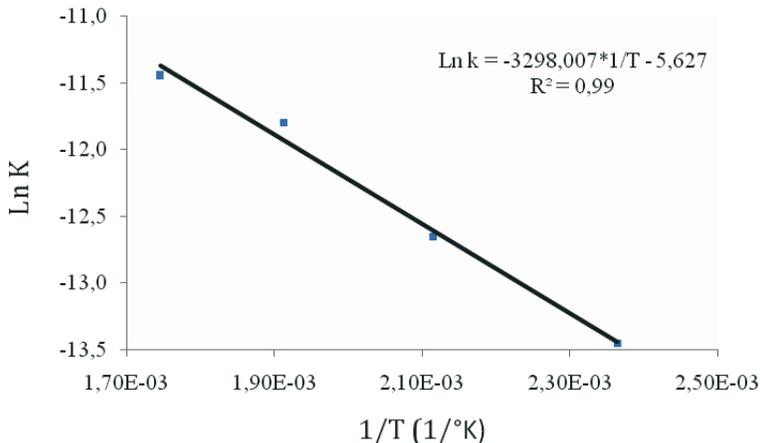


Figura 4. Ecuación de Arrhenius. Descarboxilación de ácidos nafténicos en ausencia de catalizador.

dad de reacción para las temperaturas evaluadas. En la Tabla 4, se presentan las correlaciones para cada temperatura experimental. La linealidad entre la concentración de ácidos, en función del tiempo de reacción indica que la reacción, bajo las condiciones experimentales, es de orden cero.

En la Figura 6, se muestra la representación gráfica de la ecuación linealizada de Arrhenius. En este caso, el factor de frecuencia y la energía de activación de la reacción fueron $1,312 \times 10^{-3}$ L/mol.min y 15,16 KJ/mol respectivamente. Se presentó una disminución de 45% en la energía de activación con la adición de Cs/MgO.

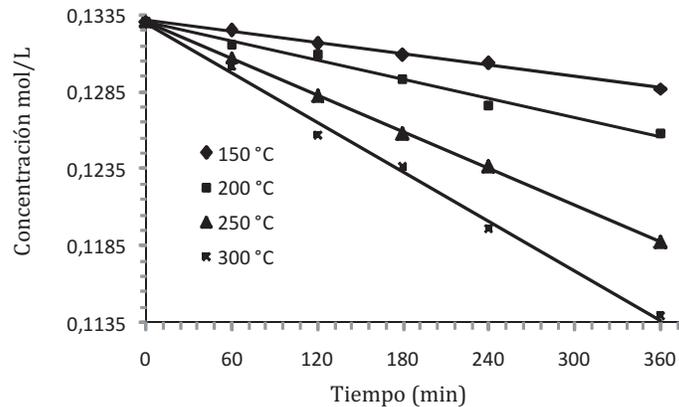


Figura 5. Descarboxilación de ácidos nafténicos en presencia de Cs/MgO.

Tabla 4
Correlaciones de la velocidad de reacción – Reacción catalizada

Temperatura °C	$C_{NA} = f(t)$	$\frac{dC_{NA}}{dt} = k$	R^2
150°C	$C_{NA} = -1,22E^{-5} * t + 0,1331$	$-1,22E^{-5}$	0,996
200°C	$C_{NA} = -2,08E^{-5} * t + 0,1330$	$-2,08E^{-5}$	0,987
250°C	$C_{NA} = -5,35E^{-5} * t + 0,1329$	$-3,98E^{-5}$	0,999
300°C	$C_{NA} = -5,35E^{-5} * t + 0,1329$	$-5,25E^{-5}$	0,995

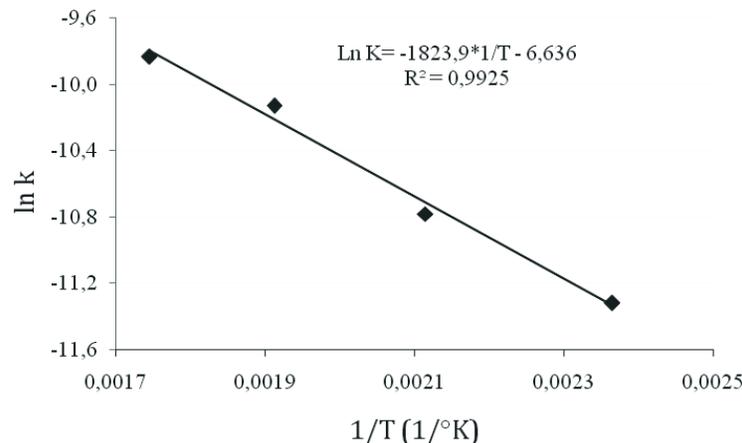


Figura 6. Ecuación de Arrhenius. Descarboxilación de ácidos nafténicos en presencia de Cs/MgO.

La expresión cinética que representa la ley de velocidad para la descarboxilación catalítica de ácidos nafténicos utilizando MgO, se describe en la ecuación (5).

$$-\frac{dC_{NA}}{dt} = 1,312 \times 10^{-3} e^{\left(-\frac{15,16}{RT}\right)}. \quad (5)$$

Bajo las condiciones de experimentación, la velocidad de descarboxilación es independiente de la concentración de ácidos nafténicos en el reactor. Teniendo en cuenta el tipo de reactor, esta ley de velocidad solo ocurre para tiempos cortos de reacción y corresponde a la máxima velocidad de reacción que se puede presentar en el sistema.

