

Afinidad

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA

SECCIONES

Legislación	244
Artículos Generales	246
Información General	317
Novedades Técnicas	319
Noticias de Empresas	319

Nº 554



AIQS

ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ

ÍNDICE DE ANUNCIANTES

MONGAY, S.A.I.C.P.



MONGAY, S.A.
FÁBRICA DE PINTURAS, BARNICES Y PRODUCTOS AFINES

Fundada el 9 de mayo de 1917

Miquel Romeu 110-112
08907 L'HOSPITALET - BARCELONA
Telf. 93 337 06 43 Fax. 93 337 29 23
www.mongay.net
mongay@mongay.net

REAL, CINCO AROS, ROYALINA, MUNDIAL, SOL Y TIERRA, NUVOODUR, EPOKODUR, IMPERIAL, MONGAY, GO-GAY, TURIA, HUMO-FIX, BEL-PLAST, UNIMIX, TONO-PLAST

Son un ejemplo de marcas registradas de prestigio internacional



AFINIDAD

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA
EDITADA POR
LA ASOCIACION DE QUIMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

Vía Augusta, 390
Tel. 93 267 20 12 - Fax 93 280 42 76
e-mail: afin@iqs.url.es - <http://www.aiqs.es>
08017 Barcelona

INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

SERVICIO DE DOCUMENTACION

Vía Augusta, 390
08017 Barcelona
Tel. 93 267 20 00 - Fax 93 205 62 66

- *BUSQUEDAS BIBLIOGRAFICAS RETROSPECTIVAS*
- *DIFUSION SELECTIVA DE LA INFORMACION*
- *SINTESIS BIBLIOGRAFICAS*
- *SUMINISTROS DE DOCUMENTOS ORIGINALES*

AFINIDAD

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA
EDITADA POR
LA ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÀ

EDITA

Asociación de Químicos e Ingenieros
del Instituto Químico de Sarrià
N.I.F. G-08392128
© Asociación de Químicos e Ingenieros
del Instituto Químico de Sarrià, 2011

DIRECTOR

J. Árboles Muntades

DIRECTOR ADJUNTO

R. Queralte Teixidó, S.I.

CONSEJO DIRECTIVO

J.M. Castelló Mestanza
J. Árboles Muntades

COMITÉ DE REDACCIÓN

A. Barrera Berro S.I.
A. Ginebreda Martí
J.L. Falcó Brenes
A. Planas Sauter
J.M. Ribó Arboledas
L. Victori Companys S.I.

REDACCIÓN, ADMINISTRACIÓN Y PUBLICIDAD

Vía Augusta, 390
08017 Barcelona
Tel. 93 267 20 12
Fax 93 280 42 76
afin@iqs.es
http://www.aiqs.eu

DISEÑO E IMPRESIÓN

TORMIQ, S.L.
Major de Sarrià 139
08017 Barcelona
Tel. 93 203 36 98
Fax 93 203 35 12
info@tormiq.com
http://www.tormiq.com

SP - ISSN 0001 - 9704

D.L.B. 460 - 1958

PERIODICIDAD

6 números año

PRECIOS SUSCRIPCIÓN

ANUAL (2012)

España: 43 € + 4% IVA
Países miembros de la UE con NOI*: 43 €
Países miembros de la UE
sin NOI*: 43 € + 4% IVA
Otros Países: 96 \$ USA + 4% IVA
Número suelto (ordinario): 17 €
/ 21,50 \$ USA + 4% IVA
Número extraordinario: Precio especial

*NOI: Número Operador Intracomunitario

SUMARIO

Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E, y en el D.O.U.E. de Febrero de 2011 a Abril de 2011 , por D.B. Sánchez de Rojas.....	244-245
Pilas de combustible de Membrana polimérica , por Juan Antonio Asensio, Juan Peña, Domingo Pérez-Coll, Juan Carlos Ruiz-Morales, David Marrero-Lopez, Pedro Nuñez, Belén Ballesteros, Jesús Canales-Vazquez, Salvador Borrós y Pedro Gómez-Romero.....	246-258
Síntesis y aplicación de homocompuestos de TiO₂ a la eliminación de contaminantes , por Miquel Costa, Carles Colominas	259-262
Características dieléctricas de diversos polímeros (PVC, EVA, HDPE, y PP) reforzados con neumáticos fuera de uso (GTR) , por R. Mujal-Rosas, J. Orrit- Prat, X. Ramis-Juan, M. Marin-Genesca, Ahmed Rahhali.....	263-273
Evaluación de la biosorción de cobre con cáscara de almendra , por M. Calero; F. Hernáinz; G. Blázquez; E. Dionisio; M.A. Martín-Lara	274-284
Determinación de la calidad energética y la composición del gas de síntesis producido con biocombustibles. Parte I: Combustibles líquidos, Etanol , por Luis E. Arteaga Pérez, Yannay Casas, Luis M. Peralta, Julio O. Prieto, Daikemel Granda, Manuel A. Treto.....	285-289
Adsorción de Fenol en soluciones acuosas empleando monolitos de carbón activado de cáscara de Coco: isothermas y cinéticas de adsorción , por Juan Carlos Moreno-Piraján, Liliana. Giraldo, Juan Felipe Gonzalez.....	290-295

Biodegradabilidad de aguas residuales agroindustriales fototratadas mediante catálisis heterogénea , por Luz Edith Barba Ho, Dorancé Becerra, Viviana Angulo, Liliana Salazar.....	296-300
Clasificación y cribado virtual de candidatos a fármaco anticoccidiales mediante el empleo de una estrategia probabilística de combinación de la información , por Maykel Cruz-Monteagudo, Fernanda Borges, M. Natália D.S. Cordeiro, Raylen Escobar-Roman, Raudel Olazabal-Rios, Elena Rosa Dominguez.....	301-310
Desarrollo y validación de cromatografía líquida de alto rendimiento y derivado de los métodos espectrofotométrico para la determinación de candesartán cilexetilo en las formas farmacéuticas , por Javier Morales, María Nella Gai, Germán Günther, Igor Lemus and Olga Lastra.....	311-316
Información General	317-318
Novedades técnicas	319
Novedades de Empresa	319-320

SUMMARY

Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from February 2011 to April 2011 , by D.B. Sánchez de Rojas.....	244-245
Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells , by Juan Antonio Asensio, Juan Peña, Domingo Pérez-Coll, Juan Carlos Ruiz-Morales, David Marrero-Lopez, Pedro Nuñez, Belén Ballesteros, Jesús Canales-Vazquez, Salvador Borrós y Pedro Gómez-Romero.....	246-258
Synthesis and application of TiO₂ homocomposite to the elimination of pollutants , by Miquel Costa, Carles Colominas.....	259-262
Dielectric properties of various polymers (PVC, EVA, HDPE and PP) reinforced with used tires (GTR) , by R. Mujal-Rosas, J. Orrit- Prat, X. Ramis-Juan, M. Marin-Genesca, Ahmed Rahhali.....	263-273
Evaluation of copper biosorption almond shells , by M. Calero; F. Hernáinz; G. Blázquez; E. Dionisio; M.A. Martín-Lara.....	274-284
Assesment of the energy quality of the synthesis gas produced from biomass derived fuels conversion: Part I: Liquid Fuels, Ethanol , by Luis E. Arteaga Pérez, Yannay Casas, Luis M. Peralta, Julio O. Prieto, Daikenel Granda, Manuel A. Treto... ..	285-289
Adsorption of phenol in aqueous solutions using activated carbon monoliths of Coco shell: adsorption isotherms and kinetics , by Juan Carlos Moreno-Piraján, Liliana. Giraldo, Juan Felipe Gonzalez.....	290-295
Biodegradability of agro-industrial wastewater photo treaemntt by heterogeneous catalysis , by Luz Edith Barba Ho*, Dorancé Becerra, Viviana Angulo, Liliana Salazar.....	296-300
A probabilistic strategy of data fusion for the classification and virtual screening of anticoccidial drug candidates , by Maykel Cruz-Monteagudo, Fernanda Borges, M. Natália D.S. Cordeiro, Raylen Escobar-Roman, Raudel Olazabal-Rios, Elena Rosa Dominguez.....	301-310
Development and validation of high performance liquid chromatographic and derivative spectrophotometric methods for the determination of candesartan	

cilexetil in pharmaceutical forms , by Javier Morales, María Nella Gai, Germán Günther, Igor Lemus and Olga Lastra.....	311-316
General Information	317-318
News techniques	319
News Enterprises	319-320

SUMARI

Legislació Espanyola i Comunitària publicada al B.O.E. i D.O.U. E. de Febrer 2011 a Abril 2011 , per D.B. Sánchez de Rojas.....	244-245
Piles de combustible de Membrana polimérica , per Juan Antonio Asensio, Juan Peña, Domingo Pérez-Coll, Juan Carlos Ruiz-Morales, David Marrero-Lopez, Pedro Nuñez, Belén Ballesteros, Jesús Canales-Vazquez, Salvador Borrós y Pedro Gómez-Romero.....	246-258
Síntesi i aplicació d'homocompòsits de TiO₂ a l'eliminació de contaminants , per Miquel Costa, Carles Colominas.....	259-262
Característiques dielèctriques de diversos polímers (PVC, EVA, HDPE, i PP) reforçats amb pneumàtics fora d'ús (GTR) , per R. Mujal-Rosas, J. Orrit- Prat, X. Ramis-Juan, M. Marin-Genesca, Ahmed Rahhali.....	263-273
Avaluació de la biosorció de coure amb closca d'ametlla , per M. Calero; F. Hernáinz; G. Blázquez; E. Dionisio; M.A. Martín-Lara.....	274-284
Determinació de la qualitat energètica i la composició del gas de síntesi produït amb biocombustibles. Part I: Combustibles Líquids, Etanol , per Luis E. Arteaga Pérez, Yannay Casas, Luis M. Peralta, Julio O. Prieto, Daikenel Granda, Manuel A. Treto.....	285-289
Adsorció de Fenol en solucions aquoses emprant monòlits de carbó activat de closca de coco: isoterms i cinètiques d'adsorció per Juan Carlos Moreno-Piraján, Lilibiana. Giraldo, Juan Felipe Gonzalez.....	290-295
Biodegradabilitat d'aigües residuals agroindustrials fototractades mitjançant catàlisi heterogènia , per Luz Edith Barba Ho*, Dorancé Becerra, Viviana Angulo, Lilibiana Salazar.....	296-300
Classificació i cribatge virtual de candidats a fàrmacs anticoccidials mitjançant l'ús d'una estratègia probabilística de combinació de la informació , per Maykel Cruz-Monteagudo, Fernanda Borges, M. Natália D.S. Cordeiro, Raylen Escobar-Roman, Raudel Olazabal-Rios, Elena Rosa Dominguez.....	301-310
Desenvolupament i validació de cromatografia líquida d'alt rendiment i derivat dels mètodes espectrofotomètric per a la determinació de candesartan cilexetilo en les formes farmacèutiques , per Javier Morales, María Nella Gai, Germán Günther, Igor Lemus and Olga Lastra.....	311-316
Informació General	317-318
Novetats Tècniques	319
Notícies d' Empreses	319-320

Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E, y en el D.O.U.E. de Abril a Junio de 2011

D.B. Sánchez de Rojas
Ingeniero Forestal

Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from April to June 2011

Legislació Espanyola i Comunitària publicada al B.O.E. i D.O.U.E. d'Abril a Juny de 2011

ALIMENTACIÓN ANIMAL

DOUE L-138 de 26/05/11 p. 40-42
Reglamento de Ejecución (UE) n° 515/2011 de la Comisión, de 25 de mayo de 2011, relativo a la autorización de la vitamina B6 como aditivo en piensos para todas las especies animales.

DOUE L-138 de 26/05/11 p. 43-44
Reglamento de Ejecución (UE) n° 516/2011 de la Comisión, de 25 de mayo de 2011, por el que se modifica el Reglamento (CE) n° 600/2005 en lo que respecta al uso del preparado de *Bacillus licheniformis* (DSM 5749) y *Bacillus subtilis* (DSM 5750) en los piensos que contengan ácido fórmico.

DOUE L-159 de 17/06/11 p. 25-65
Reglamento (UE) n° 575/2011 de la Comisión, de 16 de junio de 2011, relativo al Catálogo de materias primas para piensos.

DOUE L-166 de 25/06/11 p. 9-15
REGLAMENTO (UE) N° 619/2011 DE LA COMISIÓN de 24 de junio de 2011 por el que se establecen los métodos de muestreo y análisis para el control oficial de los piensos y de la presencia en ellos de material modificado genéticamente cuyo procedimiento de autorización esté pendiente o cuya autorización haya caducado.

DOUE L-159 de 17/06/11 p. 7-24
Reglamento (UE) n° 574/2011 de la Comisión, de 16 de junio de 2011, por el que se modifica el anexo I de la Directiva 2002/32/CE del Parlamento Europeo y del Consejo con respecto a los contenidos máximos de nitritos, melamina y *Ambrosia* spp., y a la transferencia de determinados coccidostáticos e histomonostatos, y por la que se consolidan sus anexos I y II.

ALIMENTACIÓN HUMANA

DOUE L-143 de 31/05/11 p. 36-7
Decisión de la Comisión, de 27 de mayo de 2011, relativa a la autorización de comercialización del picolinato de cromo como nuevo ingrediente alimentario con arreglo al Reglamento (CE) n° 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo [notificada con el número C(2011) 3586].

DOUE L-168 de 28/06/11 p. 20

Corrección de errores del Reglamento (UE) n° 420/2011 de la Comisión, de 29 de abril de 2011, que modifica el Reglamento (CE) n° 1881/2006, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios.

CLASIFICACIÓN DE DETERMINADAS MERCANCÍAS (TARIC)

DOUE L-134 de 21/05/11 p. 11-12
Reglamento de Ejecución (UE) n° 497/2011 de la Comisión, de 18 de mayo de 2011, relativo a la clasificación de determinadas mercancías en la nomenclatura combinada (TARIC).

CLASIFICACIÓN, ETIQUETADO Y ENVASADO

DOUE L-138 de 26/05/11 p. 66
Corrección de errores del Reglamento (UE) n° 286/2011 de la Comisión, de 10 de marzo de 2011, que modifica, a efectos de su adaptación al progreso técnico y científico, el Reglamento (CE) n° 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas. (CLP)

CONSEJEROS DE SEGURIDAD

BOE n° 109 de 07/05/11 p. 46265-7
Resolución de 15 de abril de 2011, de la Dirección General de Infraestructuras Ferroviarias, por la que se convocan exámenes para la obtención y renovación de los certificados de consejeros de seguridad para el transporte de mercancías peligrosas por ferrocarril.

DENOMINACIONES DE ORIGEN E INDICACIONES GEOGRÁFICAS PROTEGIDAS

DOUE L-147 de 02/06/11 p. 6-12
Reglamento (UE) n° 538/2011 de la Comisión, de 1 de junio de 2011, que modifica el Reglamento (CE) n° 607/2009 por el que se establecen determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) n° 479/2008 del Consejo en lo que atañe a las denominaciones de origen e indicaciones geográficas protegidas, los términos tradicionales, el etiquetado y la presentación de determinados productos vitivinícolas

ETIQUETA ECOLÓGICA

DOUE L- 113 de 03/05/11 p. 1-2

Reglamento de Ejecución (UE) n° 426/2011 de la Comisión, de 2 de mayo de 2011, que modifica el Reglamento (CE) n° 889/2008 por el que se establecen disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) n° 834/2007 del Consejo sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos, con respecto a la producción ecológica, su etiquetado y su control.

DOUE L-169 de 29/06/11 p. 40-51

Decisión de la Comisión, de 24 de junio de 2011, por la que se establecen los criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta ecológica de la UE a los detergentes lavavajillas a mano [notificada con el número C(2011) 4448].

DOUE L- 169 de 29/06/11 p. 52-64

Decisión de la Comisión, de 28 de junio de 2011, por la que se establecen los criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta ecológica de la UE a los productos de limpieza de uso general y a los productos de limpieza de cocinas y baños [notificada con el número C(2011) 4442].

IMPUESTO SOBRE SOCIEDADES

DOUE L- 148 de 22/06/11 p. 65459-75

Orden EHA/1721/2011, de 16 de junio, por la que se aprueba el modelo 222 para efectuar los pagos fraccionados a cuenta del Impuesto sobre Sociedades en régimen de consolidación fiscal estableciéndose las condiciones generales y el procedimiento para su presentación telemática, se elimina el modelo 197 de declaración de las personas y Entidades que no hayan comunicado su Número de Identificación Fiscal a los Notarios mediante la derogación del apartado cuarto y del anexo IV de la Orden de 27 de diciembre de 1990, y se modifica la Orden EHA/769/2010, de 18 de marzo, por la que se aprueba el modelo 349 de declaración recapitulativa de operaciones intracomunitarias, así como los diseños físicos y lógicos y el lugar, forma y plazo de presentación, se establecen las condiciones generales y el procedimiento para su presentación telemática, y se modifica la Orden HAC/3625/2003, de 23 de diciembre, por la que se aprueba el modelo 309 de declaración-liquidación no periódica del Impuesto sobre el Valor Añadido, y otras normas tributarias.

LÍMITES MÁXIMOS DE RESIDUOS DE DETERMINADOS PLAGUICIDAS

DOUE L-137 de 25/05/11 p. 3-52

Reglamento (UE) n° 508/2011 de la Comisión, de 24 de mayo de 2011, que modifica los anexos II y III del Reglamento (CE) n° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que se refiere al límite máximo de residuos de abamectina, acetamiprid, ciprodinilo, difenoconazol, dimetomorfo, fenhexamida, proquinazid, protioconazol, piraclostrobina, espirotetramat, tiaclopid, tiametoxam y trifloxistrobina en determinados productos.

DOUE L-140 de 27/05/11 p. 2-47

Reglamento (UE) n° 520/2011 de la Comisión, de 25 de mayo de 2011, por el que se modifican los anexos II y III

del Reglamento (CE) n° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que respecta a los límites máximos de residuos de benalaxil, boscalida, buprofecina, carbosulfano, carbosulfan, cipermetrina, fluopicolide, hexitiazox, indoxacarbó, metaflumizona, metoxifenozida, paraquat, procloraz, espiroclifeno, protioconazol y zoxamida en determinados productos.

DOUE L-142 de 28/05/11 p. 1-56

Reglamento (UE) n° 524/2011 de la Comisión, de 26 de mayo de 2011, que modifica los anexos II y III del Reglamento (CE) n° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo, por lo que respecta a los límites máximos de residuos de bifenilo, deltametrín, etofumesato, isopirazam, propiconazol, pimetrozina, pirimetanil y tebuconazol en determinados productos.

DOUE L-132 de 11/06/11 p. 1-21

Reglamento (UE) n° 559/2011 de la Comisión, de 7 de junio de 2011, por el que se modifican los anexos II y III del Reglamento (CE) n° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de captano, carbendazima, ciromazina, etefon, fenamifos, tiofanato-metil, triasulfurón y triticonazol en determinados productos.

NORMAS UNE

BOE n° 152 de 27/06/11 p. 68546-52

Resolución de 7 de junio de 2011, de la Dirección General de Industria, por la que se publica la relación de normas UNE aprobadas por AENOR durante el mes de mayo de 2011.

PRODUCTOS COSMÉTICOS

DOUE L-125 de 14/05/11 p. 17-25

Directiva 2011/59/UE de la Comisión, de 13 de mayo de 2011, por la que se modifican los anexos II y III de la Directiva 76/768/CEE del Consejo, relativa a los productos cosméticos, para adaptarlos al progreso técnico.

REACH

DOUE L-134 de 21/05/11 p. 2-5

Reglamento (UE) n° 494/2011 de la Comisión, de 20 de mayo de 2011, por el que se modifica el Reglamento (CE) n° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), en lo que respecta a su anexo XVII (cadmio).

REGLAMENTACIÓN TÉCNICO-SANITARIA DE BEBIDAS REFRESCANTES

BOE n° 119 de 19/05/11 p. 50089-93

Real Decreto 650/2011, de 9 de mayo, por el que se aprueba la reglamentación técnico-sanitaria en materia de bebidas refrescantes.

Pilas de combustible de Membrana polimérica

Juan Antonio Asensio, Juan Peña, Domingo Pérez-Coll, Juan Carlos Ruiz-Morales, David Marrero-Lopez, Pedro Nuñez, Belén Ballesteros, Jesús Canales-Vazquez, Salvador Borrós² y Pedro Gómez-Romero*

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología, CIN2 (CSIC-ICN), Campus UAB, 08193 Bellaterra (Barcelona).

²Grup d'Enginyeria de Materials (GEMAT), Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull

Piles de combustible de Membrana polimérica

Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Recibido: 22 de junio de 2011; aceptado: 2 de septiembre de 2011

RESUMEN

En este trabajo revisamos brevemente las pilas de combustible poliméricas (PEM) basadas en membranas de intercambio protónico y que constituyen la tecnología idónea de pilas de combustible de baja temperatura, y por tanto las más adecuadas para aplicación en transporte. Revisaremos los materiales que las componen pero también los desarrollos necesarios para su implantación definitiva en un mercado inclemente con las tecnologías caras, por limpias que sean.

Palabras claves: pila de combustible, membrana polimérica, PEMFC, catalizador, electrolito

SUMMARY

In this paper we briefly review polymer fuel cells (PEM) based on proton exchange membranes, which are the ideal technology for fuel cells at low temperature, and therefore more suitable for use in transportation. We will review the materials that compose them, but also the necessary developments for its final implementation in a market that it is not friendly with expensive technologies, even they are clean.

Key words: Fuel Cell, Proton Exchange membrane, PEMFC, catalyst, electrolyte.

RESUM

En aquest treball revisem breument les piles de combustible polimèriques (PEM) basades en membranes d'intercanvi protònic i que constitueixen la tecnologia idònia de piles de combustible de baixa temperatura, i per tant les més adequades per a aplicació en transport. Revisarem els materials que les componen però també els desenvolupaments necessaris per a la seva implantació definitiva en un mercat inclement amb les tecnologies cares, per netes que siguin.

Paraules Clau: Piles de combustible, membrana polimèrica, PEMFC, catalitzador, electròlit

INTRODUCCIÓN

Las Pilas de Combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica en forma de corriente continua.[1-5] Una Celda de Combustible está constituida básicamente por dos electrodos separados por un electrolito. El combustible se hace circular continuamente por el ánodo (electrodo negativo), mientras que un oxidante, generalmente oxígeno o aire, se alimenta continuamente en el cátodo (electrodo positivo).

Aunque los componentes son semejantes a los que forman una batería (ánodo, cátodo y electrolito), éstas difieren de las pilas de combustible en que las baterías son dispositivos de almacenamiento de energía, que suministran potencia hasta que uno de los reactivos almacenados en la misma batería se consume (si se trata de baterías secundarias, se puede regenerar este reactivo mediante la recarga). Por el contrario, las pilas de combustible son capaces de producir energía durante tanto tiempo como se mantenga la alimentación del combustible y el oxidante a los electrodos.

Las pilas de combustible presentan diversas ventajas frente a los dispositivos de generación de energía convencionales. En primer lugar, los diferentes tipos de pilas de combustible presentan rendimientos del orden de 40 – 60 %, mayores que los motores de combustión. La conversión electroquímica de energía directamente en corriente eléctrica permite alcanzar rendimientos más elevados que en motores térmicos, debido a que las pilas de combustible no se encuentran limitadas por el ciclo de Carnot. En los casos en que es posible la cogeneración el rendimiento aún puede aumentar considerablemente. Por otro lado, cuando una pila emplea hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante, únicamente se produce agua, electricidad, y calor (Figura 1). Aunque obviamente hay que considerar el origen del hidrógeno para etiquetarla como una tecnología total o parcialmente limpia, las pilas de combustible reducen la contaminación local y gracias a su elevada eficiencia dan lugar a bajas emisiones totales, incluso con hidrógeno procedente del reformado del metano. Este elevado rendimiento y la baja emisión de contaminantes (por ejemplo, incluso cuando se usa metanol como combustible, no se producen NO_x) las hacen muy interesantes para aplicaciones en transporte. Además pre-

*Autor per la correspondencia: pedro.gomez@icmab.es

sentan una gran flexibilidad de combustibles, y son modulares en cuanto a potencia conectándolas en serie.

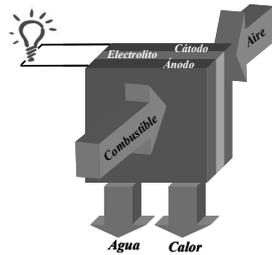


Figura 1.- Esquema básico de una Celda de Combustible.

Los diferentes tipos de pilas de combustible se pueden clasificar en función de la temperatura o del tipo de electrolito empleado. [4] Entre los tipos con un mayor esfuerzo en I+D destacan las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)[5] y las pilas PEM que discutimos aquí.

La clasificación en función del electrolito es la más habitual, y en la mayoría de casos el tipo de electrolito da nombre al tipo de pila de combustible. El electrolito cumple dos funciones. En primer lugar, mantiene separadas las semireacciones anódica y catódica impidiendo el paso de electrones y de los gases a través de ella. Además, permite el transporte de los iones de uno a otro electrodo, cerrando así el circuito entre los dos electrodos. Según el electrolito empleado (el cual a su vez delimita el margen de temperatura de trabajo), podemos distinguir entre los siguientes tipos de pilas de combustible (véase figura 2).

- Pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* o *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*)
- Pilas de combustible de metanol directo (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cells*).
- Pilas de combustible alcalinas (AFC, *Alkaline Fuel Cells*).
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cells*)
- Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC, *Molten Carbonates Fuel Cells*).
- Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*).

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Oxidante	O ₂	O ₂ , H ₂ O	O ₂ , H ₂ O	O ₂ , H ₂ O	CO ₂ , O ₂	O ₂
Cátodo	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓
Electrolito	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Ánodo	↑↓	↑	↑↑	↑	↑↓	↑↓
Combustible	H ₂ , H ₂ O	H ₂	CH ₃ OH, H ₂ O	H ₂	H ₂ , H ₂ O, CO ₂	H ₂ , H ₂ O
	Pila alcalina	Pila de electrolito polimérico	Pila de metanol directo	Pila de ácido fosfórico	Pila de carbonatos fundidos	Pila de óxido sólido

Figura 2.- Tipos de Pilas de Combustible.

A modo de resumen, la tabla 1 muestra las características de las diferentes pilas de combustible en cuanto a su construcción (electrodos y electrolitos), temperaturas de trabajo, combustibles, etc., así como sus principales ventajas e inconvenientes.

Las pilas de combustible también se pueden clasificar en dos grupos según el rango de temperaturas en el que tra-

bajan. Por un lado, las pilas que trabajan a baja temperatura (hasta 200 °C) necesitan el uso de metales nobles, típicamente platino, como electrocatalizadores para las reacciones de oxidación y reducción, ya que a estas temperaturas las cinéticas de reacción son muy lentas. Estas pilas presentan una rápida respuesta a los cambios de carga y tienen un corto tiempo de encendido. Se destinan a generar corriente eléctrica con potencias de salida inferiores a 1 MW. Se encuentran disponibles comercialmente, pero necesitan de un suministro de hidrógeno relativamente puro. Las pilas de combustible que trabajan a temperaturas elevadas (hasta 1000 °C) no pueden emplear electrolitos acuosos. Por otro lado, dado que a tan altas temperaturas la cinética de los electrodos aumenta considerablemente, no es necesario el uso de metales nobles como el Pt para los electrodos. Se destinan a la generación de energía para potencias mayores de 1 MW. Además, estas temperaturas de trabajo permiten implementar procesos de cogeneración o reformado de los combustibles.

Pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC).

Origen de las PEMFC en 1959 Grubb, de General Electric (GE), patentó una pila de combustible que empleaba por primera vez una resina polimérica como electrolito sólido. Este tipo de pilas atrajo el interés de la NASA, que las empleó en el proyecto espacial Gemini. Para dicho proyecto GE desarrolló una pila de 1 KW empleando membranas de poliestireno sulfonado. Sin embargo, la poca densidad de energía (< 50 mW·cm⁻²) llevó a la NASA a emplear una pila alcalina en el proyecto Apollo. No obstante, basándose en el fundamento de estas primeras pilas PEMFC, se han estudiado gran variedad de electrolitos poliméricos alternativos, así como catalizadores y otros componentes de la pila, los cuales se detallan en este capítulo, que han permitido mejorar sensiblemente el rendimiento de este tipo de pilas.[6-9]

Fundamento del las PEMFC

En una PEMFC alimentada con hidrógeno, las reacciones que tienen lugar en los electrodos son dos. En primer lugar, en el ánodo, el hidrógeno se disocia dando lugar a dos protones y dos electrones. Mientras que los dos protones son conducidos a través del electrolito hacia el cátodo, los electrones circulan por el circuito externo generando corriente eléctrica. En el cátodo, el oxígeno reacciona con los protones que llegan del ánodo a través de la membrana y los electrones que circulan por el circuito externo, dando agua como único producto. Para que las reacciones en los electrodos tengan lugar, y se produzca el transporte de los protones a través de la membrana, las pilas se construyen como se esquematiza en la figura 3 y se describe a continuación.[3, 10]

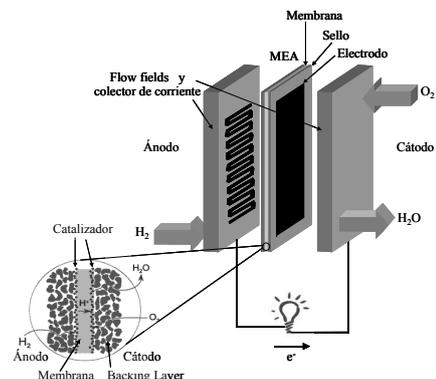


Figura 3.- Esquema detallado de una PEMFC.

Tabla 1.- Comparación de los diferentes tipos de pilas de combustible.

	Pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC)	Pilas de Combustible de ácido Fosfórico (PAFC)	Pilas de Combustible de Metanol Directo (DMFC)
Electrolito	Polímero orgánico (generalmente perfluorosulfonado)	H3PO4 100 % en una matriz de carburo de silicio	Polímero orgánico (generalmente perfluorosulfonado)
Estado del electrolito	Sólido	Líquido	Sólido
Temperatura de trabajo / °C	< 100	150 - 220	< 100
Ánodo	Pt sobre Carbono poroso	Pt sobre Carbono poroso	Pt / Ru sobre Carbono poroso
Cátodo	Pt sobre Carbono poroso	Pt sobre Carbono poroso	Pt sobre Carbono poroso
Combustible	H ₂ libre de CO	H ₂	Metanol / agua
Oxidante	O ₂ o aire	Aire	O ₂ o aire
Reacción anódica	H ₂ → 2 H ⁺ + 2 e ⁻	H ₂ → 2 H ⁺ + 2 e ⁻	CH ₃ OH + H ₂ O → CO ₂ + 6 H ⁺ + 6 e ⁻
Reacción catódica	1/2 O ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂ O	1/2 O ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂ O	3/2 O ₂ + 6 H ⁺ + 6 e ⁻ → 3 H ₂ O
Reacción global	H ₂ + 1/2 O ₂ → H ₂ O	H ₂ + 1/2 O ₂ → H ₂ O	CH ₃ OH + 2 O ₂ → 2 H ₂ O + CO ₂
Electrolito conductor de	H ⁺ →	H ⁺	H ⁺ →
Ventajas	Baja temperatura de trabajo Rápida puesta en marcha El electrolito sólido reduce la corrosión	Puede emplear H ₂ impuro Alta eficiencia acoplado a procesos de cogeneración	Baja temperatura Rápida puesta en marcha El electrolito sólido reduce la corrosión
Inconvenientes	Precio de los catalizadores Sensible a las impurezas y al CO en el combustible	Precio de los catalizadores Baja potencia Gran tamaño / peso	Precio de los catalizadores Sensible a las impurezas del combustible

Tabla 1 (continuación).- Comparación de los diferentes tipos de pilas de combustible.

	Pilas de Combustible Alcalinas (AFC)	Pilas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)	Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)
Electrolito	KOH 30-50 % para T < 120 °C KOH 85 % para T ~ 250 °C	Circonia estabilizada con óxido de itrio (YSZ, Yttrium Stabilized Zirconia)	Mezcla de carbonatos alcalinos en una matriz de LiAlO ₂
Estado del electrolito	Disolución acuosa	Sólido	Líquido
Temperatura de trabajo / °C	65 - 250	600 - 1000	600 - 700
Ánodo	Ni, Ag, óxidos metálicos, o metales nobles.	cermet de Ni en ZrO ₂	Ni-Cr / Ni-Al
Cátodo		LaMnO ₃ dopado con Sr	NiO litiado
Combustible	H ₂	H ₂ y reformados	H ₂ , CH ₄ , reformados, gas natural,...
Oxidante	O ₂	O ₂ o aire	O ₂ o aire conteniendo CO ₂
Reacción anódica	H ₂ + 2 OH ⁻ → 2 H ₂ O + 2 e ⁻	H ₂ + O ²⁻ → H ₂ O + 2 e ⁻	H ₂ + CO ₃ ²⁻ → H ₂ O + CO ₂ + 2 e ⁻
Reacción catódica	1/2 O ₂ + H ₂ O + 2 e ⁻ → 2 OH ⁻	1/2 O ₂ + 2 e ⁻ → O ²⁻	1/2 O ₂ + CO ₃ ²⁻ + 2 e ⁻ → CO ₃ ²⁻
Reacción global	H ₂ + 1/2 O ₂ → H ₂ O	H ₂ + 1/2 O ₂ → H ₂ O	H ₂ + 1/2 O ₂ + CO ₂ → H ₂ O + CO ₂
Electrolito conductor de	OH ⁻	O ²⁻	CO ²⁻
Ventajas	Alta eficiencia Reacción catódica más rápida	Acepta reformados, CO y CO ₂ El electrolito sólido reduce la corrosión	Catalizadores más económicos Acepta reformados, CO y CO ₂
Inconvenientes	Sensible a impurezas del combustible y al CO ₂ No puede emplear aire (CO ₂)	La elevada temp. de trabajo dificulta el diseño y la selección de materiales	Electrolito corrosivo CO ₂ necesario en el cátodo

Componentes de las PEMFC

La Membrana.

Las membranas más comúnmente empleadas actualmente son membranas poliméricas formadas por un ionómero perfluorosulfonado, de entre los que destaca el Nafion®. Esta membrana se caracteriza por un esqueleto perfluorosulfonado tipo PTFE (politetrafluoroetileno) con cadenas laterales terminadas en grupos sulfonato, como se describe detalladamente más adelante. Para que esta membrana sea conductora de protones, deberá encontrarse fuertemente hidratada. Los gases de entrada deben ser humidificados para evitar la deshidratación de la membra-

na pero evitando la inundación de los electrodos, por lo que la gestión de la humedad es clave en las PEMFC actuales. Éste es uno de los componentes más importantes de una PEMFC, por lo que más adelante se detallan las diferentes tendencias en el desarrollo de nuevas membranas conductoras de protones.

Los Electrodos. Se utilizan electrodos porosos de difusión de gases. Están formados por una fina capa de Pt /C sobre una tela o papel de carbono poroso impermeabilizada con un material adecuado como el PTFE (*backing layer*). Este *backing layer* actúa como soporte y como capa de difusión de los gases hacia el electrodo de Pt. Inicialmente,

se empleaban cantidades de Pt alrededor de $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$, lo que actualmente se ha reducido a menos de $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dada la baja temperatura de trabajo (por debajo de $80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$), el catalizador es muy sensible al CO. Trazas de CO envenenan el catalizador, ya que por debajo de los $150 \text{ }^\circ\text{C}$ el CO se une fuertemente al Pt, ocupando lugares a los que no puede acceder el H_2 . Una línea de mejora de la actual tecnología se dirige hacia el desarrollo de membranas que puedan trabajar por encima de los $150 \text{ }^\circ\text{C}$, de modo que las pilas puedan trabajar con hidrógeno de menor pureza, incluso proveniente de reformado de gas natural.

En una etapa inicial de desarrollo de las pilas PEM, los avances relacionados con los materiales de electrodo se limitaron al desarrollo de electrocatalizadores de platino nanoparticulados, que maximizasen la superficie activa de dicho catalizador de forma que la actividad se mantuviese reduciendo la cantidad de platino empleado. Posteriormente se han ensayado un número muy elevado de catalizadores alternativos, de muy diversos tipos, desde metales o aleaciones tales como las ya clásicas Pt/Ru hasta óxidos, e incluso polímeros conductores o materiales híbridos.[7] El principal reto se centra en la sustitución del platino en el electrodo positivo, donde tiene lugar la reducción del oxígeno. Es éste un proceso que involucra cuatro electrones y por tanto cinéticamente complejo y delicado. La reducción parcial de oxígeno para dar por ejemplo radicales peróxido o superóxido sería muy perjudicial para el funcionamiento a largo plazo de las celdas y por tanto no cualquier electrocatalizador vale como alternativa al platino. A pesar de que el Pt es peor catalizador para la reducción del oxígeno que para la oxidación del hidrógeno, hasta el momento no se ha descubierto un material electrocatalizador que lo supere.[7] Éste es uno de los grandes retos pendientes para llegar a la implementación práctica de las pilas PEM

Los MEAs (Ensamblajes Membrana-Electrodos).

En la interfase electrodo-membrana deben estar en contacto el gas, el Pt/C, y el electrolito. De este modo, al mismo tiempo se debe producir la disociación del hidrógeno sobre el Pt, los protones han de ser transportados a través de la membrana hacia el cátodo, y los electrones hacia el circuito externo. Simultáneamente, en el cátodo, los protones y los electrones han de alcanzar el Pt/C, y reaccionar con el oxígeno dando agua. Para que se produzcan todos estos fenómenos, ha de existir un muy buen contacto entre los electrodos y la membrana formando un MEA (*Electrode-Membrane Assembly* o ensamblaje membrana-electrodos). Esto se consigue empleando diferentes técnicas de preparación.

En primer lugar se ha de preparar una tinta del Pt/C en un disolvente adecuado. También se puede añadir un aglutinante (*binder*) como por ejemplo PTFE. Para mejorar la adhesión de los electrodos a la membrana, se puede incluir una parte del polímero del cual está fabricada la membrana que también servirá como *binder*. El modo más habitual de preparar los MEAs consiste en aplicar esta tinta sobre un soporte o *backing layer* para después evaporar el disolvente. Dos electrodos así preparados se colocan a ambos lados de una membrana, y se prepara el MEA aplicando presión y calentando simultáneamente (*hot-pressing*). Otros métodos alternativos consisten en depositar la tinta sobre una cara de la membrana empleando diferentes técnicas, dejar secar y aplicar la tinta a la otra cara.

Diseño de las PEMFC.

Dentro de una PEMFC, el MEA se encuentra presionado entre dos placas, metálicas o de grafito, en las cuales se

han mecanizado unos surcos que actúan de distribuidores de gases (*flow fields*). Estos canales distribuyen los gases homogéneamente en toda la superficie del electrodo, y al mismo tiempo, las placas actúan de colectores de la corriente generada en la celda. Entre los *flow fields* y el MEA se colocan unos sellos que evitan las fugas de gases.

Curvas de polarización de las pilas de combustible PEMFC

El voltaje teórico máximo alcanzable por una pila de combustible alimentada con H_2/O_2 es 1.23 V . Sin embargo, a intensidades bajas existe una polarización a circuito abierto por activación del electrodo que se traduce en un descenso del voltaje de la celda. Para intensidades medias, el descenso del potencial de la pila en función de la intensidad es debido a una polarización óhmica causada por la resistencia interna de toda la celda. Finalmente, a altas densidades de corriente, se da una polarización por concentración, causada por un rápido consumo de los gases, más rápido que la difusión de éstos a través de los electrodos (véase figura 4). La polarización por activación dependerá del tipo de catalizador, mientras que la resistencia óhmica será causada principalmente por la mayor o menor conductividad protónica de la membrana. Finalmente, la polarización por concentración solamente puede reducirse incidiendo en el desarrollo de todo el sistema (catalizador, electrodos, canales de distribución de gases,... así como de la preparación del MEA).

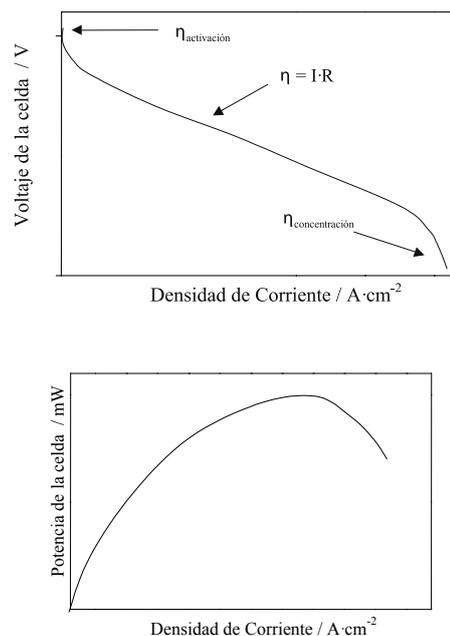


Figura 4.- Curvas típicas de polarización y de potencia de una PEMFC

Tabla 2.- Primeras membranas utilizadas en PEMFC.[7]

Periodo	Membrana	Densidad de potencia / $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	Durabilidad / miles de h
1959-1961	Basadas en ácido fenolsulfónico	0.05-0.1	0.3-1
1962-1965	Poliestireno sulfonado	0.4-0.6	0.3-2
1966-1967	Politrifluoroestireno sulfonado	0.75-0.8	1-10
1968-1970	Nafion® (experimental)	0.8-1	1-100
1971-1980	Producción de Nafion®	6-8	10-100

Tabla 3.- Diferentes membranas comerciales de Nafion.[12]

Membrana	Peso equivalente	Grosor seco / mm
Nafion® 120	1200	250
Nafion® 117	1100	175
Nafion® 115	1100	125
Nafion® 112	1100	50
Nafion® 111	1100	25
Nafion® 105	1000	125

La compañía Gore ha desarrollado membranas de un ionómero perfluorosulfonado micro-reforzadas con Teflon® bajo el nombre comercial de Gore-Select®. Esto les ha permitido fabricar membranas de 5 mm de grosor, obteniendo conductividades diez veces mayores que las alcanzadas con Nafion®[13] y mejores resultados en PEMFC.[6, 12]

También Asahi Chemical y Asahi Glass Company han desarrollado membranas perfluorosulfonadas con cadenas laterales de gran longitud comercializadas como Aciplex® y Flemion®[14, 15] (Peso equivalente 1000, 50-120 mm) (véase figura 8).

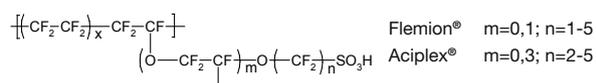


Figura 8.- Estructura de los polímeros Flemion® y Aciplex®.

Asahi Chemical ha desarrollado asimismo membranas con una estructura tipo PTFE similar a la del Nafion, pero con grupos -COOH en el extremo de las cadenas laterales (figura 9). En pilas de combustible dan una baja potencia, probablemente debido a su menor conductividad,[12] ya que las membranas sulfonadas absorben una mayor cantidad de agua. Estas membranas han sido desarrolladas específicamente para procesos cloro-álcali por su mayor selectividad iónica.[16]

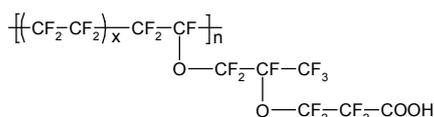


Figura 9.- Ionómeros perfluorados de Asahi Chemical con grupos carboxílicos.

El desarrollo de nuevas membranas ha permitido aumentar la densidad de potencia. Además estas nuevas membranas tienen una mayor durabilidad. Sin embargo, todas las membranas perfluorosulfonadas tienen un precio muy elevado y presentan algunos problemas como la deshidratación al aumentar la temperatura por encima de 100°C, lo cual hace que estas membranas sean inapropiadas para temperaturas entre 120 y 200°C.

Conductividad en Nafion®. El Nafion® es la membrana más extensamente estudiada para el desarrollo de pilas de combustible poliméricas (PEMFC), ya que posee una alta conductividad protónica, buena resistencia mecánica, excelente estabilidad, y es comercialmente asequible. La conductividad del Nafion® es debida a la microestructura de la membrana.[17] Se ha postulado la existencia de agregados iónicos o *clusters*, formados por los iones sulfonato y por el agua absorbida por la membrana (~3-5 nm de diámetro), conectados por unos estrechos canales (diámetro ~1 nm). Así, cuando la membrana se deshidrata, el tamaño de los *clusters* y de los canales que los unen disminuye, lo cual disminuye la movilidad de los protones y en consecuencia la conductividad cae. Otro modelo propone la existencia de tres fases en las cuales, los *clusters* iónicos y las regiones cristalinas coexisten con una tercera zona amorfa, hidrófoba y con menor contenido de agua y grupos iónicos. Se han abordado dos vías para aumentar la conductividad de las membranas sulfonadas a temperaturas más altas, principalmente empleando Nafion®. La primera estrategia consiste en la introducción de sustancias hidrófilas que ayuden a mantener la membrana hidratada a temperaturas más elevadas. Por ejemplo se ha estudiado la introducción de cationes cesio,[12] heteropolíácidos,[18-20] SiO₂[18] o ZrHPO₄[12] en Nafion®. Todos estos materiales híbridos orgánico-inorgánicos se basan en la búsqueda de una sinergia entre los dos componentes, lo cual se ha empleado en muy diferentes áreas.[21] Una segunda estrategia consiste en sustituir el agua por otra sustancia o disolvente no acuoso, con un punto de ebullición mayor que el del agua, que actúe como aceptor de protones en la membrana perfluorosulfonada. Entre otros se han estudiado H₃PO₄[22] o BMITf (trifluorometano sulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, 0.1 S·cm⁻¹ a 180°C)[23] en Nafion®.

La segunda estrategia consiste en sustituir el agua por otra sustancia o disolvente no acuoso, con un punto de ebullición mayor que el del agua, que actúe como aceptor de protones en la membrana perfluorosulfonada. Entre otros se han estudiado H₃PO₄[22] o BMITf (trifluorometano sulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, 0.1 S·cm⁻¹ a 180°C)[23] en Nafion®.

Lonómeros parcialmente fluorados. Se han estudiado membranas de copolímeros de a,b,b-trifluoroestireno y a,b,b-trifluoroestireno sulfonado, reticulados o no,[12] con una gran variedad de pesos equivalentes según la proporción de los dos monómeros (figura 10). Este tipo de membranas tiene una gran resistencia a la oxidación.

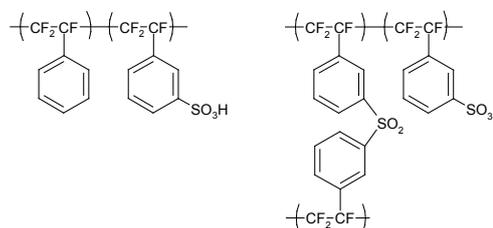


Figura 10.- Primeros polímeros basados en a,b,b-trifluoroestireno y a,b,b-trifluoroestireno sulfonado de Ballard.

Basadas en las membranas de a,b,b-trifluoroestireno sulfonado, Ballard ha desarrollado la tercera generación de sus membranas, BAM3G, incorporando a,b,b-trifluoroestirenos sustituidos[12, 24, 25] (figura 11). Estas membranas tienen unos pesos equivalentes de 735-407 g·mol⁻¹. Las membranas BAM3G han sido estudiadas en pilas.

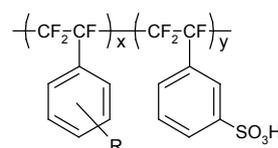


Figura 11.- Membranas BAM3G de Ballard

Otro tipo de membranas parcialmente sulfonadas son los polímeros de injerto (*grafted polymers*). Estas membranas se preparan en tres pasos.[26] En primer lugar se irradia el polímero con un haz de electrones o radiación gamma para producir especies activas (radicales). Esto hace posible injertar un segundo polímero que puede ser sulfonado. De este

modo se pueden producir membranas a un coste mucho menor que el Nafion®. Generalmente se utilizan películas de polímeros perfluorados,[8, 12, 26] como cadena principal, y poliestireno sulfonado como cadenas laterales (Figura 12), obteniéndose conductividades comparables a las de Nafion®.

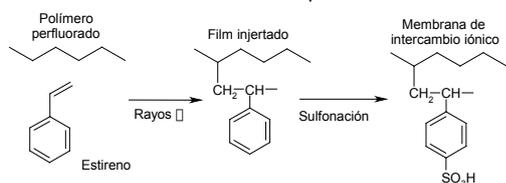


Figura 12.-Preparación de membranas mediante injerto de poliestireno.[8]

Membranas ionoméricas no fluoradas, (ver figura 13). Las primeras membranas fueron resinas de fenol sulfonado - formaldehído, seguidas de poliestireno sulfonado reticulado con divinilbenceno. Sin embargo, estas membranas presentaban una baja estabilidad química debido a que los enlaces C-H terciarios eran fácilmente atacables por el O₂. [13]

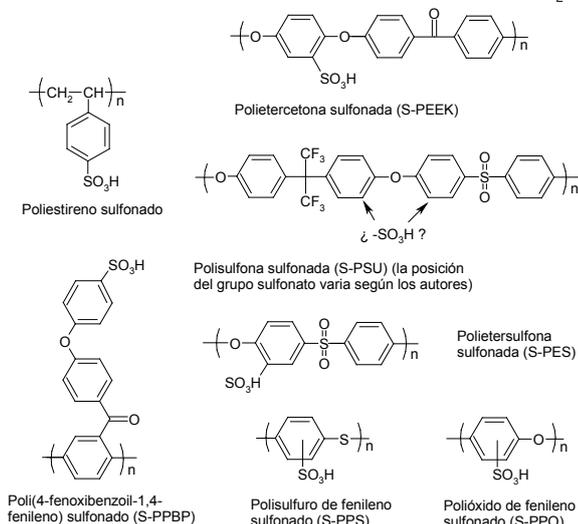


Figura 13.- Polímeros sulfonados no perfluorados.

Para solucionar este problema, se ha desarrollado una gran cantidad de polímeros con grupos arileno en la cadena principal. Estos grupos proporcionan una gran estabilidad térmica a los polímeros. Muchos de éstos se han sulfonado para obtener membranas conductoras de protones. Entre ellos destacan polifeniléteres, polietersulfonas, polietercetonas (PEEK), polisulfuros de fenileno, poliimididas y polieterimididas (figura 13).[12, 13, 15, 27] También se han sulfonado el PBI y otros polibencimidazoles, polibenzoxazoles y polibenzotiazoles, como se muestra más adelante. En cualquier caso, todos estos polímeros sulfonados requieren una elevada humedad para mantener su conductividad protónica.