Conclusiones

La descarboxilación catalítica es una alternativa tecnológica con gran potencial de aplicabilidad a nivel industrial para la reducción de acidez de crudos pesados. Modificaciones superficiales del MgO aumentan su potencial aplicación a procesos de descarboxilación catalítica de ácidos nafténicos. Las propiedades catalíticas conocidas del MgO, en la reacción de descarboxilación de ácidos, pueden mejorar significativamente con el aumento de la densidad de sitios básicos. La reacción de descarboxilación de ácidos nafténicos catalizada y no catalizada en un reactor tipo Batch es de orden cero en las condiciones de operación estudiadas. Las reacciones de orden cero se encuentran frecuentemente en catálisis heterogénea, cuando la reacción se lleva a cabo sobre una superficie saturada de reactivo, y cuando se presenta suficiente exceso de sustrato para saturar el catalizador. La energía de activación de la reacción de descarboxilación de ácidos nafténicos en presencia del catalizador Cs/MgO 1% p/p, disminuye en un 45% respecto al sistema de reacción sin catalizador. Esto evidencia que la desprotonación y adsorción del anión nafténico sobre la superficie del catalizador, favorece la reacción de descarboxilación de los ácidos nafténicos.

Agradecimiento

Los autores agradecen el apoyo técnico y económico del Instituto Colombiano del Petróleo

y al grupo de Investigaciones de la Universidad Industrial de Santander.

Referencias bibliográficas

1. Gaikar V.G. and Maiti D.: "Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins". *Reactive & Functional Polymers*, Volumen 31, (1996) 155-164.
2. Barrow M.P., McDonnell L.A., Fend X., Walker J. and Derrick P.J.: "Determination of the Nature of Naphthenic Acids Present in Crude Oils Using Nanospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: The Continued Battle Against Corrosion". *Anal. Chem*, Volumen 75, (2003) 860-866.
3. Laredo G.C., López C.R., Álvarez R.E. Castillo J.J. and Cano J.L.: "Identification of Naphthenic Acids and Other Corrosivity-Related Characteristics in Crude Oil and Vacuum Gas Oils from a Mexican Refinery". *Energy & Fuels*, Volumen 18, (2004) 1687-1694.
4. Dettman H.E., Li N. and Luo J.: "Refinery corrosion, organic acid structure, and Athabasca bitumen". *Corrosion*, Paper 09363, (2009).
5. Slavcheva E., Shone B. and Tumbull A.: "Factors controlling naphthenic acid corrosion". *The NACE International Annual Conference and Exposition, Corrosion*, paper 579, (1998).
6. Harrell B.G., Samardzija K.B., Sandu C.L., Zetlmeisl M.J.: "Naphthenic Acid Corrosion: The Effect of Phosphorus and Non-phosphorus Inhibitors on Carbon Steel Surfaces". *The NACE International Annual Conference and Exposition. Corrosion*, Paper 09344, (2009).
7. Groysman A., Brodsky N., Penner J., Goldis A. and Chavchenko. Study of corrosiveness of acidic crude oil and it's fractions. *Corrosion*, Paper 05568, (2005).
8. Zang A., Ma Q., Wang K., Liu X., Shuler P. and Tang Y.: "Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide". *Applied Catalysis A: General*, Volumen 303, (2006) 103-109.

9. Fan T.: "Characterization on naphthenic acids in petroleum by fast atom bombardment mass spectrometry". *Energy & Fuel*, Volumen 5, (1991) 371.
10. Chang SH, Dechert GJ, Robbins WK, Fukuda EK.: "Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry". *Energy & Fuel*, Volumen 14, (2000) 217.
11. Biryukova O.V., Fedorak P.M. and Quideau S.A: "Biodegradation of naphthenic acids by rhizosphere microorganisms". *Chemosphere*, Volumen 67, (2007) 2058-2064.
12. Messer B., Tarleton B. and Beaton M.: "New theory for naphthenic acid corrosivity of Athabasca Oilsands crudes". *Corrosion*, Paper 04634, (2004) 1-11.
13. Simon S., Nordgard E., Bruheim P. and Sjoblom J.: "Determination of C80 tetra-acid content in calcium naphthenate deposits". *Journal of Chromatography A*, Volumen 1200 (2008), 136-143.
14. Xiaoping F., Zhenyu D. and Lon J.: "Catalytic Decarboxylation of Petroleum Acids from High Acid Crude Oils over Solid Acid Catalysts". *Energy & Fuels*, Volumen 22, (2008) 1923-1929.
15. Diez V.K. and Apesteguía C.R.: Acid - Base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysis. *Catalysis Today*. 63 (2000) 53-62.
16. Zhu J., Chun Y., Wang Y. and Xu Q.: "Attempts to create new shape-selective solid strong base catalysts". *Catalysis Today*, Volumen 51, (1999) 103-111.

Recibido el 15 de Junio de 2009

En forma revisada el 4 de Octubre de 2010