Membranas basadas en polímeros mezclados con ácidos. Las membranas perfluorosulfonadas presentan diversas limitaciones. En primer lugar, son fuertemente dependientes de la humedad. Si se sobrepasan los 100°C se secan y pierden su conductividad. Por otra parte, el precio de estas membranas es elevado, lo cual limitaría una futura comercialización de las pilas de combustible. Como una posible alternativa a las membranas ionoméricas perfluoradas como el Nafion®, se ha propuesto una gran cantidad de polímeros dopados o mezclados con

ácidos fuertes (ver tabla 4). Estos ácidos son los que confieren conductividad protónica elevada al conjunto, haciendo así innecesaria la presencia de agua en la membrana, mientras que el polímero proporciona a la membrana una estabilidad mecánica adecuada.[28] La mayor estabilidad térmica de estos ácidos permite que estas membranas puedan trabajar a temperaturas superiores. Incluso el Nafion® ha sido dopado con H₃PO₄ alcanzando 0.02 S·cm⁻¹ a 175 °C.[22] El ácido fosfórico es el ácido más empleado ya que es un buen conductor protónico, estable a temperaturas elevadas. Por ejemplo, a 200 °C tiene una conductividad de 0.8 S·cm⁻¹. [29]

De entre los polímeros dopados con ácidos cabe destacar la familia de los polibenzimidazoles[30, 31], y especialmente el polibencimidazol (PBI) (figura 14) dopado con ácido fosfórico[32, 33]. Este polímero, al ser dopado con ácido, adquiere unas propiedades superiores a las de los demás, tal y como se detalla más adelante. El polibencimidazol fue el primer polímero de este tipo que, dopado con ácido fosfórico, se ha estudiado como membrana para pilas de combustible. Posteriormente se han desarrollado otros derivados y polímeros de tipo polibencimidazol para la fabricación de membranas PEM que dopadas con ácido fosfórico son excelentes alternativas al Nafion y que describiremos a continuación.

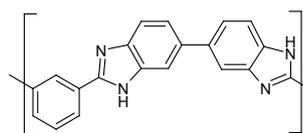
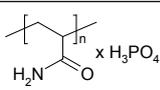
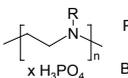
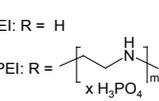
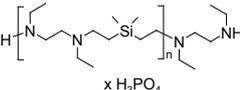
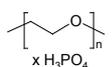
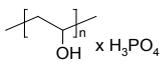
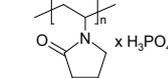
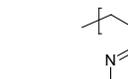
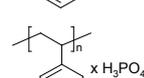
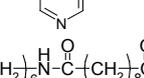
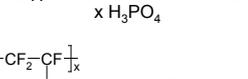
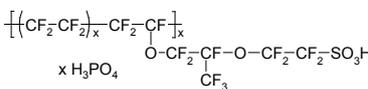
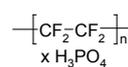
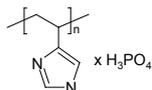
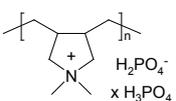
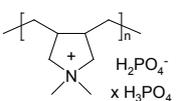


Figura 14.- Poli[2,2'-(m-fenileno)-5,5'-bibencimidazol] (polibencimidazol, PBI)

Membranas de Polibencimidazol (PBI). Los polibencimidazoles son polímeros lineales que contienen grupos bencimidazol en su cadena. Los primeros polibencimidazoles totalmente aromáticos fueron sintetizados por Vogel y Marvel en 1961.[34-36] Estos polímeros se sintetizan por condensación de tetraaminas y diácidos aromáticos, pero aunque se han ensayado gran cantidad de combinaciones[37, 38] el poli[2,2'-(m-fenileno)-5,5'-bibencimidazol] es el único polibencimidazol comercial, fabricado por Celanese Corporation desde 1983 [39, 40]. Por este motivo este polímero recibe el acrónimo PBI y el nombre genérico polibencimidazol. Las membranas poliméricas dopadas con ácidos más estudiadas son las membranas de PBI dopadas con ácido fosfórico.[32, 41-54] También se han descrito membranas de polibencimidazol sulfonadas,[52, 55-63] dopadas con otros ácidos,[44, 45] o incluso con bases.[64, 65] Estas membranas se han empleado principalmente en pilas de combustible (generalmente utilizando H₂ como combustible, pero también metanol, etanol, propano,...),[47, 48, 65-74] en sensores,[75-79] supercondensadores,[59, 80, 81] o dispositivos electrocrómicos.[82] Por otro lado, la compañía productora del PBI, Celanese Ventures, está estudiando la comercialización de MEAs de PBI dopado con H₃PO₄,[83] y MEAs de PBI.[84] Las membranas dopadas con ácido fosfórico presentan tres grandes ventajas frente al Nafion®. En primer lugar, el PBI es un polímero más económico. Este menor coste del PBI favorece una futura comercialización de las pilas de combustible. Por otra parte, cuando se trabaja con MEAs de PBI-H₃PO₄, la gestión de la humedad en los gases se hace mucho menos importante. Esto permite al PBI traba-

Tabla 4.- Polímeros dopados con ácido fosfórico.

Polímero	$x \text{ H}_3\text{PO}_4$	s / S-cm-1	T	ref	
Poliacrilamida (Paam)		2.4	1.1·10 ⁻²	20°C	[28]
Polietilenimina lineal (PEI)		0.7	3.4·10 ⁻⁵	100°C	[111]
Polietilenimina ramificada (BPEI)		3	10 ⁻⁴	50°C	[112]
Polisilamina (PSA)		1.5	1.3·10 ⁻²	100°C	[111]
Poli (óxido de etileno) (PEO)		0.8	10 ⁻⁵	160°C	[113]
Alcohol Polivinílico (PVA)		0.42	3·10 ⁻⁵	27°C	[111]
Polivinilpirrolidona (PVP)		0 - 0.77	10 ⁻⁹ - 5·10 ⁻³	30°C	[114]
Polietilenimina ramificada (BPEI)		0.26	10 ⁻⁵	27°C	[111]
Poli(2-vinilpiridina) (P2VP)		2	3·10 ⁻⁶	27°C	[111]
Poli(4-vinilpiridina) (P4VP)		2	10 ⁻⁴	27°C	[111]
Nylon 6-10		2	5.8·10 ⁻³	100°C	[111]
Nafion 117		2 - 2.5	10 ⁻⁴ - 10 ⁻³	25°C	[115]
Teflon tratado con Nafion o un surfactante		5 / SO ₃ ⁻	0.02	175°C	[22]
Poli(4-vinilimidazol)		50 % peso	3·4·10 ⁻³	100°C	[116]
Dihidrógeno fosfato de poli(dialildimetilamonio)		2	10 ⁻⁴	T amb	[117, 118]
		2	10 ⁻²	100°C	[119]

jar a temperaturas muy superiores a 100 °C. Esta mayor temperatura de trabajo del PBI dopado con ácido fosfórico favorece la cinética de los catalizadores de Pt, y disminuye el efecto del envenenamiento por CO, lo que permite trabajar con hidrógeno de menor pureza,[48, 71] incluso proveniente del reformado de metanol.[74, 85] Los polibencimidazoles pueden sintetizarse principalmente mediante dos procesos, por polimerización en ácido polifosfórico (PPA) a partir de diácidos y tetraaminas.[36, 38, 86-89] o en estado sólido (en el caso del PBI a partir de difenilsulfato y diaminobencidina),[34, 35] aunque también es posible polimerizarlos en ácido metanosulfónico/P₂O₅. [90, 91] La polimerización en PPA presenta la ventaja de la temperatura moderada (180-200°C) en una disolución homogénea. El PPA actúa de disolvente y de agente deshidratante al mismo tiempo. Ésta es la ruta más adecuada para preparar poliben-

cimidazoles lineales de elevado peso molecular a escala de laboratorio, pero presenta la desventaja de tener que trabajar en proporciones de monómeros bajas (3-5%), y las múltiples etapas de precipitación, neutralización y lavado, necesarias para aislar el polímero.

Sin embargo, para un escalado de la síntesis, es más adecuada la polimerización en estado sólido de la mezcla de reactivos fundida. La síntesis industrial del PBI se lleva a cabo a partir de difenilsulfato (DPIP) y tetraaminobifenilo (TAB). Para obtener un peso molecular elevado la pureza de estos reactivos ha de ser muy elevada.[39]

El modo más habitual de preparación de membranas de PBI dopado con fosfórico es la evaporación de disoluciones de PBI en DMAc.[32, 52, 92] Para ello se prepara una disolución de PBI en DMAc (10 - 20%) que se deposita sobre un vidrio plano, y se deja evaporar el disolvente apli-

cando vacío y/o calentamiento. Las membranas se sumergen durante al menos 16 horas en una mezcla de ácido fosfórico/agua, aunque es posible acelerar este proceso aumentando la temperatura.[93] Se ha encontrado también, que existe un tiempo de inmersión de 10–11 horas a partir del cual la conductividad protónica aumenta bruscamente hasta dos ordenes de magnitud.[44] La cantidad de ácido absorbido por la membrana depende de la concentración de éste en el baño dopante.[93] La membrana obtenida se seca a vacío o calentando.

Las moléculas de H_3PO_4 absorbidas por la membrana forman una sal protonando el nitrógeno de la imina del anillo de bencimidazol (figura 15). Esto se puede comprobar por la aparición de una banda muy intensa en el FT-IR de las películas dopadas a $2500-3000\text{ cm}^{-1}$ debida a tensiones N^+-H . [43]

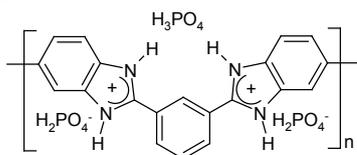


Figura 15.- Poli-sal formada al dopar el PBI con ácido fosfórico.

Propiedades de las membranas de PBI dopadas con ácidos. El PBI presenta múltiples ventajas en comparación con las membranas perfluorosulfonadas. En primer lugar, como ya se ha dicho, su estabilidad térmica[94] les permite trabajar a $150-200\text{ }^\circ\text{C}$ manteniendo una buena conductividad protónica.[32, 50] Por debajo de $600\text{ }^\circ\text{C}$, el PBI dopado con ácido fosfórico únicamente pierde agua debida a la deshidratación del ácido[94] aunque esta deshidratación del ácido fosfórico desminuye la conductividad. Las membranas de PBI dopado con fosfórico mantienen una muy buena estabilidad frente a oxidantes y unas buenas propiedades mecánicas a elevadas temperaturas ($200\text{ }^\circ\text{C}$). [42, 49, 52] El polibencimidazol presenta un número de arrastre electro-osmótico casi cero,[48, 95] lo cual significa que el transporte de protones a través de la membrana no implica transporte de agua. Por ello mantiene una elevada conductividad en condiciones anhidras, y el agua generada en la reacción catódica es suficiente para mantener una adecuada hidratación para operar a elevadas temperaturas. El PBI tiene una muy baja permeabilidad a los gases y al metanol.[96] La permeación de metanol o de los gases a través de la membrana se manifiesta en una bajada del voltaje de la celda a circuito abierto. Todas estas propiedades permiten al PBI dopado con ácido fosfórico trabajar a temperaturas mucho más elevadas (hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$) que las membranas perfluoro-sulfonadas, que como ya se ha dicho dependen de la humedad para mantener una elevada conductividad, y como ya se ha comentado, a estas temperaturas los catalizadores de Pt/C son mucho menos sensibles al CO que puede estar presente como impureza en el H_2 .

Conductividad de las membranas de PBI- H_3PO_4 . El PBI puro es un aislante protónico y electrónico. El valor comúnmente aceptado es del orden de $10^{-12}-10^{-14}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para PBI puro y seco,[40, 45] claramente muy bajo para cualquier aplicación como conductor protónico.

El PBI se dopa con ácidos fuertes (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl, HBr, CH_3SO_3H , $CH_3CH_2SO_3H$) [45, 46] aprovechando el carácter básico del anillo de bencimidazol ($pK_a \sim 5.5$). [66] Como ya se ha expuesto, cuando se sumerge una membrana de PBI en una disolución de ácido, ésta es capaz

de absorber una cantidad de ácido muy elevada (hasta el 70-75 % de H_3PO_4 , dependiendo de la concentración del ácido tal como muestra la figura 4.1). [93] Será este ácido el que conferirá la conductividad protónica a la membrana. Por otro lado, la naturaleza del ácido también influye en la conductividad de la membrana dopada. Después de inmersión en disoluciones concentradas durante 10 días, el orden de conductividad [45, 97] es el siguiente: $H_2SO_4 > H_3PO_4 > HNO_3 > HClO_4 > HCl$. Aunque el ácido que da mayor conductividad al PBI es el ácido sulfúrico, de los muchos ácidos que se han estudiado, el más frecuentemente utilizado es el ácido fosfórico. A una misma concentración de ácido, las membranas de PBI dopadas con sulfúrico conducen mejor, sin embargo, es más fácil obtener membranas con una mayor concentración de ácido fosfórico. Por otro lado, a elevados grados de dopaje, el ácido sulfúrico produce una leve sulfonación del PBI a $200\text{ }^\circ\text{C}$. [42] Por ello se prefiere el ácido fosfórico para dopar el PBI.

En ambos casos, la conductividad dependerá del número de moléculas de ácido, sulfúrico o fosfórico, absorbidas por unidad de repetición del polímero presente en la membrana, [43] de la temperatura, [32, 50] de la presión, [41] así como de la humedad relativa [50] de la atmósfera en la que se encuentre el electrolito (ver figura 16).

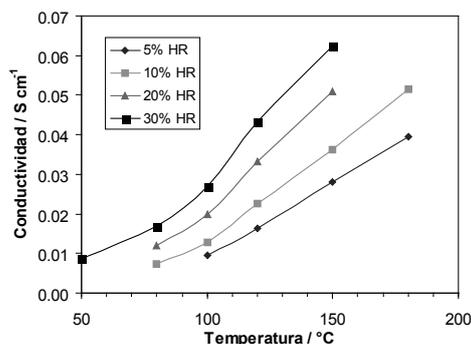


Figura 16.- Conductividad de una membrana de ABPBI-3.0 H_3PO_4 en función de la temperatura ente 5 y 30 % de humedad relativa.

El PBI dopado con fosfórico es un buen electrolito para pilas de combustible de H_2/O_2 , obteniéndose potencias de hasta alrededor de $550\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, trabajando a $190\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm, y usando como electrolito PBI-6.2 H_3PO_4 . [47, 48] La potencia obtenida aumenta al aumentar la temperatura de trabajo. (ver figura 17). Cuando se aumenta la presión se obtienen mayores densidades de corriente. [71]

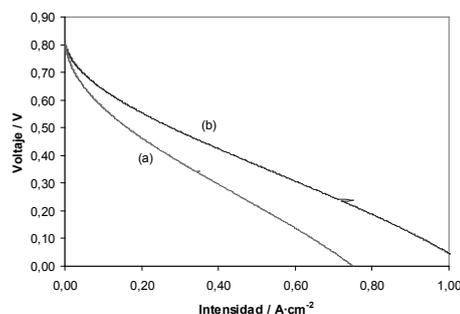


Figura 17.- Curvas de polarización de un MEA de PBI 100 mm (a) a $105\text{ }^\circ\text{C}$ y (b) a $130\text{ }^\circ\text{C}$. H_2/O_2 humidificados a temperatura ambiente.

También se han obtenido densidades de potencia del orden de $0.1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ en DMFC en un margen de densidades de corriente de $275\text{-}500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 200°C , empleando una mezcla metanol-agua como combustible y oxígeno a presión atmosférica.[70] Wang et al. han empleado las membranas de $\text{PBI}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ empleando diferentes alcoholes como combustible a 170°C obteniendo los mejores resultados para metanol y etanol.[68, 98]

Finalmente, el ácido sulfúrico, que como ya se ha dicho también es un buen candidato para ser usado junto al PBI como membrana en PEMFC, ya que tiene una muy buena conductividad, ha sido probado en celdas de combustible a 50°C , dando buenos resultados.[71]

Membranas de Poli (2,5-bencimidazol) (ABPBI). El único polibenzimidazol estudiado como alternativa al PBI es el poli(2,5-bencimidazol) (ABPBI) (ver figura 18). [30, 99-105] Se han preparado membranas dopadas con ácido fosfórico[42, 106] evaporando disoluciones de ABPBI y dopándolas posteriormente por tratamiento en un baño de ácido fosfórico. [99] Estas membranas absorben más ácido que las membranas de PBI evaporadas de DMAc. [42, 99] También se han preparado membranas de ABPBI dopadas con derivados orgánicos de ácido fosfórico,[51] y se están estudiando membranas dopadas con fosfórico por *direct acid casting* a partir de disoluciones de ABPBI/ H_3PO_4 en TFA/ H_2O . [107] Sin embargo, todos los estudios relativos a este polímero se encuentran en una fase inicial de desarrollo, y aún no se han publicado resultados de celdas de combustible utilizando membranas poliméricas de $\text{ABPBI} \cdot x \text{H}_3\text{PO}_4$.

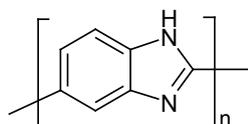


Figura 18.- Estructura del poli(2,5-bencimidazol) (ABPBI).

Mecanismo de conductividad del PBI dopado con ácido fosfórico.

La conductividad y la energía de activación del H_3PO_4 entre 25 y 70°C ya fueron medidas por Greenwood y Thompson en 1959,[108, 109] encontrando una conductividad máxima del orden de $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La conductividad aumentaba al añadir agua o elevar la temperatura, mientras que la energía de activación disminuía al aumentar la temperatura y con el contenido de agua de la muestra. A partir de sus datos se puede calcular una energía de activación promedio entre 25 y 70°C de $23.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el H_3PO_4 y $20.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Por otro lado, al añadir aproximadamente 3-8 % de PBI,[110] o 1-10 % de imidazol[29] a H_3PO_4 99%, la conductividad disminuye considerablemente. Esto indica que la máxima conductividad que se puede alcanzar en membranas de $\text{PBI}/\text{H}_3\text{PO}_4$ es la del ácido fosfórico, puro o hidratado.

La conductividad protónica del H_3PO_4 tiene lugar principalmente por el movimiento de los protones entre moléculas de ácido fosfórico, según un mecanismo de Grotthuss. A temperaturas inferiores a 100°C , la pendiente del diagrama de Arrhenius ($\log s$ vs $1000/T$) del ácido fosfórico puro es menor que a temperaturas mayores. Esto implica la existencia de dos mecanismos simultáneos que cobran importancia según la temperatura. El primero, tipo Grotthuss (ver figura 19), se hace más importante a bajas temperaturas,

mientras que a mayores temperaturas gana peso un mecanismo de migración (vehicular) de los protones.[29]

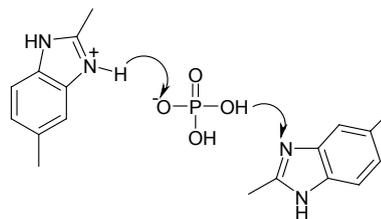


Figura 19.- Mecanismo de conductividad protónica por proton hopping (salto).[43]

En los polibenzimidazoles dopados con ácido fosfórico, el mecanismo propuesto es el movimiento protónico a través de cadenas de ácido fosfórico y anillos de benzimidazol[43] o entre moléculas de ácido.[46] El H_2O y el H_3PO_4 no asociado al polibenzimidazol contribuyen a la conductividad por un mecanismo vehicular además de por el mecanismo de Grotthuss. Además, la humedad desplaza el equilibrio $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ hacia el ácido fosfórico, aumentando la conductividad.[29]

CONCLUSIONES

A pesar de ser las mejores candidatas para aplicación en tracción eléctrica de vehículos, hemos visto cómo las pilas PEM necesitan todavía de toda una serie de mejoras, tanto fundamentales como técnicas, para llegar a ser plenamente rentables.

Entre dichas mejoras fundamentales destacan la sustitución del electrocatalizador de platino por otros materiales más abundantes y baratos y el desarrollo de membranas alternativas que hagan posible el funcionamiento de las pilas PEM a temperaturas algo más elevadas que las actuales ($180\text{-}200^\circ\text{C}$ en lugar de los $80\text{-}90^\circ\text{C}$ de las actuales). El primer reto sigue pendiente, ya que a pesar de los múltiples materiales ensayados como catalizadores (especialmente para la reducción del oxígeno en el cátodo, que es el proceso más desarrollable) ninguno ha conseguido superar al platino en actividad catalítica. El segundo reto está en marcha y hemos incluido en esta revisión algunos de los muchos polímeros desarrollados como alternativa al Nafion®y, en particular, aquellos sistemas que con polímeros resistentes como los polybenzimidazoles y electrolitos de alta temperatura como el ácido fosfórico, permiten la fabricación de membranas que harán posible una nueva generación de pilas de combustible de temperaturas elevadas que a su vez mejorarán, la cinética de las reacciones de electrodo, los procesos de gestión de humedad y de calor residual, y finalmente la capacidad de estas pilas de combustible para funcionar con hidrógeno con impurezas derivadas de su origen en el reformado de gas natural.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación de nuestros proyectos de I+D sobre pilas de combustible PEM por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-06779-C02-01), así como la beca que hizo posible la Tesis Doctoral de Juan Antonio Asensio.

BIBLIOGRAFÍA

1. Winter, M. and R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev.*, 2004. 104.
2. EG&G Technical Services, Office of Fossil Energy, Fuel Cell Handbook. 6th ed. 2002.
3. Kordesh, K. and G. Simader, Fuel Cells and Their Applications. 1996, Weinheim: VCH. 375.
4. J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. Núñez, B. Ballesteros, P. Gómez-Romero. *Anales de Química* 2006, vol.102(3), p.22-30,
5. J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. Núñez, B. Ballesteros-Pérez, P. Gómez-Romero. *Anales de Química* 2006, vol.102(4), p.5-14,
6. Costamagna, P. and S. Srinivasan, Quantum Jumps in the PEMFC Science and Technology from the 1960s to the Year 2000 Part I and II. *J. Power Sources*, 2001. 102: p. 242-252. *Ibid.* p. 253-269.
7. Wang, B. "Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction" *J. Power Sources*, 2005, 152, 1-15.
8. Linares, A. and J.L. Acosta, Los Polímeros Para Generación de Energía Eléctrica. Pilas de Combustible. *Revista de Plásticos Modernos*, 1997. 74(495): p. 244-254.
9. Stone, C. and A.E. Morrison, From Curiosity to "Power to Change the World®". *Solid State Ionics*, 2002.
10. EG&G Services, P., Inc. and Science Applications International Corporation for the U.S. Department of Energy, Fuel Cell Handbook. 5th ed. 2000.
11. Cahan, B.D. and J.S. Wainright, AC Impedance Investigations of Proton Conduction in Nafion™. *J. Electrochem. Soc.*, 1993. 140(12): p. L185-L186.
12. Hogarth, M. and X. Glipa, High Temperature Membranes for Solid Polymer Fuel Cells. 2001, John Matthey Technology Centre.
13. Kerres, J.A., Development of Ionomer Membranes for Fuel Cells. *J. Membr. Sci.*, 2001. 185: p. 3-27.
14. Yoshida, N., et al., Characterization of Flemion® Membranes for PEFC. *Electrochimica Acta*, 1998. 43(24): p. 3749-3754.
15. Rikukawa, M. and K. Sanui, Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Hydrocarbon Polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 2000. 25: p. 1643-1502.
16. Heitner-Wirguin, C., Recent Advances in Perfluorinated Membranes: Structure, Properties and Applications. *J. Membr. Sci.*, 1996. 120: p. 1-33.
17. Pourcelly, G. and C. Gavach, Perfluorinated Membranes, in Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels-Materials and Devices, P. Colomban, Editor. 1992, Cambridge University Press: Cambridge. p. 294-310.
18. Staiti, P., et al., Hybrid Nafion-Silica Membranes Doped with Heteropolyacids for Application in Direct Methanol Fuel Cells. *Solid State Ionics*, 2001. 145: p. 101-107.
19. Tazi, B. and O. Savadogo, Parameters of PEM Fuel-Cells Based on New Membranes Fabricated from Nafion®, Silicotungstic Acid and Thiophene. *Electrochimica Acta*, 2000. 45: p. 4329-4339.
20. Malhotra, S. and D. Datta, Membrane-Supported Nonvolatile Acidic Electrolytes Allow Higher Temperature Operation of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1997. 144(2): p. L23-L26.
21. Gómez-Romero, P., Hybrid Organic-Inorganic Materials. In Search of Synergic Activity. *Adv.Mater.*, 2001. 13(3): p. 163-174.
22. Savinell, R.F., et al., A Polymer Electrolyte for Operation at Temperatures up to 200 °C. *J. Electrochem. Soc.*, 1994. 141(4): p. L46-L48.
23. Doyle, M., S.K. Choi, and G. Proulx, High-Temperature Proton Conducting Membranes Based on Perfluorinated Ionomer Membrane - Ionic Liquid Composites. *J. Electrochem. Soc.*, 2000. 147(1): p. 34-37.
24. Beattie, P.D., et al., Ionic Conductivity of Proton Exchange Membranes. *J. Electroanal. Chem.*, 2001. 503: p. 45-56.
25. Wei, J., C. Stone, and A.E. Steck, Trifluorostyrene and Substituted Trifluorostyrene Copolymeric Compositions and Ion-Exchange Membranes Formed Therefrom. 1995: US.
26. Scott, K., W.M. Taama, and P. Argyropoulos, Performance of the Direct Methanol Fuel Cell with Radiation-Grafted Polymer Membranes. *J. Membr. Sci.*, 2000. 171: p. 119-130.
27. Savadogo, O., Emerging Membranes for Electrochemical Systems: (I) Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Systems. *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 1998. 1(1): p. 47-66.
28. 28. Rodriguez, D., et al., Proton Conduction in Poly(acrylamide)-Acid Blends. *Solid State Ionics*, 1993. 61: p. 195-202.
29. 29. Schechter, A. and R.F. Savinell, Imidazole and 1-Methyl Imidazole in Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole, Electrolyte for Fuel Cells. *Solid State Ionics*, 2002. 147(1-2): p. 181-187.
30. Asensio, J.A., S. Borrós, and P. Gómez-Romero, Proton-Conducting Polymers Based on Benzimidazoles and Sulfonated Benzimidazoles. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002. 40(21): p. 3703-3710.
31. Asensio, J.A., E. M. Sanchez, and P. Gómez-Romero, *Chem. Soc. Rev. (RSC)*. 2009, in press.
32. Wainright, J.S., et al., Acid-Doped Polybenzimidazoles. A New Polymer Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 1995. 142(7): p. L121-L123.
33. Ma, Y.-L., et al., Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2004. 151(1): p. A8-A16.
34. Vogel, H. and C.S. Marvel, Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymers. *J. Polym. Sci.*, 1961. L: p. 511-539.
35. Vogel, H. and C.S. Marvel, Polybenzimidazoles. II. *J. Polym. Sci., Part A*, 1963. 1: p. 1531-1541.
36. Serad, G., Comments on "Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymers", by Herward Vogel and C.S. Marvel, *J. Polym. Sci., L*, 511 (1961). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1996. 34: p. 1123-1124.
37. Cassidy, P.E., Chapter 6, Heterocyclic Polymers: Five-Member Rings, in Thermally Stable Polymers. 1980, Marcel Dekker, Inc.: NY. p. 141-221.
38. Wolfe, J.F., P.D. Sybert, and J.R. Sybert, Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products. 1984: WO. Patent WO8401160-A
39. Buckley, A., E.D. Stuez, and G.A. Serad, Polybenzimidazoles, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H.F. Mark, Editor. 1988, Wiley: New York. p. 572-601.
40. Powers, E.J. and G.A. Serad, History and Development of Polybenzimidazoles, in *High Performance Polymers: Their Origin and Development*, R.B. Seymour and G.S. Kirshenbaum, Editors. 1986, Elsevier: NY. p. 355-373.
41. Fontanella, J.J., et al., High Pressure Electrical Conductivity Studies of Acid Doped Polybenzimidazole. *Electrochimica Acta*, 1998. 43(10-11): p. 1289-1294.
42. 42. Litt, M., et al., Polybenzimidazoles/Phosphoric Acid Solid Polymer Electrolytes: Mechanical and

- Electrical Properties. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1999. 548(Solid State Ionics V): p. 313-323.
43. Bouchet, R. and E. Siebert, Proton Conduction in Acid Doped Polybenzimidazole. *Solid State Ionics*, 1999. 118(3-4): p. 287-299.
 44. Glipa, X., et al., Investigation of the Conduction Properties of Phosphoric and Sulfuric Acid Doped Polybenzimidazole. *J. Mater. Chem.*, 1999. 9(12): p. 3045-3049.
 45. Xing, B. and O. Savadogo, The Effect of Acid Doping on the Conductivity of Polybenzimidazole (PBI). *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 1999. 2: p. 95-101.
 46. Kawahara, M., et al., Synthesis and Proton Conduction of Thermally Stable Polymer Electrolyte: Poly(benzimidazole) Complexes with Strong Acid Molecules. *Electrochimica Acta*, 2000. 45(8-9): p. 1395-1398.
 47. Bjerrum, N.J., Q. Li, and H.A. Hjuler, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. 2001: World WO/2001/018894
 48. Li, Q., H.A. Hjuler, and N.J. Bjerrum, Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes: Physicochemical Characterization and Fuel Cell Applications. *J. Appl. Electrochem.*, 2001. 31: p. 773-779.
 49. Ameri, R., Polybenzimidazole Film Containing Phosphoric Acid as Proton Exchange Membrane (PEM), in Department of Macromolecular Science. 1997, Case Western Reserve University: Cleveland, Ohio. p. 226.
 50. Ma, Y., et al. Conductivity of PBI Membranes for High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. in Meeting of the Electrochemical Society. 2001. San Francisco.
 51. Akita, H., et al., Solid Polymer Electrolytes. 1999: European Patent 0967674A1.
 52. Moaddel, H., Development and Characterization of Polybenzimidazole as a Solid Polymer Electrolyte, in Department of Macromolecular Science. 1996, Case Western Reserve University: Cleveland, Ohio. p. 134.
 53. Onorato, F.J., et al., Process for Producing Polybenzimidazole Fabrics for Use in Fuel. 2000: US Patent 6042968.
 54. Pu, H., W.H. Meyer, and G. Wegner, Proton Transport in Polybenzimidazole Blended with H₃PO₄ or H₂SO₄. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2002. 40(7): p. 663-669.
 55. Kawahara, M., et al., Synthesis and Proton Conductivity of Sulfopropylated Poly(benzimidazole) Films. *Solid State Ionics*, 2000. 136-137(1-4): p. 1193-1196.
 56. Kawahara, M., M. Rikukawa, and K. Sanui, Relationship between Absorbed Water and Proton Conductivity in Sulfopropylated Poly(benzimidazole). *Polym. Adv. Technol.*, 2000. 11(8-12): p. 544-547.
 57. Bae, J.-M., et al., Properties of Selected Sulfonated Polymers as Proton-Conducting Electrolytes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Solid State Ionics*, 2002. 147(1-2): p. 189-194.
 58. Glipa, X., et al., Synthesis and Characterisation of Sulfonated Polybenzimidazole: a Highly Conducting Proton Exchange Polymer. *Solid State Ionics*, 1997. 97: p. 323-331.
 59. Li, Changming., Sulfonated Polybenzimidazole Polymer Electrolyte and Electrochemical Cell Using Same. 1998, Motorola Inc.: World Patent WO 9826466 A1 19980618.
 60. Staiti, P., et al., Sulfonated Polybenzimidazole Membranes - Preparation and Physico-Chemical Characterization. *J. Membr. Sci.*, 2001. 188: p. 71-78.
 61. Kuder, J.E. and J.C. Chen, Chemical Modification of Preformed Polybenzimidazole Semipermeable Membrane. 1987: US Patent 4634530.
 62. Dang, T.D., et al., Ionic Conductivity of Conjugated Water-Soluble Rigid-Rod Polymers. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1993. 31: p. 1941-1950.
 63. Spry, R.J., et al., Anisotropic Ionic Conductivity of Lithium-Doped Sulfonated PBI. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1997. 35: p. 2925-2933.
 64. Rozière, J., et al., On the Doping of Sulfonated Polybenzimidazole with Strong Bases. *Solid State Ionics*, 2001. 145(1-4): p. 61-68.
 65. Xing, B. and O. Savadogo, Hydrogen/Oxygen Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs) Based on Alkaline-Doped Polybenzimidazole (PBI). *Electrochem. Comm.*, 2000. 2(10): p. 697-702.
 66. Wang, J.T., et al., A H₂/O₂ Fuel Cell Using Acid Doped Polybenzimidazole as a Polymer Electrolyte. *Electrochimica Acta*, 1996. 41(2): p. 193-197.
 67. Wang, J.T., et al., Trimethoxymethane as an alternative fuel for a direct oxidation PBI polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, 1998. 43(24): p. 3821-3828.
 68. Wang, J.T., S. Wasmus, and R.F. Savinell, Evaluation of Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol in a Direct Oxidation Polymer-Electrolyte Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1995. 142(12): p. 4218-4224.
 69. Weber, M., et al., Formic Acid Oxidation in a Polymer Electrolyte Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1996. 143(7): p. L158-L160.
 70. Wang, J.T., et al., A Direct Methanol Fuel Cell Using Acid-doped Polybenzimidazole as Polymer Electrolyte. *J. Appl. Electrochem.*, 1996. 26(7): p. 751-756.
 71. Savadogo, O. and B. Xing, Hydrogen/Oxygen Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Based on Acid-Doped Polybenzimidazole (PBI). *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 2000. 3: p. 345-349.
 72. Savadogo, O. and F.J. Rodriguez Varela, Low Temperature Direct Propane Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (DPFC). *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 2001. 4: p. 93-97.
 73. Hasiotis, C., et al., Development and Characterization of Acid-Doped Polybenzimidazole/Sulfonated Polysulfone Blend Polymer Electrolytes for Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2001. 148(5): p. A513-A519.
 74. Li, Q., et al., A Quasi-Direct Methanol Fuel Cell System Based on Blend Polymer Membrane Electrolytes. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2002. 5(6): p. A125-A128.
 75. Bouchet, R., E. Siebert, and G. Vitter, Acid-Doped Polybenzimidazole as the Membrane of Electrochemical Hydrogen Sensors. *J. Electrochem. Soc.*, 1997. 144(5): p. L95-L97.
 76. Bouchet, R., E. Siebert, and G. Vitter, Polybenzimidazole-Based Hydrogen Sensors I. Mechanism of Response with an E-TEK Gas Diffusion Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 2000. 147(8): p. 3125-3130.
 77. Bouchet, R., E. Siebert, and G. Vitter, Polybenzimidazole-Based Hydrogen Sensors II. Effect of the Electrode Preparation. *J. Electrochem. Soc.*, 2000. 147(9): p. 3548-3551.
 78. Bouchet, R., et al., Solid-State Hydrogen Sensor Based on Acid-Doped Polybenzimidazole. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001. 76(1-3): p. 610-616.
 79. Bouchet, R., et al., A Solid-State Potentiometric Sensor Based on Polybenzimidazole for Hydrogen Determination in Air. *J. Electrochem. Soc.*, 2002. 149(6): p. H119-H122.
 80. Wu, H., C. Li, and K.K. Lian, Polymer Electrolyte and an Electrochemical Cell Containing the Electrolyte. 1998, Motorola Inc.: US.
 81. Li, C., K. Lian, and F.O. Eschbach, Electrochemical Cell Having a Polymer Electrolyte. 1997: World Patent WO 9738460 A1 19971016.

82. Athenstaedt, W., et al., *Electrochromic Glass Component*. 2000: World.
83. Celanese Develops CO-Tolerant PEM Membrane with Honda, Plug Power. *Hydrogen and Fuel Cell Letter*, 2001. 16(1): p. 1-2.
84. "Celanese inaugurates pilot plant to produce membrane electrode assemblies for fuel cells", Press Release issued by Celanese AG, http://www.celanese.com/mr_news_fullpage?id=14119 (consultado 10/10/2002).
85. Samms, S.R. and R.F. Savinell, Kinetics of Methanol-Steam Reformation in an Internal Reforming Fuel Cell. *J. Power Sources*, 2002. 112(1): p. 13-29.
86. Imai, Y., K. Uno, and Y. Iwakura, Polybenzazoles. *Makromol. Chem.*, 1965. 83: p. 179-187.
87. Iwakura, Y., K. Uno, and Y. Imai, Process for Preparation of Polybenzimidazoles. 1967: Patent JP 42018352 19670921
88. Yoda, N. and M. Kurihara, New Polymers of Aromatic Heterocycles by Polyphosphoric Acid Solution Methods. *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 1971. 5: p. 109-190.
89. Uno, K., et al., Synthesis of Polybenzimidazoles with Sulfonic Acid Groups. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977. 15: p. 1309-1318.
90. Ueda, M., M. Sato, and A. Mochizuki, Poly(benzimidazole) Synthesis by Direct Reaction of Diacids and Tetramine. *Macromolecules*, 1985. 18: p. 2723-2726.
91. Choe, E.W. and Randolph, N J, Single-Stage Melt Polymerization Process for the Production of High Molecular Weight Polybenzimidazole. 1982, Celanese Corporation: US Patent 4448955.
92. Savinell, R.F. and M. Litt, Proton Conducting Polymers Used as Membranes. 1996, Case Western Reserve University: US.
93. Yamamoto, T., Method for Production of Polyelectrolyte Membranes for Fuel Cell. 2000: World Patent WO 2000039202 A1 20000706.
94. Samms, S.R., S. Wasmus, and R.F. Savinell, Thermal Stability of Proton Conducting Acid Doped Polybenzimidazole in Simulated Fuel Cell Environments. *J. Electrochem. Soc.*, 1996. 143(4): p. 1225-1232.
95. Weng, D., et al., Electro-osmotic Drag Coefficient of Water and Methanol in Polymer Electrolytes at Elevated Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 1996. 143(4): p. 1260-1263.
96. Wasmus, S., J.T. Wang, and R.F. Savinell, Real-time mass spectrometric study of the methanol crossover in a direct methanol fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1996. 143(4): p. 1233-1239.
97. Jones, D.J. and J. Rozière, Recent Advances in the Functionalisation of Polybenzimidazole and Polyetherketone for Fuel Cell Applications. *J. Membr. Sci.*, 2001. 185(1): p. 41-58.
98. Lamy, C., et al., Recent Advances in the Development of Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC). *J. Power Sources*, 2002. 105(2): p. 283-296.
99. Asensio, J.A., Membranas Conductoras Protónicas Basadas en Polímeros de Tipo Polibencimidazol. Aplicación a Pilas de Combustible de Electrolito Polimérico., in *Ingeniería Industrial*. 2003, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Lull: Barcelona, Spain, p. 278.
100. Asensio, J.A., S. Borrós, and P. Gómez-Romero, Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Phosphoric Acid-Impregnated Poly(2,5-benzimidazole) Membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 2003. 151(2): p. A304-A310.
101. Asensio, J.A., S. Borrós, and P. Gómez-Romero, Enhanced Conductivity in Polyanion-Containing Polybenzimidazoles. Improved Materials for Proton-Exchange Membranes and PEM Fuel Cells. *Electrochem. Comm.*, 2003. 5(11): p. 967-972.
102. Asensio, J.A., S. Borrós, and P. Gómez-Romero, Hybrid Proton-Conducting Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. Phosphoric Acid Doped Poly(2,5-benzimidazole) - H3PMo12O40 (ABPBI-PMo12). *Electrochimica Acta*, 2005. 50, 4715-4720
103. Asensio, J.A., S. Borrós, and R. Gómez-Romero, Sulfonated Poly(2,5-benzimidazole) (SABPBI) Impregnated with Phosphoric Acid as Proton Conducting Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 2004. 49(25): p. 4461-4466.
104. Asensio, J.A., S. Borrós, and R. Gómez-Romero, Proton-Conducting Membranes Based on Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and Phosphoric Acid Prepared by Direct Acid Casting. *J. Membr. Sci.*, 2004. 241(1): p. 89-93.
105. Asensio, J.A., et al., Phosphoric Acid Doped Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and Sulfonated ABPBI Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. 203th Meeting of the Electrochemical Society, Paris, 2003.
106. Wang, Y., The Synthesis and Properties of Poly(2,5-benzimidazole), in *Department of Macromolecular Science*. 1998, Case Western Reserve University: Cleveland, Ohio. p. 78.
107. Savinell, R.F., J.S. Wainright, and Y. Ma, Comunicación Personal 2001.
108. Greenwood, N.N. and A. Thompson, The Mechanism of Electrical Conduction in Fused Phosphoric and Trideuterophosphoric Acid. *J. Chem. Soc.*, 1959: p. 3485-3492.
109. Greenwood, N.N. and A. Thompson, Anomalous Conduction in Phosphoric Acid Hemihydrate, 2H3PO4·H2O. *J. Chem. Soc.*, 1959: p. 3864-3867.
110. Li, C., K.K. Lian, and R.H. Jung, Electrochemical Cell Having a Polymer Electrolyte. 1997, Motorola Inc.: US Patent US 5693434 A 19971202.
111. Lassegues, J.C., Mixed Inorganic-Organic Systems: The Acid /Polymer Blends, in *Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels- Materials and Devices*, P. Colomban, Editor. 1992, Cambridge University Press: Cambridge. p. 311-328.
112. Tanaka, R., et al., Proton Conducting Behavior in Non-Crosslinked and Crosslinked Polyethyleneimine with Excess Phosphoric Acid. *Electrochimica Acta*, 2000. 45(8-9): p. 1385-1389.
113. Tsuruhara, K., et al., Synthesis of Proton Conducting Polymer Based on Poly(silamine). *Electrochimica Acta*, 2000. 45(8-9): p. 1391-1394.
114. Gupta, P.N. and K.P. Singh, Characterization of H3PO4 Based PVA Complex System. *Solid State Ionics*, 1996. 86-88: p. 319-323.
115. Grondin, J., D. Rodriguez, and J.C. Lassègues, Proton Conducting Polymer Electrolyte- The Nylon 6-10 / H3PO4 Blends. *Solid State Ionics*, 1995. 77: p. 70-75.
116. Sun, J., et al., Acid-Organic Base Swollen Polymer Membranes. *Electrochimica Acta*, 2001. 46: p. 1703-1708.
117. Bozkurt, A. and W.H. Meyer, Proton Conducting Blends of Poly(4-vinylimidazole) with Phosphoric Acid. *Solid State Ionics*, 2001. 138(3-4): p. 259-265.
118. Pu, H., W.H. Meyer, and G. Wegner, Proton Conductivity in Acid-Blended Poly(4-vinylimidazole). *Macromol. Chem. Phys.*, 2001. 202(9): p. 1478-1482.
119. Bozkurt, A., et al., Proton-Conducting Polymer Electrolytes Based on Phosphoric Acid. *Solid State Ionics*, 1999. 125: p. 225-233.

Síntesis y aplicación de homocompuestos de TiO_2 a la eliminación de contaminantes

Miquel Costa, Carles Colominas*

Grup d'Enginyeria de Materials, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon

Llull, Vía Augusta 390, Barcelona 08017, Cataluña, España

Síntesi i aplicació d'homocompòsits de TiO_2 a l'eliminació de contaminants

Synthesis and application of TiO_2 homocomposite to the elimination of pollutants

Recibido: 27 de junio de 2011; revisado: 21 de octubre de 2011; aceptado: 25 de octubre de 2011

RESUMEN

Existen ciertos problemas de ingeniería para la uso generalizado de reacciones fotocatalíticas. La utilización de catalizadores en forma de partículas es el mayor causante de opacidad en el medio y además, una vez terminado el proceso es difícil de separar del medio de reacción. La solución a estos problemas pasa por la deposición del fotocatalizador sobre sustratos soporte. Esta deposición provoca una gran disminución de la superficie específica del fotocatalizador con la consiguiente disminución de su actividad. Con el fin de solucionar la problemática que existe en los procesos industriales que usan fotocatalizadores depositados sobre sustratos, se ha sintetizado una película compuesta por partículas con actividad fotocatalítica de TiO_2 unidas al sustrato mediante una película también de TiO_2 obteniéndose un material homocompuesto, es decir, un material compuesto por dos formas distintas del mismo compuesto químico. De este modo se consigue un material transparente con actividad fotocatalítica susceptible de ser utilizado industrialmente. Se ha demostrado la actividad fotocatalítica del material homocompuesto realizando la destrucción de modelos de contaminantes tanto en fase acuosa como en fase vapor.

Palabras clave: Destrucción de contaminantes, Fotocatálisis heterogénea, Homocompuesto

SUMMARY

There are some engineering problems for the widespread use of photocatalytic reactions. The use of particulate catalysts is the major cause of opacity in the reaction medium and also once the process is finished the photocatalyst is difficult to separate from the reaction medium. The solution to these problems lies in the deposition of the photocatalyst on support substrates. This deposition causes a large decrease in specific surface of the catalyst with a consequent decrease in its activity. In order to solve the problems using deposited photocatalysts in industrial processes, a film composed of particles of TiO_2 having photocatalytic activity attached to the substrate by a binder film of TiO_2 has been synthesized. Thus, the obtained material is an homocomposite composed of two distinct forms of the same chemical compound. In this way a photocatalytic active transparent material is obtained that is capable of being used industrially. Photocatalytic activity of this homocomposite material has been proved by the destruction of model contaminants in both aqueous and vapor phase.

Keywords: Destruction of pollutants, Heterogeneous photocatalysis, Homocomposite

RESUM

Existeixen certs problemes d'enginyeria per a l'ús generalitzat de reaccions fotocatalítiques. La utilització de catalitzadors en forma de partícules és el major causant d'opacitat en el medi i a més, un cop acabat el procés és difícil de separar del medi de reacció. La solució a aquests problemes passa per la deposició del fotocatalitzador sobre sustrats suport. Aquesta deposició provoca una gran disminució de la superfície específica del fotocatalitzador amb la consegüent disminució de la seva activitat. Per tal de solucionar la problemàtica que existeix en els processos industrials que usen fotocatalitzadors dipositats sobre sustrats, s'ha sintetitzat una pel·lícula formada per partícules amb activitat fotocatalítica de TiO_2 unides al substrat mitjançant una pel·lícula també de TiO_2 obtenint un material homocompòsit, és a dir, un material constituït per dues formes diferents del mateix compost químic. D'aquesta manera s'aconsegueix un material transparent amb activitat fotocatalítica susceptible de ser utilitzat industrialment. S'ha demostrat l'activitat fotocatalítica del material homocompòsit realitzant la destrucció de models de contaminants tant en fase aquosa com en fase vapor.

Paraules clau: Destrucció de contaminants, Fotocatàlisi heterogènia, Homocompòsit

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los procesos fotocatalíticos se han convertido en una de las técnicas más prometedoras para la eliminación de contaminantes.¹⁻³ Estos procesos presentan muchas ventajas en comparación con los métodos tradicionales de oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV). Entre los procesos fotocatalíticos, la fotocatálisis heterogénea es la que presenta un mayor potencial. Esta técnica se basa en la capacidad de un material semiconductor para producir una separación de cargas cuando absorbe un fotón de la longitud de onda adecuada y, a continuación, el electrón y el hueco formados son capaces de reaccionar con el agua o el oxígeno del medio para generar especies altamente oxidantes como el OH \cdot y el O $_2$ \cdot^- .⁴⁻⁵ Debido a su baja toxicidad, bajo coste, alta fotoestabilidad y fotoactividad, el semiconductor más utilizado en estos procesos es el dióxido de titanio TiO_2 . El TiO_2 se puede obtener en diferentes formas, tales como anatasa (β - TiO_2), rutilo (α - TiO_2) y brookita (γ - TiO_2). La forma más fotoactiva es la anatasa,⁶⁻⁷ pero todavía no está claro si un bajo porcentaje de rutilo en los cristales de anatasa puede mejorar su actividad fotocatalítica.

En los procesos fotocatalíticos heterogéneos, la luz debe llegar a la superficie del catalizador que se debe encontrar en estrecho contacto con el medio contaminado. Esto se consigue normalmente mediante la dispersión de partículas de catalizador en el medio, pero este método tiene tres inconvenientes principales: i) una suspensión opaca no puede transmitir la luz adecuadamente para que llegue a la superficie del catalizador, ii) la difícil separación del catalizador después de la reacción fotocatalítica para obtener el medio descontaminado, iii) la imposibilidad de realizar procesos en medio gaseoso. Por estas razones, la deposición o fijación del TiO_2 en diferentes tipos de materiales ha sido comúnmente propuesta como solución. La técnica más utilizada para sintetizar TiO_2 depositado es la de sol-gel, a partir de compuestos metalorgánicos como los alcóxidos de titanio.⁸⁻⁹ El material soporte del catalizador debe ser compatible con la radiación utilizada durante el proceso fotocatalítico y debe tener las propiedades mecánicas adecuadas para su uso en equipos industriales. Se ha descrito la deposición de TiO_2 en materiales como vidrio,¹⁰ poliestireno,¹¹ y polimetil metacrilato (PMMA).¹² Sin embargo, la deposición de fotocatalizadores actualmente tiene algunos inconvenientes. Uno de los más significativos es que, por lo general, muestran una menor actividad en comparación con los materiales en polvo de TiO_2 . La baja actividad podría ser debida a su reducida superficie o la formación de formas cristalinas no activas de TiO_2 . Con el fin de superar el primer inconveniente, se ha estudiado la fijación de partículas activas de catalizador con superficie activa sobre un material de soporte. Con esta estrategia, es posible fijar las partículas de TiO_2 con probadas propiedades fotocatalíticas. La unión entre el sustrato y las partículas juegan un papel muy importante en las propiedades mecánicas del material final. Se han descrito varias técnicas para fijar partículas de catalizador en la superficie de materiales de soporte. Entre ellas destaca la aplicación como una pintura, mezclar polímeros con partículas de TiO_2 . Estos materiales presentan un problema de fotoestabilidad debido a la fotodegradación del polímero que une el TiO_2 al sustrato.¹³

El objetivo del presente trabajo es llevar a cabo la fijación de partículas fotoactivas de TiO_2 sobre diferentes sustratos como el Pyrex® i el acero inoxidable (AISI 316) usando un material de anclaje cerámico basado en TiO_2 que es fotoestable y que además puede tener actividad fotocatalítica por sí mismo y demostrar que sería una técnica útil, no sólo para la síntesis de material fotocatalítico, sino también para la fabricación de células solares, sensores de gas, pantallas, baterías, etc. De esta manera, se puede depositar película de TiO_2 homocompuesto partícula-película sobre el sustrato. Se ha demostrado la fotoactividad de los materiales obtenidos frente a distintos contaminantes modelo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de partículas de TiO_2 con actividad fotocatalítica. Las partículas se han sintetizado mediante la técnica de sol-gel por hidrólisis un sol de TiO_2 . El sol de TiO_2 se obtiene mezclando 100 mL de etanol absoluto, 10 mL de isobutóxido de Ti (IV), 1 mL de ácido nítrico concentrado y 0.86 mL de agua ultrapura. Se deja envejecer este sol durante 2 h, se añaden gota a gota 300 mL de agua, bajo condiciones de sonicación. Se filtra y se seca el producto obtenido a 100 °C y finalmente el sólido particulado se calcina a 450 °C durante 5h.

Deposición de homocompuestos de TiO_2 . Para la deposición de películas de homocompuesto de TiO_2 se añaden 3.5 g de partículas de TiO_2 , preparadas como se describe en el apartado anterior a un sol preparado mezclando, en un matraz de fondo redondo, 100 mL de etanol absoluto, 10 mL de butóxido de Ti (IV), 1 mL de ácido nítrico concentrado y 1 mL de agua ultrapura. A continuación se agita la mezcla durante 2 horas a temperatura ambiente. La suspensión obtenida es depositada por la técnica de spin coating sobre sustratos de acero AISI316 y de Pyrex®. Una vez depositada se seca a 100 °C y se calcina a 450 °C durante 5h. El proceso de deposición de los homocompuestos de TiO_2 se esquematiza en la figura 1.

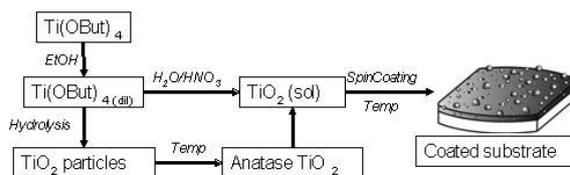


Figura 1. Esquema de síntesis de los recubrimientos homocompuestos.

Caracterización física de los materiales obtenidos.

Para la caracterización de los materiales obtenidos durante el trabajo, se ha utilizado la difracción de rayos-X (XRD) para obtener la fase cristalina de las partículas sintetizadas, el ajuste de isothermas de BET para conocer la superficie específica de las partículas, la dispersión láser (DLS) para cuantificar el tamaño de partícula y finalmente la microscopía electrónica de barrido (SEM) para evaluar ópticamente las películas depositadas.

Caracterización de la fotoactividad del TiO_2 sintetizado. El clorofenol se ha postulado como un modelo de compuesto clorado muy útil para realizar estudios de eliminación de compuestos clorados contaminantes.¹⁴ Para la caracterización de la actividad fotocatalítica de las partículas sintetizadas se ha llevado a cabo la destrucción de clorofenol (99% Aldrich) en solución acuosa. Se introduce 1 g·L⁻¹ de catalizador en una disolución 6.0·10⁻³ M de clorofenol y se irradia con una longitud de onda de 365 nm en un fotorreactor Luzchem LZC-ICH2 con dieciséis fluorescentes de luz ultravioleta de tipo F8T5/BL-B. La concentración de clorofenol se monitoriza mediante espectroscopia de absorción molecular. La destrucción del clorofenol se ha evaluado observando la disminución de la absorbancia de la muestra a 280 nm (longitud de onda de absorción máxima de clorofenol) en función del tiempo de irradiación.

Caracterización de la fotoactividad del TiO_2 sintetizado. La evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas de homocompuesto se ha realizado en fase acuosa y en fase vapor. Para la evaluación en fase acuosa, se sumergen 20 portaobjetos de Pyrex® recubiertos con el homocompuesto en 200 mL de una disolución de azul de metileno con una concentración de 1.5 mg·L⁻¹. El proceso se realiza también en el reactor Luzchem descrito en el apartado anterior. La disminución de la absorbancia a 665 nm (longitud de onda de absorción máxima del azul de metileno) se correlaciona con la destrucción de azul de metileno.

Para evaluar la fotoactividad en fase vapor de los sustratos de acero inoxidable recubiertos con el homocompuesto, se realiza la fotodegradación de acetaldehído en fase de vapor en un fotorreactor continuo, fabricado en el laboratorio. Descripción del reactor de fotocatalítico. Se trata de un cilindro de Pyrex® de 75 cm de longitud y 12 cm de diámetro interno en el que se colocan los sustratos de acero recubiertos (figura 2 B) tal como se muestra en la figura 2 C. El cilindro

de Pyrex® se introduce en una cámara donde se encuentran 16 fluorescentes de luz ultravioleta del tipo F6T5/BLB con el máximo de emisión entre 300 y 400 nm, intervalo en el que el Pyrex® transmite más del 95% de la radiación.¹⁰

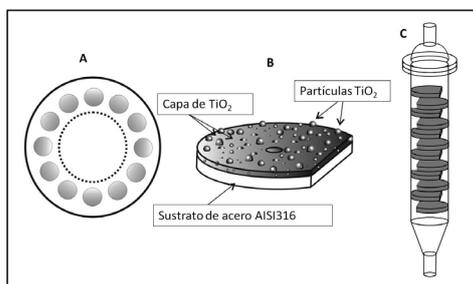


Figura 2. Detalles del reactor fotocatalítico utilizado. A. Disposición de las fuentes de luz UV del reactor. B. Detalle esquemático de un disco recubierto con homocompuestos de TiO_2 . C. Disposición de los sustratos de acero recubiertos dentro del reactor para permitir el paso de gas.

La disposición de los 16 fluorescentes se puede observar en la figura 2 A. Teniendo en cuenta la disposición de los fluorescentes y su potencia se ha estimado que el caudal de fotones que irradia el fotocatalizador es de 0.15 mEinstein·s⁻¹ ($\lambda=365$ nm). Se han monitorizando los efluentes por espectroscopia de masas. La disminución de la señal correspondiente al acetaldehído (29 m/z) se sigue durante todo el proceso. La figura 2 muestra un esquema del sistema utilizado para la evaluación de la fotoactividad del homocompuesto frente a acetaldehído en fase vapor.

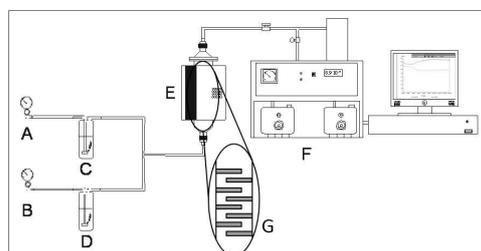


Figura 3. Esquema del sistema utilizado para la caracterización fotocatalítica del homocompuesto en fase vapor. A Entrada de oxígeno. B entrada de nitrógeno. C saturador de agua. D saturador de acetaldehído. E Foto-reactor. F Espectrómetro de masas conectado a la salida del reactor. G Detalle de la disposición de los sustratos de acero recubiertos con el homocompuesto.

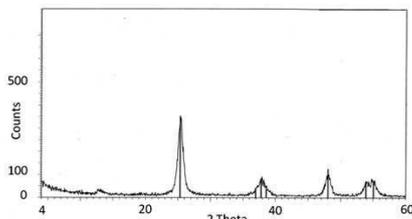


Figura 4. Difracción de rayos X de las partículas de anatasa sintetizadas.

El sistema consta de un fotorreactor donde se colocan los sustratos recubiertos con el homocompuesto (figura 3, G). Dos entradas de gases nitrógeno y oxígeno (figura 3, A, B) que se saturan de acetaldehído y agua respectivamente al pasar por dos saturadores de gases (figura 3, C, D). Los gases resultantes de la reacción se analizan en continuo mediante espectroscopia de masas (figura 3, F).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han sintetizado satisfactoriamente partículas de TiO_2 con actividad fotocatalítica. Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X confirman la formación de anatasa (figura 4). El tamaño medio de partícula es de 300 nm pero las partículas pueden formar aglomerados de hasta 5 μm . La superficie específica que presentan es de 106 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. En la figura 5 se muestra que la actividad fotocatalítica del TiO_2 sintetizado es muy similar a la actividad que presenta, para la destrucción de clorofenol, el P-25 (fotocatalizador producido por Degussa de actividad ampliamente probada). Se observa cómo se alcanza una destrucción del 50% al cabo de 7.5 min y una destrucción del 90% pasados 44.5 min.

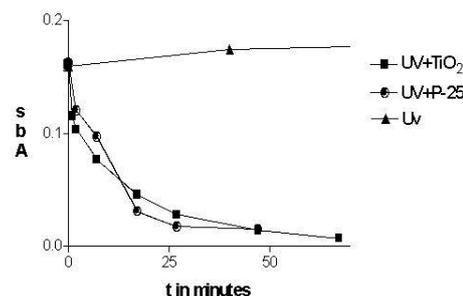


Figura 5. Disminución de la concentración de clorofenol frente al tiempo de irradiación (\blacktriangledown) TiO_2 sintetizado, (\bullet) P-25, (\blacksquare) sin catalizador.

Siguiendo la metodología descrita anteriormente, se han depositado los recubrimientos homocomposite tanto sobre sustratos de Pyrex® como de acero inoxidable AISI316. La superficie de los materiales obtenidos se ha caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido. Como puede verse en la figura 6, la fijación de las partículas se ha logrado incorporando partículas de TiO_2 a una película de 200 nm de espesor de TiO_2 . Esta película continua de TiO_2 sirve de anclaje entre las partículas discretas de TiO_2 y el sustrato. Se observa también (figura 6 A) que la película de TiO_2 presenta ciertas grietas alrededor de las partículas más grandes, mientras que se mantiene estable en torno a las más pequeñas. Este hecho afecta a la adherencia de los aglomerados de mayor tamaño evitando que se adhieran a la superficie afectando sus propiedades ópticas. La figura 6 C muestra una distribución radial homogénea de partículas en la superficie del sustrato. Las películas obtenidas son transparentes y aptas para ser utilizadas en aplicaciones ópticas, como puede verse en la figura 6 F. La actividad fotocatalítica de las películas de homocompuesto se ha demostrado tanto en el caso de sustrato de Pyrex® en fase acuosa como en sustrato de acero inoxidable en fase vapor. En la figura 7 se observa la disminución de la concentración de azul de metileno en función del tiempo de irradiación obteniéndose una destrucción del 50% al cabo de 19 min y alcanzando el 90% a los 166 min. Para evaluar la actividad de sustratos de acero inoxidable recubiertos, la fotodegradación del acetaldehído en fase de vapor se realizó el sistema descrito con anterioridad. La figura 8 muestra la evolución de las señales pertenecientes al acetaldehído (HCHO 29 m/z) y al producto de la descomposición, el dióxido de carbono (CO_2 44 m/z) durante las distintas etapas del proceso. Cabe destacar que la señal 44 m/z se compone de la señal del dióxido carbono generado en la destrucción del acetaldehído y del propio acetaldehído. Este hecho explica que el valor de partida de la señal 44 m/z no sea cero. En la figura 8 se observa inicialmente una zona de estabilización

de señales antes de iniciar la fotodestrucción seguidamente se puede ver una etapa en la que las lecturas de las señales son estables. A continuación se inicia la radiación con el consiguiente descenso en la señal de acetaldehído y el aumento en la de dióxido de carbono. Las señales llegan a un estado estacionario y finalmente se termina la radiación y se recuperan las señales en sus valores iniciales. Tanto en el caso de la fotodestrucción en fase acuosa como en fase vapor el homocompuesto ha resultado estable mecánicamente no observándose en ningún caso problemas de falta de adherencia.

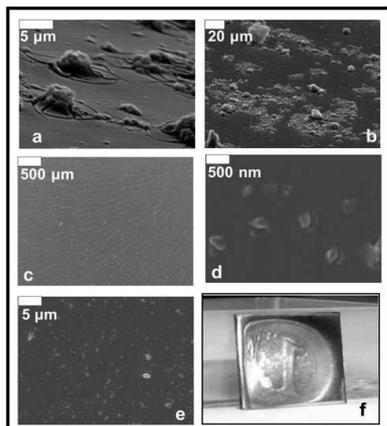


Figura 6. Imágenes de microscopía electrónica y óptica del homocompuesto de TiO_2 . a) la película en torno a las partículas más grandes está agrietada. b) algunas partículas quedan aglomeradas. c) distribución de partículas en el homocompuesto radial homogénea. d) Partículas de 250 nm ancladas al sustrato. e) partículas homogéneamente distribuidas en el homocompuesto. f) la reflexión de una moneda de un euro en la superficie de un sustrato de acero inoxidable pulido recubierto con el homocompuesto.

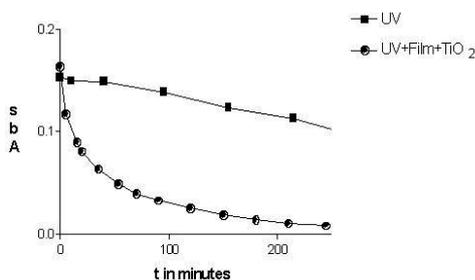


Figura 7. Disminución de la concentración azul de metileno frente a tiempo de irradiación, (●) UV + homocompuesto, (■) UV sin catalizador.

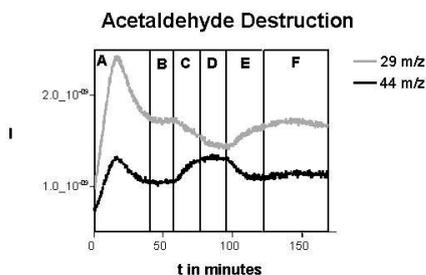


Figura 8. Señales correspondientes al acetaldehído (29 m/z) y al dióxido de carbono (44 m/z) en función del tiempo de proceso. A etapa de estabilización. B estado de equilibrio. C inicio de la irradiación, período de destrucción. D destrucción estable. E fin de la irradiación. F estabilización de la señal hasta el estado inicial.

CONCLUSIÓN

Se ha demostrado que la utilización de una película de TiO_2 cumple perfectamente la función de anclaje entre partículas de fotocatalizador y un sustrato formando un homocompuesto. El TiO_2 sintetizado presenta una actividad fotocatalítica semejante al P-25 llegándose a destrucciones de clorofenol del 90% en 44.5 min. Una vez depositado en forma de homocompuesto mantiene su fotoactividad llegándose después de 166 min a un 90% de destrucción de azul de metileno en medio acuoso. Se ha conseguido también destruir acetaldehído en base vapor. Estos resultados demuestran que los homocompuestos son aptos para su uso como catalizadores para destrucción de contaminantes tanto en fase líquida como en fase vapor. El proceso de síntesis vía sol-gel del homocompuesto proporciona una vía adecuada para producir películas fotocatalíticas transparentes con aplicaciones industriales prometedoras de la fotocatálisis heterogénea basada en óxidos semiconductores.

AGRADECIMIENTOS

Damos las gracias a Josep Elvira (Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera, CSIC) por las medidas de difracción de rayos X, al Dr. Salvador Borrós (IQS) por sus consejos y la asistencia científica y al Dr. Santi Nonell por el uso del fotorreactor Luzchem.

BIBLIOGRAFÍA

- Blanco-Galvez, J.; Fernandez-Ibanez, P.; Malato-Rodriguez, S. *J. Sol. Energy Eng.* **2007**, *129*, 4-15.
- Fujishima, A.; Zhang, X. *Compt. Rendus Chem.* **2006**, *9*, 750-760.
- McCullagh, C.; Robertson, J. M. C.; Bahnemann, D. W.; Robertson, P. K. *J. Res. Chem. Intermed.* **2007**, *33*, 359-375.
- Braun, M.; Oppenlander, T. *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, *42*, 5117-5119.
- Keiichi, T. *Ryusan to Kogyo* **2000**, *53*, 69-74.
- Davidson, R. S.; Morrison, C. L.; Abraham, J. *J. Photochem.* **1984**, *24*, 27-35.
- Van Dyk, A. C.; Heyns, A. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206*, 381-391.
- Allen, S.; Ashby, C.; Bunshah, R.; Chow, P.; Deshpande, Ch.; Garyeden, J.; Hughes, W. *Thin Film Processes II*; Vossen, J., Kern, W., Eds.; Academic Press, INC.: San Diego, CA **1991**.
- Miller, L. W.; Tejedor-Tejedor, M. I.; Perez Moya, M.; Johnson, R.; Anderson, M. A. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2000**, *130*, 1925-1930.
- Anderson, M. A.; Lee, E.; Zeltner, W.; Lee, T. J. Project # R/UW-WSP-001 Completion Report.
- Marín, J. M.; Navío, J. A.; Rios, L. A.; Restrepo, G. *Información Tecnológica* **2008**, *19*, 9-20.
- Rizzo, L.; Koch, J.; Belgiorno, V.; Anderson, M. A. *Ninth Environmental Science and Technology Symposium* **2007**, *211*, 1-9.
- Paschoalino, M. P.; Kiwi, J.; Jardim, W. F. *Appl. Catal. B* **2006**, *68*, 68-73.
- Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Giménez, J.; Esplugas, S. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *47*, 219-256.

Características dieléctricas de diversos polímeros (PVC, EVA, HDPE, y PP) reforzados con neumáticos fuera de uso (GTR)

R. Mujal-Rosas¹, J. Orrit- Prat², X. Ramis-Juan³, M. Marin-Genesca¹, Ahmed Rahhali⁴

¹Dept. Ingeniería Eléctrica, EUETIT-UPC, Colom, 1 Terrassa - 08222 Spain

²Dept. de Física e Ingeniería Nuclear, ETSEIAT-UPC, Colom, 11 Terrassa - 08222 Spain. ³Dept. Máquinas-Motores Térmicos, ETSEIB-UPC, Diagonal 647, Barcelona - 08028 Spain. ⁴Dept. Ingeniería Química, EUETIT-UPC, Colom 1, Terrassa - 08222 Spain. ⁴Dept. Química Universidad Abdelmalek Essaadi, B.P.:2121, Tetouan - 93000 Morocco

*Dielectric properties of various polymers (PVC, EVA, HDPE and PP) reinforced with used tires (GTR)
Característiques dielèctriques de diversos polímers (PVC, EVA, HDPE,
i PP) reforçats amb pneumàtics fora d'ús (GTR)*

Recibido: 31 de mayo de 2011; revisado: 3 de octubre de 2011; aceptado: 17 de octubre de 2011

RESUMEN

La masiva fabricación de neumáticos y la dificultad para su almacenamiento o eliminación constituye un grave problema medioambiental. En la actualidad, se utilizan diversos métodos para el reciclaje de los neumáticos, como por ejemplo la trituración mecánica, que separa el caucho vulcanizado del acero y las fibras, utilizándose este caucho en numerosas aplicaciones industriales como pavimentos, aislantes, calzados, etc.

El presente artículo se centra en buscar una nueva aplicación para estos neumáticos reutilizados (GTR), y para ello, se ha mezclado el polvo de los neumáticos con diferentes polímeros termoplásticos como son el Policloruro de Vinilo (PVC), el Polietileno de Alta Densidad (HDPE), el Etileno Acetato de Vinilo (EVA) y el Polipropileno (PP), comprobando hasta que valores de concentración en GTR admiten estos nuevos compuestos manteniendo dentro de unos valores aceptables sus propiedades dieléctricas, y por tanto, sus posibles aplicaciones industriales en la fabricación de aislantes para cables eléctricos. Concretamente, el polvo de los neumáticos reutilizados y con un tamaño de partícula inferior a 200 μm , ha sido mezclado con los polímeros con cuatro concentraciones diferentes, 5%, 10%, 20% y 50% en GTR para así determinar su comportamiento mediante los ensayos dieléctricos realizados en un rango de temperaturas que varía desde los 30°C hasta los 120°C, y con unas frecuencias entre $1 \cdot 10^{-2}$ Hz, hasta $3 \cdot 10^6$ Hz, analizándose la conductividad, la permitividad, el factor de pérdidas dieléctricas, las relajaciones, etc. Finalmente, las superficies de fractura de las muestras compuestas han sido evaluadas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Palabras clave: polímeros termoplásticos: PVC; HDPE; EVA; PP; neumáticos reutilizados; compuestos polímeros+GTR, propiedades dieléctricas; aplicaciones industriales.

SUMMARY

Mass production of tires, as well as the difficult storage or elimination is a real environmental problem. Various methods for recycling tires are currently used, such as mechanical crushing, which puts vulcanized rubber, steel and fibres apart. The rubber may be used in several industrial applications as flooring, insulations, footwear, etc.

The present paper focuses on finding a new application for the old used tires (GTR). Tires dust and several thermoplastic polymers such as Polyvinyl Chloride (PVC), High Density Polyethylene (HDPE), Ethylene Vinyl Acetate (EVA) and Polypropylene (PP), have been mixed, and we have checked the maximum accepted values of GTR concentration can be admitted while keeping dielectric properties within acceptable values, and therefore, their possible industrial applications in manufacturing of insulators for electrical wires. Actually, tires dust with particle size $<200\mu\text{m}$ has been mixed with the polymers with different GTR concentrations of 5%, 10%, 20% and 50%, in order to establish its performance through dielectric tests conducted in a temperature range that varies between 30°C and 120°C, and a frequency range between $1 \cdot 10^{-2}$ Hz and $3 \cdot 10^6$ Hz. Conductivity, permittivity, dielectric loss factor, relaxations, etc, have been analysed. At last, the fracture surfaces of the composite samples have been evaluated by using Scanning Electron Microscopy (SEM).

Keywords: thermoplastic polymers: PVC, HDPE, EVA, PP; Old used tires; Polymer Compounds + GTR; dielectric properties; industrial applications.

RESUM

La massiva fabricació de pneumàtics i la dificultat per al seu emmagatzematge o eliminació, constitueix un greu problema mediambiental. En l'actualitat, s'utilitzen diversos mètodes per el reciclatge dels pneumàtics, com per exemple la trituració mecànica, que separa el cautxú vul-

canitzat del acer i les fibres, sent utilitzat aquest cautxú en nombroses aplicacions industrials com paviments, aïllants, calçats, etc.

El present article es centra en buscar una nova aplicació per aquests pneumàtics reutilitzats (GTR), i per això, s'ha barrejat el pols dels pneumàtics amb diferents polímers termoplàstics com son el Policlorur de Vinil (PVC), el Polietilè d'Alta Densitat (HDPE), l'Etilè Acetat de Vinil (EVA) i el Polipropilè (PP), comprovant fins quins valors de concentració en GTR admeten aquests nous compostos mantenint dins d'uns valors acceptables les propietats dielèctriques, i per tant, les seves possibles aplicacions industrials en la fabricació d'aïllants per cables elèctrics. Concretament, el pols dels pneumàtics reutilitzats amb una grandària de partícula inferior a 200 µm, ha estat barrejat amb els polímers amb quatre concentracions diferents, 5%, 10%, 20% i 50% en GTR per així determinar el seu comportament mitjançant els assajos dielèctrics realitzats en un rang de temperatures que varia des dels 30°C fins els 120°C, i amb unes freqüències entre 1·10⁻² Hz, fins 3·10⁶ Hz, analitzant la conductivitat, la permitivitat, el factor de pèrdues dielèctriques, les relaxacions, etc. Finalment, les superfícies de fractura de les mostres compostes han estat avaluades per microscòpia electrònica d'escombratge (SEM).

Paraules clau: polímers termoplàstics: PVC; HDPE; EVA; PP; pneumàtics reutilitzats; compostos polímers+GTR, propietats dielèctriques; aplicacions industrials.

1. INTRODUCCIÓ

El important problema de la acumulació de neumàtics utilitzats [1] [2] [3] ha impulsat els esforços de la comunitat científica internacional a buscar solucions destinades a la seva recuperació i reutilització. Molts materials plàstics inclouen elastómers per millorar la seva tenacitat. En general un polímer termoplàstic o termoestable actua com a matriu i l'elastómer com a fase dispersa [4] [5] [6]. Per altra banda, com en altres mesclades de polímers bifàsics [7] [8], la compatibilitat interfacial entre els components és important per aconseguir les propietats desitjades. En el cas dels elastómers reciclats, quan es mesclen amb polímers termoplàstics la compatibilitat esperada és baixa. Una forma d'augmentar la compatibilitat entre els components passa per reduir el grau de reticulació del GTR mitjançant el desvulcanitzat [9] [10] [11] [12]. Una altra forma d'augmentar la unió interfacial és mitjançant pretractaments amb àcids [13], que produeixen en la superfície de l'elastómer uns microporos que faciliten la unió entre fases [14] [15] [16], però aquest mètode encaixa el producte final, a part de tenir una baixa influència en la millora de les propietats del compost. Canvis més significatius es observen en les propietats quan varia el mida de les partícules del reforç, sent aquesta la alternativa estudiada per Mujal i altres en diversos articles [17] [18]. No obstant, en aquest article, s'efectua la comparació de quatre polímers: PVC, HDPE, EVA, i PP reciclats, amb un únic mida de partícula inferior a 200µm, i amb quatre concentracions en GTR (5%, 10%, 20% i 50%), analitzant fins a quina concentració és possible carregar els polímers purs mantenint dins dels valors acceptables les propietats dielèctriques i de microestructura inicials [19] [20], el que permetria afegir

GTR a diversos processos industrials com la fabricació d'aïllants per cables elèctrics.

2. METODOLOGIA

2.1. Materials

El policlorur de vinil (PVC) va ser subministrat per Ercros S.A (Espanya) amb el nom comercial de Etinox, amb un índex de fluïdesa de 1.35 g/min i una densitat de 1.225 kg/m³. El polietilè de alta densitat (HDPE), tipus Alcludia 4810-B, produït per REPSOL és de color blanc amb un índex de fluïdesa de 1g/10min a 190°C i una densitat de 960 kg/m³. L'etilè acetat de vinil (EVA), tipus Alcludia PA 539, també produït per Repsol, té un 18 % d'acetat de vinil i un 82 % d'etilè, sent el seu índex de fluïdesa de 1.35 g/min i la seva densitat de 960 kg/m³. El polipropilè (PP) tipus Isplen® 099 K2M és produït per Repsol, també de color blanc, amb una temperatura de fusió de 165°C i un índex de fluïdesa de 55 g/10 min, sent la seva densitat de 902Kg/m³. Finalment, el neumàtic fora d'ús (GTR), amb un mida de partícula menor de 700µm ha estat subministrat per Alfredo Mesalles (Espanya) verificant-se mitjançant anàlisis amb el TGA que el seu contingut de negre de fum és d'un 35%. El GTR original va ser separat per tamizado en tres categories de partícules: <200 µm, 200–500 µm, i >500 µm, utilitzant-se per a l'estudi present el mida inferior als 200 µm.

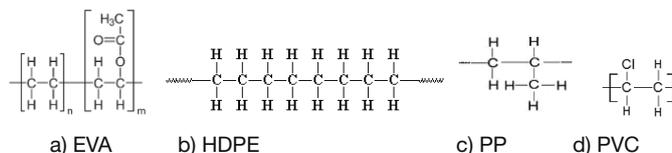


Figura 1. Estructures químiques dels polímers utilitzats.

2.2. Preparació del compost

El pols dels neumàtics reutilitzats va ser secat en un forn a 100°C durant 24h. Per al mida de partícula escogida, es prepararen sis mostres dels compostos Polímer/GTR variant la seva composició del 5%, 10%, 20% i 50% en GTR. El procés de mesclat es va realitzar amb una màquina Brabender, tipus EHT PL, a diferents temperatures i amb temps de mescla limitats (195°C i 5min per al PVC; 153°C i 4min per al HDPE; 105°C i 4min per al EVA; i 165°C 4min per al PP) per evitar la degradació dels polímers. Els laminats dels Polímer/GTR (170 x 170 x 2mm³) van ser obtinguts utilitzant una premsa de plats calents Collin Mod. P 200E, a 100kN, durant 10 min. a temperatures de 210°C (PVC), 170°C (HDPE), 120°C (EVA) i 180°C (PP). L'etapa de refrigeració es va realitzar amb un circuit tancat d'aigua corrent, la qual es va portar a terme a la mateixa premsa i a la mateixa pressió durant 5 min. Les mostres per a les proves van ser adequadament configurades d'acord amb les especificacions de la Norma ASTM-D-412-98.

2.3. Microscòpia Electrònica de Barrido (Scanning Electron Microscopy SEM)

El SEM va ser utilitzat per analitzar la superfície de fractura de les mostres rotades en els assaigs Deformació-Tracció. Mitjançant l'observació de l'entorn de les partícules de reforç, és possible analitzar els efectes d'aquest material de rellenu en la matriu. Algunes imatges de les

muestras han sido analizadas en función del compuesto y la concentración en GTR. El microscopio utilizado fue un JEOL 5610, y previamente las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro, para aumentar su conductividad.

2.4. Análisis Dinámico Eléctrico (DEA)

El análisis dieléctrico también se realizó con partículas de tamaño inferior a $200\mu\text{m}$, por ser las que mejores resultados ofrecen en todos los ensayos previos. Los parámetros y magnitudes dieléctricas fueron medidas mediante un Análisis Dinámico Eléctrico (DEA) con el equipo BDS40, que lleva incorporado un sensor de temperatura Novotherm de Novocontrol, utilizando un molde de compresión de 2cm de diámetro. Las medidas fueron tomadas en un rango de frecuencias entre $1\cdot 10^{-2}$ Hz y $3\cdot 10^6$ Hz, con una variación de la temperatura entre 30°C y 120°C , y a una velocidad de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, utilizando sensores de placas paralelas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microscopía electrónica de barrido

Algunas microfotografías SEM de la superficie de fractura de las probetas del polímero/GTR del ensayo Deformación-Tracción [21] [22] son mostradas en la figura 2. Para cada compuesto del polímero/GTR, se muestran dos fotografías para un tamaño de partícula $<200\mu\text{m}$ y dos concentraciones extremas en GTR; del 10% y 50% [23] [24] [25].

En todos los casos, las partículas de GTR no alcanzan su temperatura de degradación al realizarse la mezcla, observándose claramente estas partículas dispersas en el medio homogéneo de la matriz polimérica, la cual, si alcanza la temperatura de fusión. El resultado es una masa microgranulada y con un grado de dispersión que depende del tiempo y la temperatura de mezclado, que no facilita la cohesión entre fases.

En general, para concentraciones bajas, de un 10% en GTR (figuras a, b, c y d), las partículas de refuerzo están integradas y recubiertas por la matriz. La topología en la región amorfa de las matrices, incluyendo la interconexión entre láminas cristalinas, muestra una buena adhesión interfacial. Se intuyen pequeñas áreas limpiamente cortadas lo cual indica que las partículas han roto antes de desprenderse en el ensayo de tracción. Asimismo, se observa la formación de superestructuras con morfologías homogéneas. En el contorno de la partícula aparecen pocos huecos, y fragmentos del polímero se dispersan sobre la superficie de la partícula adhiriéndose a ella.

Por el contrario, para concentraciones elevadas, de un 50% en GTR (figuras a-bis, b-bis, c-bis y d-bis), la estructura morfológica de los materiales se ve afectada, produciéndose un aumento de las fallas y grietas en la matriz que empeora su adhesión interfacial. La adhesión varía significativamente con la adición de refuerzo (GTR), no siendo suficiente en este caso, el porcentaje del polímero para envolver las partículas de GTR, por lo que la unión es más difícil, apareciendo en el contorno de las partículas grietas y poros de considerable tamaño. Las partículas de GTR están limpias y son de fácil extracción, por lo que la fractura se produce a través de la interfase de la matriz. Por otra parte, con altas concentraciones en GTR existen mayores posibilidades de aglomeración de partículas, actuando este aglomerado como una partícula de gran tamaño.

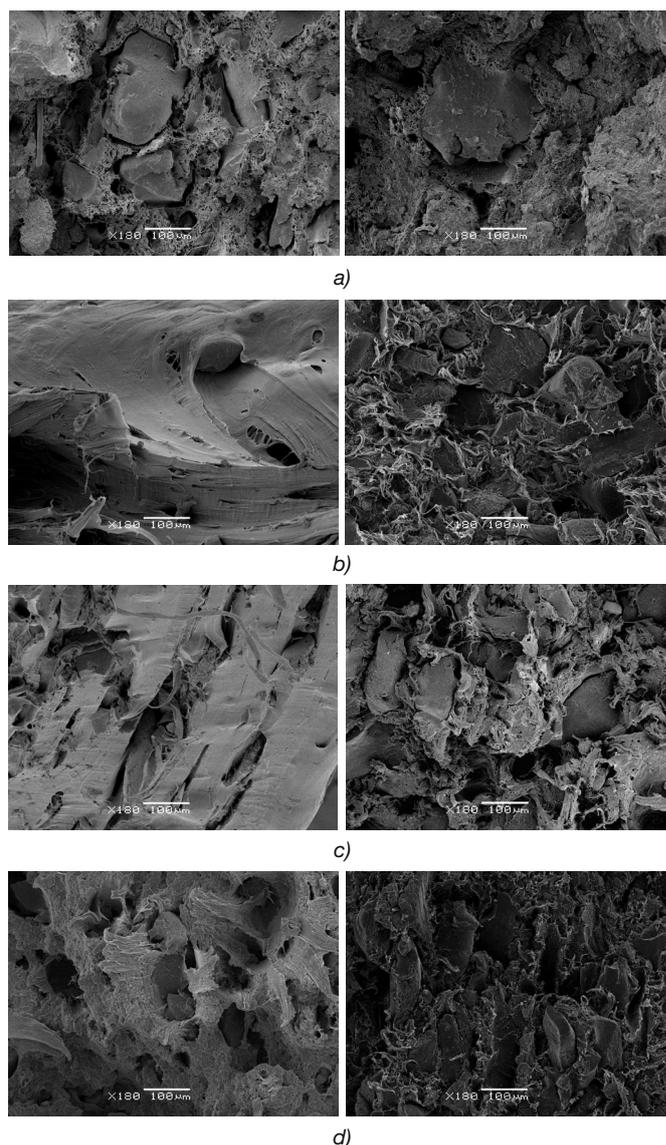


Figura 2. Micrografías SEM de los Polímeros/GTR, para algunas concentraciones de Polímero/GTR y tamaño de partículas $<200\mu\text{m}$. a) PVC/GTR-10%, a-bis) PVC/GTR-50%; b) HDPE/GTR-10%, b-bis) HDPE/GTR-50%; c) EVA/GTR-10%, c-bis) EVA/GTR-50%; d) PP/GTR-10%, d-bis) PP/GTR-50%

Para concentraciones intermedias en GTR en la matriz [17] [18], los materiales están gobernados por parámetros asociados a la existencia de regiones ordenadas y desordenadas, que dependen del grado de cristalinidad. Así, el tamaño y la distribución de las lamelas cristalinas, la estructura de cada matriz, el contenido relativo de la región interfacial de los materiales o el nivel de estereoregularidad de las matrices, son factores de los que dependerá la cristalinidad final del compuesto.

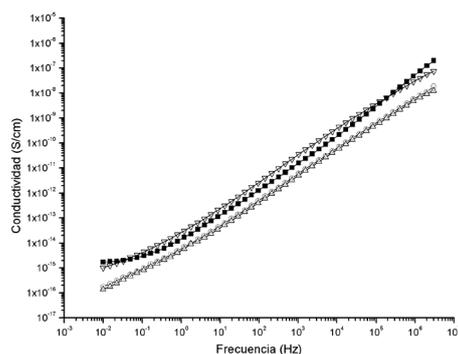
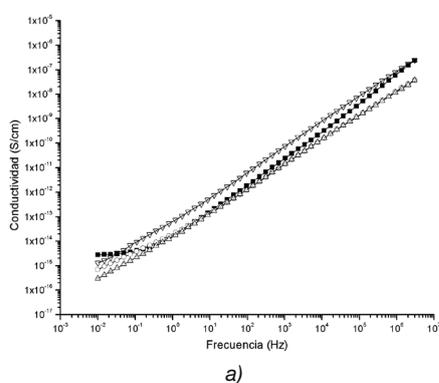
En estas concentraciones aparecen diferentes niveles de vinculación entre los componentes [26]. Así, con concentraciones de hasta el 20% en GTR todavía es aceptable la cohesión interfacial y así lo demuestran las propiedades mecánicas y calorimétricas de los compuestos, mientras que con porcentajes superiores al 40% en GTR las partículas empiezan a mostrar discontinuidades importantes en su contorno con poros y grietas de considerable tamaño que debilitan sus propiedades mecánicas.

3.2. Propiedades Eléctricas

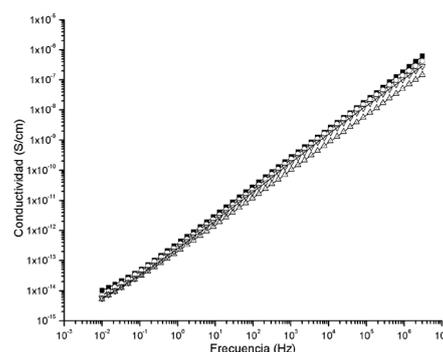
El análisis dieléctrico comparativo se ha realizado a diferentes frecuencias y temperaturas para todos los compuestos, con las partículas de GTR de tamaños inferiores a $200\mu\text{m}$ y con las cuatro concentraciones en GTR analizadas. Con la técnica de espectroscopia dieléctrica utilizada, las muestras son sometidas a una tensión alterna de frecuencia variable y a partir de la medida de la impedancia se obtienen las magnitudes dieléctricas del material. En el régimen de corriente alterna la permitividad relativa es un número complejo cuya parte real, ϵ' , es proporcional a la energía almacenada en cada ciclo, mientras que la parte imaginaria, ϵ'' , es proporcional a la energía perdida y se conoce como factor de pérdidas. A través del análisis de la permitividad real y el factor de pérdidas con la frecuencia y la temperatura se pueden determinar relajaciones del material y, por lo tanto, obtener información sobre la estructura, las transiciones con la temperatura, el efecto de la adición de partículas de refuerzo, etc., de la muestra estudiada. Para un mismo material, las relajaciones observadas se denominan γ , β , α y ρ , según el orden en que aparecen al pasar de temperaturas bajas a altas. En el régimen de frecuencias y temperaturas estudiado se da el caso que solo aparecen relajaciones β y α . Sin embargo, esta etiqueta hace referencia solamente al orden en que aparecen para un material dado; el origen y las propiedades de cada relajación β y α dependen del polímero en cuestión.

3.2.1. Conductividad

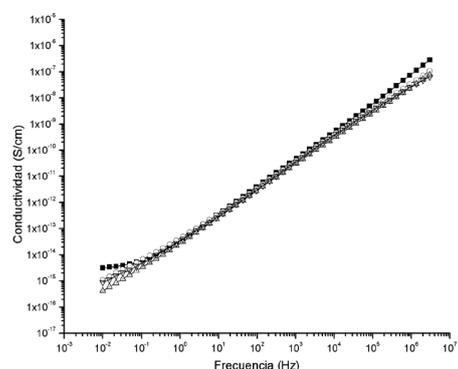
Las figuras 3.a, 3.b, 3.c y 3.d, muestran los resultados de la conductividad, en función de la frecuencia, para los diferentes compuestos, con cuatro concentraciones en GTR (5%, 10%; 20%, 50%), y a 30°C de temperatura. Las diferencias de la conductividad a bajas temperaturas, en función del tipo de material y la concentración, son inferiores a un orden de magnitud, en cambio, existe un aumento de la conductividad en función de la frecuencia en todos los casos. Así, para bajas frecuencias (0.01Hz), los dos compuestos más amorfos PVC [17] [27] [28] y EVA [29] [30] [31], muestran conductividades de alrededor de $1 \cdot 10^{-15}$ S/cm, mientras que el HDPE (semicristalino) [18] [32] y el PP (más cristalino) [31] tienen valores de conductividad de $1 \cdot 10^{-16}$ S/cm. A medida que aumenta la frecuencia ($1 \cdot 10^7$ Hz) la concentración en GTR deja de ser importante, siendo el valor de la conductividad para el PVC/GTR y EVA/GTR de alrededor $1 \cdot 10^{-7}$ S/cm, y para el HDPE/GTR y PP/GTR, de unos $1 \cdot 10^{-8}$ S/cm.



b)



c)



d)

Figura 3. Conductividad σ a 30°C , en función de la frecuencia: a) compuesto+5% GTR. b) compuesto+10% GTR, c) compuesto+20% GTR, d) compuesto+50% GTR: ■ EVA; ○ HDPE; △ PP; ▽ PVC.

Si se aumenta la temperatura hasta 120°C (figuras 4.a, 4.b, 4.c y 4.d) el comportamiento de los compuestos difiere dependiendo de su grado de cristalinidad. Así para los materiales más amorfos (PVC/GTR y EVA/GTR), aparecen en este rango de frecuencias dos zonas claramente diferenciadas: una a bajas frecuencias, hasta unos 100Hz, y otra a frecuencias superiores a los 100Hz. En la zona de bajas frecuencias la conductividad se mantiene constante y aumenta con el contenido en GTR (a 0.01 Hz), por el contrario, a partir de 100Hz la dependencia se aprecia lineal en una escala logarítmica, llegando a ser prácticamente independiente para el PVC/GTR.

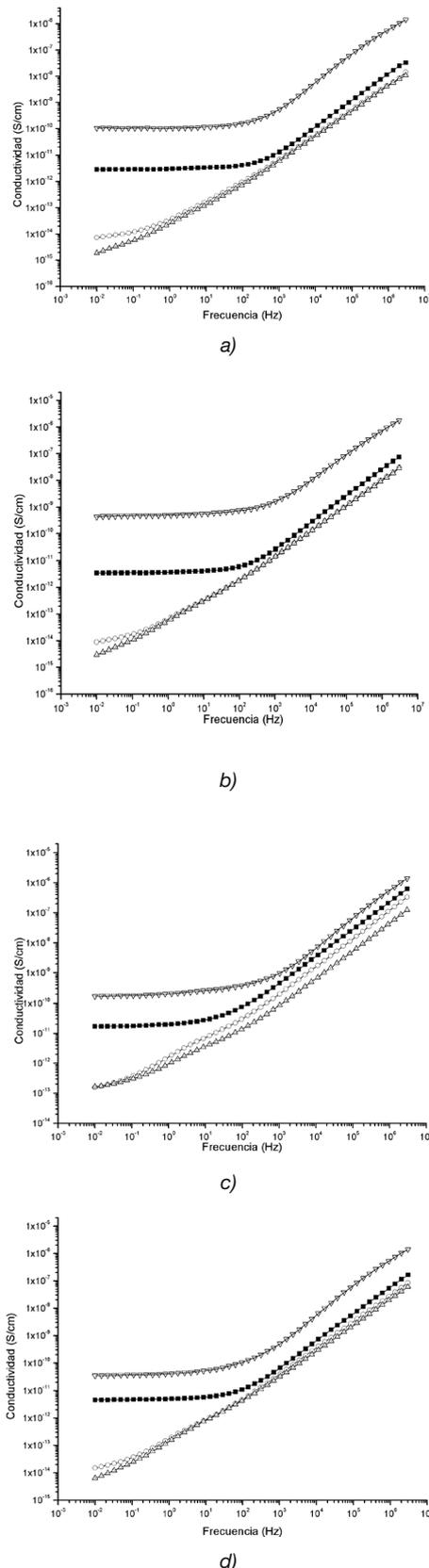


Figura 4. Conductividad σ a 120°C, en función de la frecuencia: a) compuesto+5% GTR. b) compuesto+10% GTR, c) compuesto+20% GTR, d) compuesto+50% GTR: ■ EVA; ○ HDPE; △ PP; ▽ PVC.

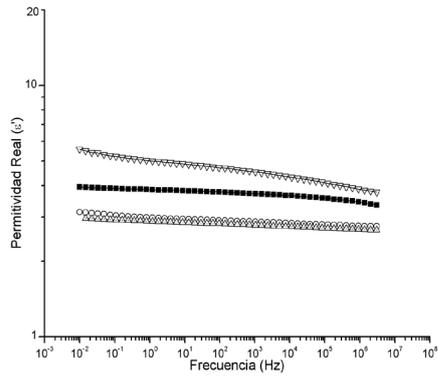
Para los materiales más cristalinos (HDPE y PP), y en este rango de frecuencias, no aparece la zona en que la conductividad es independiente de la frecuencia, aunque si se intuye a frecuencias del orden de 0.01Hz un ligero cambio de comportamiento, siendo este cambio más significativo para el HDPE/GTR que para el PP/GTR, lo que esta de acuerdo con la condición más cristalina de este último. Tal como describe León et al. [27] este comportamiento, es consecuente con una conductividad dispersiva sublineal del tipo:

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^n \quad (1)$$

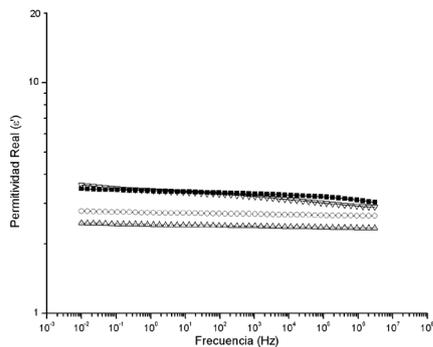
donde σ_0 es la conductividad en corriente continua (DC), $\omega = 2\pi f$ es la pulsación, f es la frecuencia, y A y n son factores que toman valores comprendidos entre 0 y 1, y que dependen de la temperatura, del material y del contenido en GTR. Esta relación se conoce como respuesta dinámica universal y es propia de materiales con un alto grado de desorden, como es el caso del PVC y del EVA, y en menor medida, del HDPE y del PP. El intervalo de frecuencias que separa ambas zonas se desliza hacia valores más altos con la temperatura, no observándose esta transición en la figura 3, ya que el área que corresponde al régimen DC no se muestra para el rango de frecuencias estudiado. A 120°C, la conductividad a bajas frecuencias ha aumentado para el PVC/GTR y el EVA/GTR y todas las concentraciones en GTR, entre tres y cuatro órdenes de magnitud en promedio (de $1 \cdot 10^{-15}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-10}$ S/cm para el PVC/GTR y de $1 \cdot 10^{-14}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-11}$ S/cm para el EVA/GTR), debido básicamente al aumento de la conductividad en continua (DC). Mientras que este aumento es de uno o dos órdenes de magnitud en promedio (de $1 \cdot 10^{-13}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-10}$ S/cm para el HDPE/GTR y de $1 \cdot 10^{-14}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-13}$ S/cm para el PP/GTR) para los materiales más cristalinos (HDPE y PP). Para altas frecuencias el aumento de la conductividad con la temperatura es mucho menor, siendo inferior a un orden de magnitud en todos los casos (de $1 \cdot 10^{-7}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-6}$ S/cm). Para el caso del PVC/GTR, la conductividad se incrementa significativamente con el negro de humo para inflexionarse en un punto en el cual tiende asintóticamente a la conductividad límite que varía según los casos. El subsiguiente decrecimiento implica que el GTR tiene un comportamiento negativo con respecto a la conductividad a altas temperaturas. En el rango de concentraciones en el cual existe una fuerte dependencia entre el negro de humo, este efecto no puede compensar el incremento de conductividad. Para concentraciones superiores al 40% en GTR, la contribución del negro de humo alcanza su límite en la mayoría de compuestos y sus efectos desfavorables sobre la conductividad llegan a prevalecer. Por el contrario, en todos los compuestos, excepto para el PVC/GTR, se aprecia que el incremento de la conductividad en DC no excede de 10^{-10} S/cm, estando lejos de los valores que adoptan los materiales semiconductores. Finalmente, la adición de GTR eleva la conductividad en DC a valores aceptables para aplicaciones antiestáticas (10^{-11} – 10^{-16} S/cm [28]).

3.2.2. Permittividad y Factor de Pérdidas

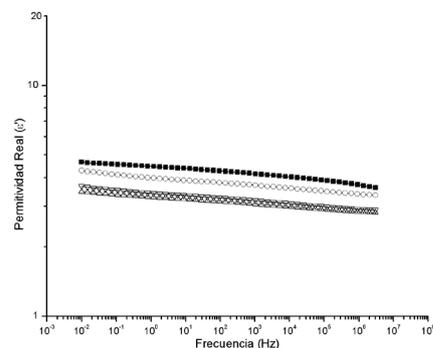
Las figuras 5.a, 5.b, 5.c, y 5.d, muestran los valores de la permitividad real (ϵ') en función de la frecuencia para los diversos compuestos con cuatro concentraciones en GTR (del 5%, 10%; 20%, 50%), y a 30°C de temperatura.



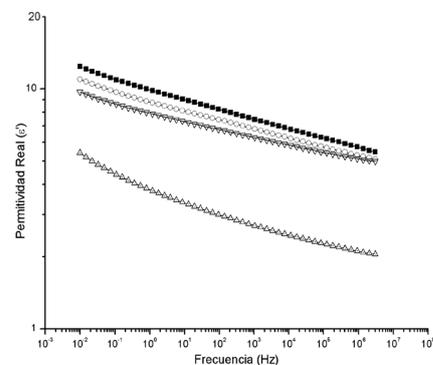
a)



b)



c)

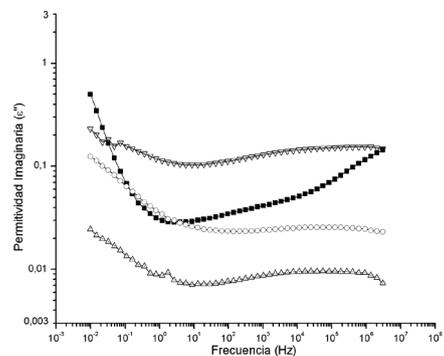


d)

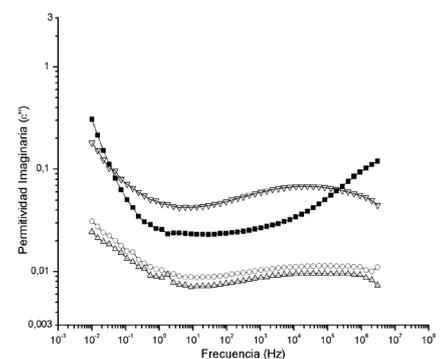
Figura 5. Permittividad dieléctrica (ϵ') a 30°C, en función de la frecuencia: a) compuesto+5% GTR. b) compuesto+10% GTR, c) compuesto+20% GTR, d) compuesto+50% GTR: ■ EVA; ○ HDPE △; PP ▽; PVC.

Para los materiales polares (PVC y EVA), la permitividad se ve influenciada por el contenido en GTR, aumentando con la concentración y siendo este incremento más notorio a bajas frecuencias y concentraciones más altas al 20% en GTR (a 0.01Hz y un 5% en GTR, la permitividad es de 3.5 tanto para el PVC/GTR [33] [34] [35] como para el EVA/GTR [36]. Para concentraciones del 50% en GTR y la misma frecuencia los valores de la permitividad son de 10 y 13 para el PVC/GTR y el EVA/GTR respectivamente). Por contra, la frecuencia influye negativamente en la permitividad, decreciendo su valor debido a la dispersión dieléctrica y disminuyendo las diferencias entre los compuestos (a una frecuencia de $1 \cdot 10^7$ Hz, y concentraciones del 5% y 50% en GTR, los valores de la permitividad son de 2.8 y 4.8 para el PVC/GTR, y de 3 y 5.5 para el EVA/GTR).

Para los materiales no polares (HDPE y PP), la permitividad real aumenta a medida que se incrementa el contenido en GTR, siendo más significativo este aumento a bajas frecuencias. Así para 0.01Hz y un 5% en GTR, la permitividad es de 2.8 y 2.4 para el HDPE/GTR [37] [38] [39] y el PP/GTR [40] respectivamente, mientras que para concentraciones del 50% en GTR y la misma frecuencia, los valores de la permitividad son de 11 y 6 para el HDPE/GTR y el PP/GTR respectivamente. En cuanto a la influencia de la frecuencia, la permitividad disminuye con aumentos de esta, debido principalmente a la dispersión dieléctrica. Como el HDPE y el PP no son materiales polares, solamente el GTR contribuye a dicho fenómeno, siendo esta tendencia menos significativa con bajas concentraciones en GTR, y llegando a ser nula para el caso de los materiales puros. Para una frecuencia de $1 \cdot 10^7$ Hz, y concentración del 5% el valor de la permitividad es de 2.1 tanto para el HDPE/GTR como para el PP/GTR, mientras que para un 50% en GTR los valores son de 5 y 3 para el HDPE/GTR y el PP/GTR respectivamente.



a)



b)

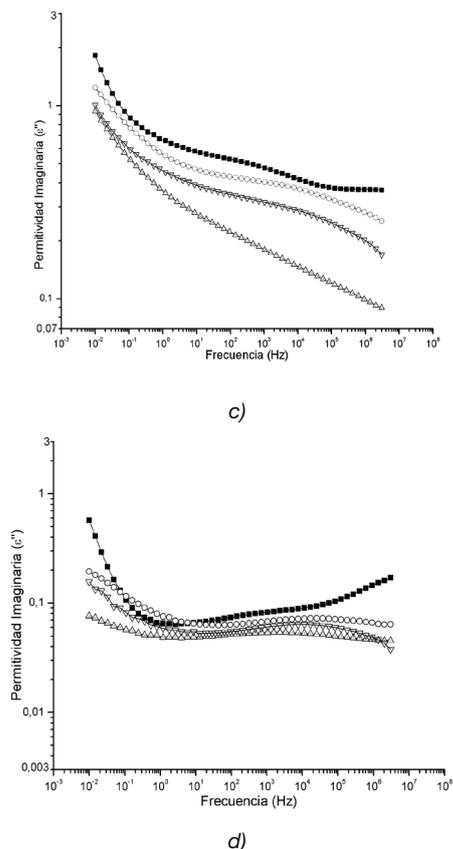


Figura 6. Pérdidas dieléctricas (ϵ'') a 30°C, en función de la frecuencia: a) compuesto+5% GTR, b) compuesto+10% GTR, c) compuesto+20% GTR, d) compuesto+50% GTR: ■ EVA ; ○ HDPE; △PP; ▽ PVC.

Las figuras 6.a, 6.b, 6.c, y 6.d, muestran los valores de la permitividad imaginaria (ϵ'') en función de la frecuencia para los diversos compuestos con cuatro concentraciones en GTR (del 5%, 10%, 20%, 50%), y a 30°C de temperatura. Para los materiales polares (PVC y EVA), el factor de pérdidas se ve influenciado por el contenido en GTR, incrementándose su valor cuando se aumenta la concentración (a 0.01Hz y un 5% en GTR, los valores de las pérdidas son de 0.15 y 0.3 para el PVC/GTR y el EVA/GTR respectivamente, mientras que para la misma frecuencia pero con un 50% en GTR los valores para el PVC/GTR y el EVA/GTR son respectivamente de 1 y 2). En todas las muestras para el compuesto PVC/GTR las pérdidas decrecen rápidamente en la región de bajas frecuencias hasta unos 10Hz, para luego aumentar y pasar por un máximo situado entre $1 \cdot 10^4$ Hz y $1 \cdot 10^5$ Hz. Este cambio de pendiente que se observa a esta frecuencia y temperatura para el factor de pérdidas se conoce como relajación β y está ligado a los movimientos locales de la cadena principal. La relajación β en el PVC ha sido previamente estudiado por Ishida et al. [34]. Para el compuesto EVA/GTR, con regímenes a altas frecuencias y concentraciones no superiores al 20% en GTR, se observa un incremento de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia, la cual, teniendo en cuenta a la temperatura y frecuencia en la que ocurre puede asociarse con la relajación α del EVA [30]. Esta relajación, puede estar relacionada con los movimientos segmentarios en la fase amorfa por encima de la temperatura de transición vítrea, la cual ocurre por debajo de los 0°C.

Para los materiales no polares (HDPE y PP), el factor de pérdidas aumenta con aumentos de la concentración en GTR, siendo estos aumentos más notorios a bajas frecuencias. Así a 0.01Hz y un 5% en GTR, el factor de pérdidas es de 0.035 y 0.028 para el HDPE/GTR y el PP/GTR respectivamente, mientras que para concentraciones del 50% en GTR y la misma frecuencia, los valores el factor de pérdidas son de 1.05 y 1 para el HDPE/GTR y el PP/GTR respectivamente. La influencia de la frecuencia es debida a la contribución de la conductancia, al depender las pérdidas dieléctricas del factor de pérdidas dividida por la fre-

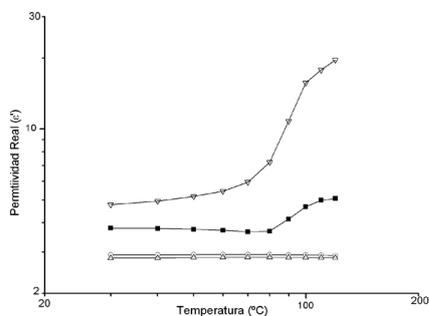
cuencia ($\epsilon'' \propto \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$), así como de los fenómenos interfa-

ciales que hacen aumentar el factor de pérdidas a bajas frecuencias. Por otra parte, para altas frecuencias el HDPE/GTR tiene una relajación en la permitividad imaginaria ϵ'' que muestra un máximo entre $1 \cdot 10^3$ Hz y $1 \cdot 10^5$ Hz. Este máximo puede ser identificado con la relajación β del HDPE, la cual esta relacionada con las ramificaciones laterales en el polietileno [32]. Como el polietileno de alta densidad no tiene muchas ramificaciones secundarias, esta relajación apenas se percibe. También para altas frecuencias y bajas concentraciones en GTR, es posible observar para el PP/GTR, aunque débilmente, un pico de relajación en la permitividad imaginaria ϵ'' . Este pico, puede ser identificado con la relajación β del PP, que tiene su origen en las regiones amorfas [40]. Como este pico está solamente relacionado con el PP, su tendencia tiende a desaparecer cuando se incrementa el contenido en GTR de los compuestos PP/GTR.

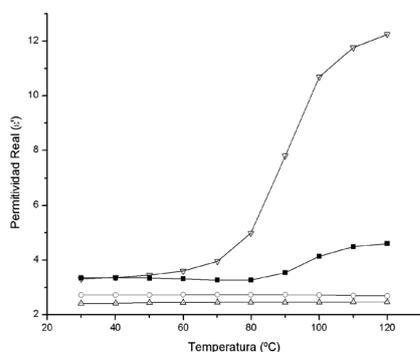
Las figuras 7.a, 7.b, 7.c, y 7.d, muestran los valores de la permitividad dieléctrica (ϵ') a 50Hz, en función de la temperatura, para los diversos compuestos con cuatro concentraciones en GTR (del 5%, 10%, 20%, 50%). En general, el aumento de la permitividad con la temperatura se debe a la contribución de dos mecanismos: el primero, un aumento de la movilidad de las macromoléculas, con una disminución de la densidad que incrementa la permitividad, y el segundo, a una diferencia de expansión térmica entre las distintas zonas del propio polímero que la reduce [36]. Sin embargo, por encima de la temperatura de la transición vítrea T_g , la primera contribución es muy superior a la segunda por lo que la permitividad global aumenta. La presencia de partículas de GTR acentúa ambos mecanismos, siendo el resultado de ambas contribuciones un aumento significativo de la permitividad. Este comportamiento, como han demostrado Saad et al. [33] y Tsangaris et al. [41] es muy similar en la mayoría de materiales compuestos cargados con refuerzos con una conductividad muy superior a la de la propia matriz.

Analizando primero los materiales polares (PVC y el EVA), se observa que para el compuesto PVC/GTR existe un aumento muy suave de la permitividad hasta los 70°C en función del contenido en GTR (para 30°C los valores de la permitividad son de 3.2 para un 5% en GTR y 7 para un 50% en GTR, elevándose estos valores hasta 3.4 y 7.2, a 70°C y las mismas condiciones). A partir de este punto, existe un cambio abrupto de la pendiente que aumenta considerablemente entre 80°C y 110°C (los valores a 110°C y concentraciones del 5% y 50% en GTR, son de 10.2 y 10.4 respectivamente), para volver, a partir de esta temperatura, a la tendencia inicial. El compuesto EVA/GTR se comporta de forma distinta, ya que su permitividad prácticamente no varía con la temperatura (en

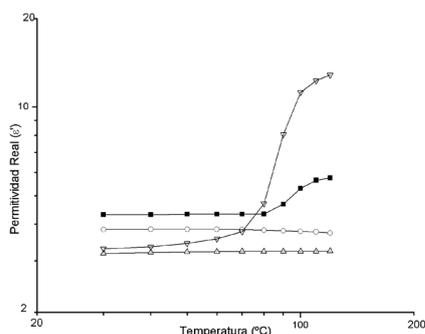
menos de una unidad en todos los casos), aunque si con la concentración en GTR (de 3.5 a 8.5 para 30°C y concentraciones en GTR del 5% y 50% respectivamente), para posteriormente, experimentar una transición entre dos regímenes estables. Esta transición se inicia a 80°C, su punto de inflexión se encuentra entre 90°C y 100°C y termina a 110°C. Cabe señalar que este rango de temperatura coincide aproximadamente con el intervalo de fusión del EVA. Para los materiales no polares (HDPE y PP), se aprecia en conjunto un aumento moderado de la permitividad dieléctrica en función de la concentración en GTR. Así, para las concentraciones extremas del 5% y 50% en GTR, los valores de la permitividad son para el HDPE/GTR de 2.5 a 7.8, y para el PP/GTR de 2.25 a 5.5 respectivamente. En general, la permitividad disminuye ligeramente con aumentos de la temperatura, mostrando una débil dependencia entre ambas.



a)



b)



c)

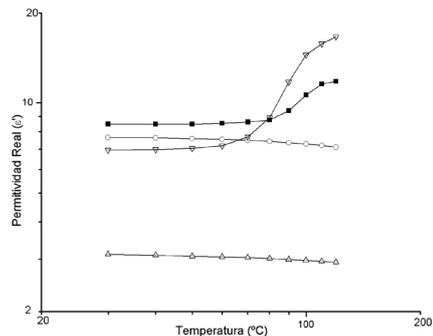


Figura 7. Permitividad dielectrica (ϵ') a 50Hz, en función de la temperatura: a) compuesto+5% GTR. b) compuesto+10% GTR, c) compuesto+20% GTR, d) compuesto+50% GTR: ■ EVA; ○ HDPE; △ PP; ▽ PVC.

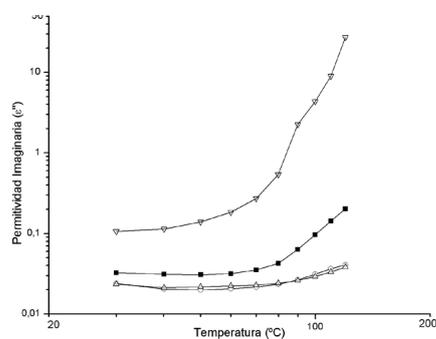
Las figuras 8.a, 8.b, 8.c, y 8.d, muestran los valores de la permitividad imaginaria (ϵ'') a 50Hz, en función de la temperatura, para los diversos compuestos con cuatro concentraciones en GTR (del 5%, 10%; 20%, 50%).

Con referencia a los materiales polares (PVC y EVA), vemos que para el PVC/GTR el factor de pérdidas aumenta a partir de 70°C (0.045 para un 5% en GTR y 0.35 para un 50% en GTR) y presenta una relajación en torno a los 90°C con valores para el factor de pérdidas de 1.5 para un 5% en GTR y 2 para un 50% en GTR, coincidiendo con el punto de inflexión de la componente real. Este fenómeno es más notorio con bajas concentraciones en GTR, como también ocurre para el caso de la relajación β del PVC. El origen de este comportamiento del compuesto PVC/GTR hay que buscarlo en que con temperaturas inferiores a la transición vítrea (en la que la fracción amorfa del polímero pasa de un estado vítreo a un estado parecido a la goma) las cadenas poliméricas se congelan y la temperatura apenas provoca un aumento de su movilidad. En cambio, cerca de zona de la transición vítrea de conformación, la reorganización de las cadenas principales se llevará a cabo a gran escala dando lugar a la relajación α , observable a diferentes temperaturas en función de la frecuencia con la que trabajemos. Las medidas calorimétricas indican que la temperatura de transición vítrea (T_g) se sitúa alrededor de los 80°C. También cabe señalar que con temperaturas por encima de la transición vítrea se aprecia un incremento de las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura, siendo estas temperaturas superiores a la de la relajación α del PVC. Se ha comprobado, que este fenómeno aumenta considerablemente con la disminución de la frecuencia, pero existen diferentes contribuciones que afectan a la respuesta dieléctrica (inyección de carga espacial, la polarización del electrodo, la conducción de impurezas absorbidas, etc.), que enmascara las relajaciones presentes en esta zona del espectro [41] [42] [43].

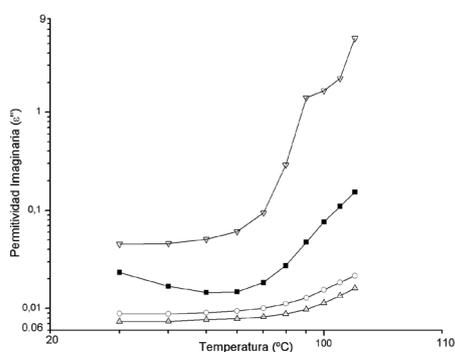
Con respecto al compuesto EVA/GTR, el comportamiento es parecido, reduciéndose el factor de pérdidas hasta un mínimo a 60°C (0.02 para un 5% en GTR y 0.3 para un 50% en GTR), para empezar posteriormente a aumentar con la temperatura hasta de valores de 0.1 y 0.7, a 120°C y concentraciones del 5% y 50% en GTR, respectivamente. Como muestra el mapa de la relajación del EVA/GTR [29] [31], el final de la relajación α se obtiene a bajas temperaturas, mientras que el efecto de los procesos conductivos

en el factor de pérdidas ϵ'' , se observan con temperaturas más elevadas.

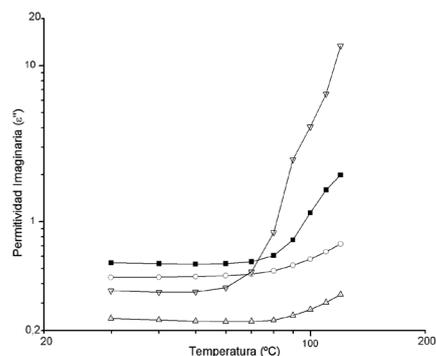
Para los materiales no polares (HDPE y PP), en conjunto existe un ligero aumento del factor de pérdidas en función de la concentración en GTR. Así, para los compuestos de HDPE/GTR, el factor de pérdidas ϵ'' muestra un aumento casi inapreciable a medida que aumenta la temperatura, siendo su valor, prácticamente constante. Para las concentraciones extremas del 5% y 50% en GTR sus valores son de 0.01 y 0.95 respectivamente. Como el GTR es más polar y conductor que el polietileno de alta densidad, la relajación dieléctrica de la matriz polimérica se ve enmascarada por las propiedades del relleno. El fenómeno de relajación interfacial en materiales heterogéneos por lo general se encuentra en frecuencias muy bajas, por lo que no son visibles en las mediciones con bajas temperaturas para el rango de frecuencias estudiado. Como son procesos térmicamente activados éstos deberían aparecer para este rango de frecuencias y temperaturas más altas.



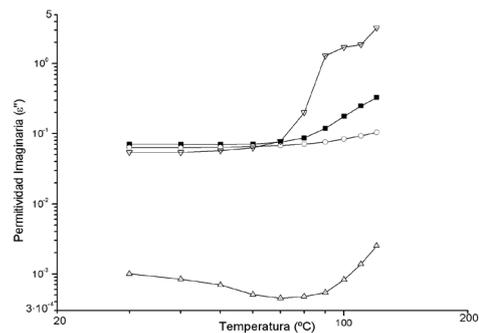
a)



b)



c)



d)

Figura 8. Pérdidas dieléctricas (ϵ'') a 50Hz, en función de la temperatura: a) compuesto+5% GTR.

b) compuesto+10% GTR, c) compuesto+20% GTR, d) compuesto+50% GTR:

■ EVA; ○ HDPE; △ PP; ▽ PVC.

Con referencia al PP/GTR, el comportamiento muestra una leve caída inicial del factor de pérdidas ϵ'' hasta una temperatura de 70°C, para remontar a partir de esta temperatura, manteniéndose prácticamente constante y de valor 0.01 para un 5% en GTR y 0.2 para un 50% en GTR, durante el resto del espectro analizado. De acuerdo con el mapa de relajación del PP puro, la región a baja temperatura muestra el final de la relajación β , sin embargo, la relajación α , que se relaciona con la zona cristalina, no puede ser apreciada. El aumento observado en la región de altas temperaturas es debido a la relajación de la conducción.

4. CONCLUSIONES

El análisis de las micrografías muestra diferencias relativas en los resultados dependiendo del contenido en GTR. En este artículo, con un único tamaño de partícula inferior a las 200 μm , se ha comprobado que el relleno influye en la microestructura del compuesto causando un aumento de las fallas en la matriz, lo que empeora la adhesión interfacial y conduce a la formación de aglomerados que causan grietas y poros de tamaño considerable en su superficie. En cuanto a las pruebas dieléctricas, la incorporación del GTR produce en todos los compuestos un aumento de la conductividad, de la permitividad y del factor de pérdidas dieléctricas. Como ocurre con otros materiales similares, la conductividad muestra un comportamiento sublineal dispersivo en todos los compuestos. Asimismo, el aumento en la conductividad es mayor para bajas frecuencias y altas temperaturas, sin importar el contenido en GTR, mientras que para altas frecuencias, ni el tipo de material, ni el porcentaje de relleno, ni el aumento de la temperatura, apenas surten efecto.

Para el compuesto PVC/GTR, con valores de temperatura superiores a la transición vítrea T_g (80°C a 50 Hz) se produce un aumento significativo, no sólo de la permitividad, sino también del factor de pérdidas dieléctricas. Estas pérdidas, son consideradas como la combinación de las pérdidas debido a los procesos de relajación de tipo Maxwell-Wagner-Sillar, así como del aumento de la conductividad de los compuestos. A altas frecuencias, las pérdidas debido a la polarización interfacial son in-

significantes y el comportamiento dieléctrico de los compuestos se rige por las pérdidas de la matriz polimérica. La presencia de una relajación β a bajas temperaturas y altas frecuencias ha sido detectada, como asimismo, una relajación α con temperaturas más elevadas a la T_g . El análisis del comportamiento de la relajación α con la temperatura podría señalar que la incorporación del GTR en el PVC reduce significativamente la cooperatividad de las cadenas principales por debajo de 100°C. Ambos parámetros son significativamente influenciados por el contenido en GTR, sobretodo a partir del 20%.

En cambio para el compuesto EVA/GTR, el diferente comportamiento exhibido por el pico de la relajación β en función de que la temperatura sea inferior o superior a los 100°C, ha dado lugar a un análisis separado, cuyo comportamiento se explica por medio de la fusión de su fase cristalina.

Para los compuestos no polares como el HDPE/GTR y el PP/GTR, la permitividad tiende a disminuir con la frecuencia, siendo esta disminución más pronunciada con altas concentraciones en GTR, y prácticamente inapreciables a bajas concentraciones. En concreto, para el compuesto HDPE/GTR, el factor de pérdidas refleja un incremento inicial debido a los procesos de conducción y una relajación β posterior en todas las muestras. Asimismo, el análisis de la temperatura muestra que su permitividad real disminuye ligeramente al aumentar ésta, mientras que el factor de pérdidas dieléctricas aumenta con la temperatura y el contenido en GTR. Para el compuesto PP/GTR, en el análisis en función de la frecuencia a temperatura constante, el factor de pérdidas refleja un incremento inicial debido a los procesos de conducción y una relajación β posterior en todas las muestras.

Finalmente, todos los compuestos presentan una reducción en sus características de aislamiento al aumentar su contenido en GTR, mejorándose, por contra, sus propiedades antiestáticas, especialmente con concentraciones superiores al 20% en GTR.

De los resultados alcanzados a través del análisis de estos compuestos, obtenidos exclusivamente a partir de polímeros reciclados y sin ningún tipo de pre-tratamiento previo con ácidos (que han demostrado ser ineficaces y costosos), se demuestra que el límite de concentración en GTR, con tamaños de partículas inferiores a las 200 μm , admitido por los compuestos manteniendo sus propiedades dieléctricas y de estructura dentro de unos valores aceptables, es de un 10-15% en GTR. Otros métodos deberían ser analizados como la desvulcanización previa del GTR, para verificar si estos porcentajes podrían aumentarse hasta un 20-25% en GTR, lo que ampliaría enormemente su utilización en muchos procesos industriales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología la financiación recibida para desarrollar los proyectos MAT 2007-64569, MAT2008-06 284-C03-02 y 2009-SGR-1512. Así como el soporte en la realización de las pruebas dieléctricas al Departamento de Física Nuclear de la Universidad Politécnica de Catalunya, Sección de Terrassa, con especial mención a los profesores M. Mudarra y J Belana.

BIBLIOGRAFÍA

1. European Tyre Recycling Association (ETRA). Available at: www.etra-eu.org.
2. Used Tyre Working Group (UTWG). Tyre Recycling; Department of Trade and Industry: London, UK. Available at: www.tyredisposal.co.uk, November. (2006)
3. Liu, H.S., Richard, C.P., Mead, J.L., Stacer, R.G.: Development of Novel Applications for Using Recycled Rubber in Thermoplastics; Technical Research Program, Chelsea Center for Recycling and Economic Development, University of Massachusetts: Lowell. (2000)
4. Figovslq, O., Beilin, D., Blank, N., Potapo, J., Chernyshe, V.: Development of polymer concrete with polybutadiene matrix. *Cem Concr Compôs.* 18, 437-444 (1996)
5. Hernandez-Olivares, F., Barluenga, G., Bollatib, M., Witoszek, B.: Static and dynamic behaviour of recycled tyre rubber-filled concrete. *Cem Concr Compôs.* 32, 1587-96 (2002)
6. Goncharuk, G.P., Knunyants, M.I., Kryuchkov, A.N., Obolonkova, E.S.: Effect of the specific surface area and the shape of rubber crumb on the mechanical properties of rubber-filled plastics. *J Polym Sci Part B: Polym Chem.* 40, 166-169 (1998)
7. Dierkes, W.K.: Rubber recycling. S.G. Pandalai, Editor, Recent research developments in macromolecules vol. 7, Research Signpost, Trivandrum, 265-292 (2003)
8. Radeshkumar, C., Karger-Kocsis, J.: Thermoplastic dynamic vulcanisates containing LDPE, rubber, and thermochemically reclaimed ground tyre rubber. *Plast Rubber Compos.* 31, 99-105 (2002)
9. Yehia, A., Mull, M.A., Ismail, M.N., Hefny, Y.A., Abdel-Bary, E.M.: Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates. *J Appl Polym Sci.* 93, 30-36 (2004)
10. Colom, X., Andreu-Mateu, F., Cañavate, F.J., Mujal, R., Carrillo, F.: Study of the influence of IPPD on thermo-oxidation process of elastomeric hose. *J Appl Polym Sci.* 5, 2011-2018 (2009)
11. Cepeda-Jimenez, C.M., Pastor-Blas, M.M., Ferrándiz-Gómez, T.P., Martín-Martínez, J.M.: Surface Characterization of vulcanized Rubber treated with sulphuric acid and its adhesion to polyurethane adhesive. *J Adhesion.* 73, 135-160 (2000)
12. Cepeda-Jimenez, C.M., Pastor Blas, M.M., Ferrandiz-Gomez, T.P., Martín-Martínez, J.M.: In Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, Mittal, K. L., Ed.; VSP International Science Publishers: Zeist, Vol. 2. (2000)
13. Manchon-Vizueté, E., Macías-García, A., Nadal-Gisbert, A., Fernández-González, C., Gómez-Serrano, V.: Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes. *Micropor Mesopor Mater.* 67, 35-41 (2004)
14. Datta, S.K., Chaki, T.K., Khastgir, D.: Effect of electron beam radiation on mechanical and electrical properties of poly (ethylene-co-vinyl acetate). *Angewandte Makromolekulare Chemie* 238, 1, 105-117. (1996)
15. Quan-Quan, Y., Ji-Zhao, L.: Electrical Properties and Morphology of Carbon Black-Filled HDPE/EVA Composites. *J Appl Polym Sci.* 117, 1998-2002. (2010)

16. Romero-Sanchez, D., Pastor-Blas, M.M., Martin-Martinez, J.M.: Adhesion improvement of SBR rubber by treatment with trichloroisocyanuric acid solutions in different esters. *Int J Adhes Adhes.* 21, 325-337. (2001)
17. Orrit, J., Mujal, R., Nogues, F., Colom, X.: Affinity. Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground rubber tire (GTR), *Journal of Applied Chemistry and Theory.* 66 (541), 278-286 (2009)
18. Mujal, R., Orrit, J., Marin, M., Rahhali, A., Colom, X.: Dielectric and mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) reinforced with used tires (GTR), *Afinidad: revista de química teórica y aplicada*, 67, 7-13 (2010)
19. Rao, S., Gdoutos, E., Isaac, M.D.: Mechanical Properties and Failure Behavior of Cord/Rubber Composites, *Applied Composite Materials.* 11 (6), 353-375 (2004)
20. Moini Jazani, O., Arefazar, A., Saeb M. R., Ghaemi, A.: Evaluation of Mechanical Properties of Polypropylene/Polycarbonate/SEBS Ternary Polymer Blends Using Taguchi Experimental Analysis, *Journal of Applied Polymer Science.* 116 (4), 2312-2319 (2010)
21. Colom, X., Cañavate, J., Carrillo, F., Velasco, J. I., Pages, P., Mujal R., Nogues, F.: Structural and Mechanical Studies on Modified Reused Tyres Composites, *Eur Polym J.* 42, 2369-2378 (2006)
22. Orrit, J., Mujal, R., Rahhali, A., Marin, M., Colom, X.J., Belana, J., Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground tire rubber, *Journal of composite materials.* doi:10.1177/0021998310380289 (2010)
23. Nurazreena, Hussain, L. B., Ismail, H., Mariatti, M., Metal Filled High Density Polyethylene Composites – Electrical and Tensile Properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials.* 19 (4) 413-425 (2006)
24. Ganesh, B., Unnikrishnan, G.J., Cure characteristics, morphology, mechanical properties, and aging characteristics of silicone rubber/ethylene vinyl acetate blends. *Appl Polym Sci.* 99, 3, 1069-1082 (2006)
25. Tang, L.W., TAM, K.C., Yue, C.Y., Hu, X., Lam, Y.C., Li, L.: Rheological and mechanical properties of compatibilized polystyrene/ethylene vinyl acetate blends. *J Appl Polym Sci.* 94, 5, 2071-2082 (2004)
26. Shih-Kai, C., Po-Tsun, C., Cheng-Chien, W., Chuh-Yung, C.: Mechanical properties of ethylene-vinyl acetate/ polystyrene blends studied by in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science.* *J Appl Polym Sci.* 88, 3, 699-705 (2003)
27. León, C., Lucía, M.L., Santamaría, J.: Correlated ion hopping in single-crystal yttria-stabilized zirconia. *Phy Rev B,* 55, 2, 882-887 (1997)
28. Blythe A.R.; *Electrical properties of polymers;* Cambridge University Press, Oxford (1979).
29. Nofal, O.M., Zihlif, A.M.: Dielectric and AC Conductivity of Rockwool Fibers-Polystyrene Composites. *J Reinforc Plast Compos,* 29, 17, 2636-2646 (2010)
30. Ayish, I.O., Zihlif, A.M.: Electrical properties of conductive network in carbon fibers/polymer composites. *J Reinforc Plast Compos.* 29, 21, 3237-3243 (2010)
31. El-Nashar, D.E., Eid, M.A.M., Abou Aiad, T.H., Abd-El-Messieh, S.L.: Electrical and Mechanical Investigations on Polyvinyl Chloride Filled with HAF Black. *J Reinforc Plast Compos,* 28, 14, 1763-1773 (2009)
32. Yuan, Q., Bateman S.A., Wu, D.: Mechanical and Conductive Properties of Carbon Black-filled High-density Polyethylene, Low-density Polyethylene, and Linear Low-density Polyethylene. *Journal of Thermoplastic Composite Materials.* 23 (4) 459-471 (2010)
33. Saad, A.L.G., Aziz, H.A., Dimitry, O.I.H.: Studies of Electrical and Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride) Mixed with Electrically Conductive Additives. *Journal of Applied Polymer Science.* 91, 1590-1598 (2004)
34. Ishida, Y., Studies on dielectric behavior of polyoxymethylene. *Kolloid-Zeitschrift.* 171: 149-150. (1960)
35. McCrum, N.G., Read, B.E., Williams, G., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids.* Dover Publications, INC., New York (1991)
36. Šics, I., Ezquerra, T.A., Baltá Calleja, F.J., Tupureina, V., Kalninš, M., Revisiting the Dielectric Relaxation of Ethylene-Vinylacetate Copolymers: Influence of Microstructure. *J Macromol Sci Part B,* 39, 5, 761-774 (2000)
37. Naskar, A.K., Khastgir, D., Bhowmick A.K., De, S.K.: Effect of Chlorination of Ground Rubber Tire on its Compatibility with Poly(vinyl chloride): Dielectric Studies. *Journal of Applied Polymer Science.* 84(5), 993-1000 (2002)
38. Vaisman, L., González, M.F., Marom, G.: Transcrystallinity in Brominated UHMWPE Fiber Reinforced HDPE Composites: Morphology and Dielectric Properties. *Polymer.* 44, 1229-1235 (2003)
39. Lewis, T. J., Polyethylene under electrical stress. *IEEE Trns. Dielectr. Electr. Insul.* 9(5), 717 (2002)
40. Umemura, T., Suzuki, T., Kashiwazaki, T., Impurity Effect Of The Dielectric Properties Of Isotactic Polypropylene, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* 17, 4, (1982)
41. Tsangaris, G.M., Koulombi, N., Kyvelidis, S.: Interfacial relaxation phenomena in particulate composites of epoxy resin with copper or iron particles. *Material Chemical Physics.* 44, 245-250 (1996)
42. Bakr, A.A., North, A.M., Kossmehl, G., Charge carrier hopping in poly(arylene vinylenes) *European Polymer journal,* 13 (10) 799 (1977)
43. Tsangaris, G.M., Psarras, G.C., Koulombi, N., Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems. *Journal of Material Science.* 33, 2027-2037 (1998)

Evaluación de la biosorción de cobre con cáscara de almendra

M. Calero*; F. Hernáinz; G. Blázquez; E. Dionisio; M.A. Martín-Lara

* Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada
18071 Granada. España

Evaluation of copper biosorption almond shells

Avaluació de la biosorció de coure amb closca d'ametlla

Recibido: 26 de mayo de 2011; revisado: 19 de julio de 2011; aceptado: 12 de septiembre de 2011

RESUMEN

En este trabajo se analiza el potencial de la cáscara de almendra para su utilización como biosorbente de cobre presente en disoluciones acuosas. En primer lugar, se realizó una caracterización físico-química del biosorbente. Así, se ha determinado que los poros que posee la cáscara de almendra son mesoporos, con un ancho de poro medio de 54,5 Å y que la cantidad total de grupos activos es de 0,592 mmol/g, siendo el grupo carboxílico el mayoritario. A continuación, se analizó la influencia de las principales variables que intervienen en el proceso de biosorción. Se ha encontrado que el pH es uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de cobre con cáscara de almendra, obteniéndose la máxima eficiencia del proceso a pH=5. El estudio cinético reveló que, en general, el proceso es rápido, aunque puede dividirse en dos etapas, una primera más rápida (primeros 20 minutos) y otra segunda etapa donde el proceso transcurre de forma más lenta. Se ha encontrado que el modelo de pseudo-segundo orden reproduce de forma adecuada el proceso. Por otra parte, el estudio del equilibrio mostró que a medida que aumenta la concentración inicial de cobre, se eleva la capacidad de biosorción del sólido hasta alcanzar un valor prácticamente constante para concentraciones superiores a 100 mg/L. El modelo de Langmuir es el que mejor reproduce los resultados experimentales, obteniéndose una capacidad máxima de biosorción de cobre de 9,44 mg/g.

Palabras clave: Biosorción, metales pesados, residuos agrícolas, cáscara de almendra

SUMMARY

This work examines the potential of almond shell for its use as biosorbent of copper present in aqueous solutions. First, a physical-chemical characterization of the solid was performed. It has been determined that the almond shell pores are mesopores, with an average pore width of 54.5 Å and the total number of active groups is 0.592 mmol/g being carboxylic group the main active group present in almond shell. Next, the influence of the main variables involved on biosorption process was analysing. It was found that pH is one of the most important parameters that control the removal of copper from aqueous media using almond shells. Maximum removal of copper was reached

at pH=5. The kinetic study revealed that, in general, the process is fast but it can be divided into two stages, an initial rapid (first 20 minutes) and a second stage where the process is much slower. The pseudo-second order model adequately reproduces the process. Moreover, the study of equilibrium showed that as initial concentration of copper increases, biosorption capacity of the solid also increases until it reaches a practically constant value for concentrations above 100 mg/L. The Langmuir isotherm is the model that best reproduced experimental results, found a maximum biosorption capacity of copper of 9.44 mg/g.

Keywords: Biosorption, heavy metals, agricultural waste, almond shell

RESUM

En aquest treball s'analitza el potencial de la closca d'ametlla per a la seva utilització com biosorbent de coure present en dissolucions aquoses. En primer lloc, es va realitzar una caracterització físico-química del biosorbent. Així, s'ha determinat que els porus que posseeix la closca d'ametlla són mesoporos, amb un ample de porus mitjà de 54,5 Å i que la quantitat total de grups actius és de 0,592 mmol / g, sent el grup carboxílic el majoritari. A continuació, es va analitzar la influència de les principals variables que intervenen en el procés de biosorció. S'ha trobat que el pH és un dels paràmetres més importants que controlen l'eliminació de coure amb closca d'ametlla, obtenint-se la màxima eficiència del procés a pH = 5. L'estudi cinètic va revelar que, en general, el procés és ràpid encara que es pot dividir en dues etapes, una primera més ràpida (primers 20 minuts) i una altra segona etapa on el procés transcorre de forma més lenta. S'ha trobat que el model de pseudo-segona ordre reproduceix de forma adequada el procés. D'altra banda, l'estudi de l'equilibri va mostrar que a mesura que augmenta la concentració inicial de coure, s'eleva la capacitat de biosorció del sòlid fins arribar a un valor pràcticament constant per a concentracions superiors a 100 mg / L. El model de Langmuir és el que millor reproduceix els resultats experimentals, obtenint-se una capacitat màxima de biosorció de coure de 9,44 mg/g.

Paraules clau: biosorció, metalls pesants, residus agrícoles, closca d'ametlla

*Autor para la correspondencia: mcaleroh@ugr.es

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la contaminación ambiental se ha incrementado debido al gran desarrollo de determinados sectores como el metalúrgico, minero, textil, electroquímico, etc. Las aguas residuales provenientes de la industria y la minería han sido profundamente estudiadas debido a los problemas ambientales que ocasiona su vertido al Medio Ambiente por la presencia de metales tóxicos en ellas. Uno de los metales más abundantes es el cobre, el cual está ampliamente distribuido en todos los continentes y forma parte de la mayoría de los organismos vivos. Debido a sus propiedades eléctricas, más del 75 % del cobre que se produce se utiliza en la industria eléctrica. Además el cobre se usa en la fabricación de conducciones para el agua, componentes de vehículos, principalmente los radiadores, frenos y cojinetes, en construcción y ornamentación y en la producción de aleaciones de cobre. El sulfato de cobre es el compuesto de cobre de mayor importancia industrial y se emplea como abono y pesticida en agricultura, alquicida en la depuración del agua y como conservante de la madera.

Por otra parte, el cobre es un metal esencial para los seres vivos, sin embargo, unos niveles altos de este elemento en el organismo pueden ser perjudiciales para la salud. Así, su ingestión o inhalación puede provocar diferentes alteraciones como náuseas, vómitos, diarrea, sudoración, hemólisis intravascular y posible fallo renal o enfermedad de Wilson e irritación de las vías respiratorias. El contacto con sales de cobre puede producir dermatitis y conjuntivitis.

Tradicionalmente, las aguas contaminadas con cobre han sido tratadas con procesos físicos y químicos que resultan costosos para eliminar dicho metal. Actualmente se han desarrollado otros procesos, como la biosorción que resulta ser una alternativa económica para este tipo de tratamientos.

El término biosorción se refiere a la captación de compuestos por medio de una biomasa muerta, a través de mecanismos físicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico, involucrando una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (disolvente) que contiene las especies que van a ser biosorbidas (adsorbato). El proceso de biosorción viene afectado por diversas variables entre las que se encuentran el pH, la concentración de biosorbente, la concentración inicial de metal, el tamaño de partícula, etc., cuya optimización resulta de especial importancia.

Por otra parte, en los últimos años se han estudiado una gran cantidad de materiales de bajo costo y con potencial de ser utilizados en la biosorción de metales pesados; estos incluyen residuos de origen muy diverso, principalmente agrícolas y forestales. En este trabajo se utiliza la cáscara de almendra, un residuo agrícola, como material biosorbente para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cobre.

La producción media anual de almendras en el mundo es aproximadamente 1,7 millones de toneladas ⁽¹⁾ y su producción tiene lugar principalmente en EE.UU., España, Siria, Italia, Irán y Marruecos. España es el segundo productor mundial de almendra (tras Estados Unidos) con una producción media de 75000 toneladas de grano y una superficie cultivada de 560000 hectáreas. La producción en España se concentra en las Comunidades del litoral mediterráneo: Cataluña, Valencia, Baleares, Andalucía y Aragón.

Entre los residuos procedentes del cultivo de la almendra se encuentra mayoritariamente su cáscara, que está formada por celulosa y hemi-celulosa, entre otros elementos, y que no ha desarrollado un uso industrial importante ⁽²⁾. No obstante, como

la cáscara de almendra posee un alto poder calorífico tradicionalmente ha sido usada en hornos de panadería, en la industria cerámica y para las calefacciones de explotaciones ganaderas. Asimismo, con la creciente preocupación por disminuir la utilización de combustibles fósiles, la cáscara de almendra y otros residuos agrícolas, están tomando un mayor protagonismo como elementos energéticos en el uso de instalaciones de biomasa, ya sean de carácter industrial o doméstico.

En este trabajo se propone un uso alternativo de la cáscara de almendra, su utilización como posible biosorbente de cobre. Esto conllevaría un beneficio económico y medioambiental, ya que favorece aún más el aprovechamiento de este residuo.

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

2.1. Sólidos sorbentes

- Cáscara de Almendra: ha sido suministrada por la Empresa Carsan Biocombustibles, S. L., situada en Padúl, Granada. La cáscara de almendra, con un contenido en humedad inferior al 10%, se ha molido en un molino de martillos (IKA MF-10) y se ha clasificado por tamaños utilizando una tamizadora de alta vibración dotada de un juego de tamices de los tamaños deseados, seleccionándose para los experimentos a realizar las fracciones con diámetro de partícula inferiores a 1 mm.

2.2. Reactivos

- Sal de cobre: para la preparación de las disoluciones de cobre se ha utilizado sulfato de cobre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para análisis (PA), suministrado por Panreac.
- Modificadores de pH: para el ajuste de pH se han empleado disoluciones 0,1 N de hidróxido sódico y de ácido clorhídrico.

2.3. Método experimental y condiciones

- Análisis elemental: se han determinado los contenidos de C, H, N, S de la cáscara de almendra, usando un analizador elemental EA 1108 CHNS (Fison's Instruments). El contenido de O se obtiene indirectamente por diferencia.
- Titulaciones potenciométricas: las titulaciones potenciométricas se han realizado con un valorador automático, marca Metrohm, modelo Titrimo Basic 794. El procedimiento es el siguiente: 2 g de residuo seco se han introducido en el reactor (150 mL) con 50 mL de agua desionizada y libre de CO_2 (mediante burbujeo con nitrógeno durante media hora antes de empezar el experimento y utilizando el agua previamente hervida). Se ha titulado la suspensión con una disolución de NaOH 0,1 N a una temperatura constante de 25°C, mediante el uso de un reactor encamisado, y a una velocidad de agitación de 300 r.p.m. El tiempo de espera entre cada adición de titulante ha sido de 2 min y el volumen de titulante añadido ha sido de 75 mL. La mezcla se ha mantenido bajo una corriente de nitrógeno para evitar la disolución del dióxido de carbono en la solución y se ha registrado el pH usando un electrodo de cristal. Se ha repetido el proceso para la titulación ácida con HCl 0,1 N.
- Análisis de IR: se han realizado utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), marca PerkinElmer, modelo Spectrum 65
- Área superficial y distribución de tamaño de poro: se han obtenido usando un posorímetro de mercurio Quantachrome, modelo Poremaster 60, que utiliza un ángulo de contacto de 140 ° y una tensión superficial de 480 dyn/cm para calcular la distribución de

tamaños de poro a partir de las curvas de intrusión-extrusión de mercurio.

- **Experimentos de biosorción:** se han realizado en un reactor de vidrio encamisado de 200 mL de capacidad en el que se han introducido 50 mL de disolución de cobre de concentración conocida y una cantidad determinada de biosorbente. Mediante la acción de un agitador magnético girando a 700 r.p.m. se favorece el contacto entre el sólido sorbente y el catión durante el tiempo necesario para que finalice la operación. La temperatura se ha mantenido constante mediante un baño termostatzado y la medida de pH se ha realizado con un electrodo de pH introducido en el reactor y conectado a un pH-metro. Una vez transcurrido el tiempo de operación, se ha extraído del reactor la fase líquida, se ha centrifugado durante 10 min y se ha filtrado, mediante vacío, la disolución sobrenadante. A continuación se ha determinado la concentración de metal residual en la fase líquida mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro modelo 3100 de Perkin-Elmer. Todos los ensayos se han realizado por duplicado, tomándose los valores medios de las dos observaciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis elemental y características superficiales del biosorbente

La Tabla 1 muestra los resultados del análisis elemental y las características superficiales de la cáscara de almendra. Se observa que el sólido está constituido principalmente de carbono y oxígeno y en menor proporción hidrógeno y nitrógeno. Además, destaca la ausencia prácticamente de azufre. En cuanto a las características superficiales, los resultados muestran que los poros que posee la cáscara de almendra son mesoporos, con un ancho de poro medio de 54,5 Å. Por otra parte, el volumen total de poros obtenido es de 0,918 cm³/g.

3.2. Titulaciones potenciométricas

La aplicación de técnicas de titulación potenciométrica es una importante herramienta para la caracterización de materiales heterogéneos involucrados en procesos de biosorción⁽³⁾. La titulación potenciométrica se ha usado como método físico-químico para estudiar las propiedades ácido-base de la cáscara de almendra con objeto de cuantificar los grupos funcionales presentes e involucrados en la biosorción, determinando el valor del pK y la concentración de cada grupo activo considerando sus reacciones de equilibrio ácido-base^(4,5).

Tabla 1. Análisis elemental y propiedades superficiales de la cáscara de almendra.

Propiedades superficiales			Análisis elemental				
Área superficial BET, m ² /g	Volumen de poro, cm ³ /g	Diámetro de poro, Å	% C	% H	% N	% S	% O
0,406	0,918	54,5	44,77	7,10	0,43	0,05	47,65

Para ello, los datos experimentales (pH en función del volumen de titulante añadido) deben expresarse como concentración neta de carga (Q, mol/g, carga negativa menos carga positiva) en función del pH. La cantidad de carga neta puede calcularse mediante la siguiente ecuación que se obtiene del balance de carga al sistema (condición de electroneutralidad),

$$Q = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([H^+] - [OH^-]) \cdot V_T}{m} \quad (1)$$

donde V_T es el volumen total de la disolución en cada instante (L), V_a y V_b el volumen de ácido y base añadidos (L), respectivamente, C_a y C_b las concentraciones de ácido y base (M), respectivamente y m la masa de biosorbente (g). En la Figura 1 se representa Q frente al pH para la cáscara de almendra, obteniéndose un punto de carga cero (Q=0) de 6,06. El modelo propuesto en este trabajo representa la titulación a través de la descripción de posibles reacciones (ácido-base) entre los iones en disolución y la superficie sólida combinando los balances de materia de los grupos activos supuestos y las constantes de equilibrio de las reacciones ácido-base hipotetizadas para dichos grupos activos. Con el objetivo de justificar los valores de concentración de carga (Q, mol/g) obtenidos (negativos y positivos), se considerarán dos tipos de grupos, grupos ácidos monopróticos (A_jH) que en su reacción de disociación formarían especies cargadas negativamente (A_j⁻) y grupos básicos (B_j) que en su reacción con un protón formarían especies cargadas positivamente (B_jH⁺),

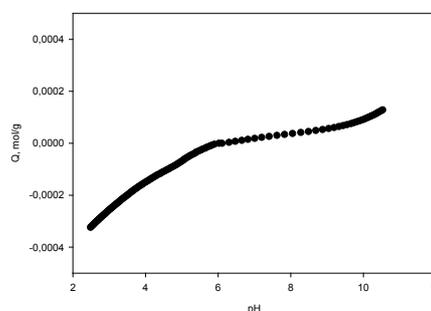


Figura 1. Representación de la concentración de carga neta, Q, frente al pH para la cáscara de almendra.

Para los grupos ácidos se puede expresar la reacción de disociación y su constante de acidez relacionada (K_{A_j}) como sigue⁽⁶⁾,



donde A_j representa un grupo superficial ácido genérico. Y para los grupos básicos,



donde B_j representa el grupo superficial básico genérico. Por otro lado, en los experimentos de titulación se debe satisfacer la condición de electroneutralidad, es decir

$$\sum_{j=1}^m [B_j H^+] + [Na^+]_{añadida} + [H^+] = \sum_{j=1}^n [A_j^{-}] + [Cl^-] + [OH^-] \quad (4)$$

donde los términos sumatorios representan la suma de las concentraciones de todos los tipos de grupos básicos en su forma ionizada (m posibles) y la suma de las concentraciones de todos los tipos (n posibles) de grupos ionizados ácidos. Y combinando las ecuaciones, finalmente se obtendrá

$$Q \text{ (mol/g)} = \frac{C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a + ([H^+] - [OH^-]) \cdot V_T}{m} = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + \frac{[H^+]}{K_{A_j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + \frac{1}{K_{B_j} \cdot [H^+]}} \quad (5)$$

donde V_a, V_b y V_T son los volúmenes de base y ácido añadidos y el volumen de disolución total, respectivamente (L), C_b

y C_a son las concentraciones de base y ácido añadidos (M) y m la cantidad de biosorbente utilizado en la titulación (g). En esencia, este modelo considera al biosorbente como una mezcla de grupos activos ácidos (del tipo ácido débil) y de grupos activos básicos (del tipo base débil) y cada grupo funcional está caracterizado por dos parámetros ajustables siendo los modelos de dos o tres tipos de grupos funcionales los más extendidos ⁽⁶⁻⁸⁾.

Ahora bien, como las matrices heterogéneas normalmente poseen una cantidad muy elevada de grupos, la distribución discreta de grupos activos propuesta anteriormente se puede sustituir por una distribución continua de grupos y en este caso, Q se puede expresar mediante la siguiente expresión,

$$Q = \sum_{j=1}^n \frac{[A_j]_T}{1 + \left(\frac{[H^+]}{\tilde{K}_{A_j}}\right)^{m_{A_j}}} - \sum_{j=1}^m \frac{[B_j]_T}{1 + \left(\frac{1}{\tilde{K}_{B_j} \cdot [H^+]}\right)^{m_{B_j}}} \quad (6)$$

donde Q (mol/g) es la concentración de carga superficial en el biosorbente, \tilde{K}_{A_j} y \tilde{K}_{B_j} son los valores medios de las constantes de equilibrio para el grupo activo ácido y básico, respectivamente, y m_{A_j} y m_{B_j} son parámetros relativos a la forma de la función de distribución que define la mayor o menor homogeneidad del grupo activo ácido (A_j) y básico (B_j), respectivamente. A partir de los valores de la constante de afinidad es posible confirmar la naturaleza de los grupos activos y del valor de $[A]_T$ y $[B]_T$ la cantidad de grupo activo presente (mol/g).

Los parámetros ajustables del modelo, suponiendo la presencia de un único grupo activo ácido y un único grupo activo básico, obtenidos por regresión no lineal, se presentan en la Tabla 2.

La buena simulación de los datos experimentales con el modelo se corrobora con el alto coeficiente de regresión obtenido. Sin embargo, la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales no es criterio suficiente para considerar aceptable dicho modelo, es necesario también que exista una coherencia con la constitución química del biosorbente analizado. En general un valor de pK_A entre 3-5 puede corresponder al grupo carboxílico. Algunos autores indican que el grupo carboxílico es el grupo funcional más abundante en determinados biosorbentes, incluso relacionan directamente la capacidad de biosorción con la presencia de dicho grupo en la superficie del biosorbente ya que atribuyen parte de la retirada del metal a las reacciones químicas entre el ión metálico y el grupo carboxílico ^(9,10).

Respecto al grupo básico, su constante de equilibrio relacionada tiene un valor comprendido entre 10^9 y 10^{10} (o lo que es lo mismo pK_B entre -9 y -10) y es el responsable de la carga neta superficial positiva presente en el biosorbente a determinados valores de pH. Este hecho puede atribuirse a una gran cantidad de reacciones, entre ellas, y considerando la composición de la cáscara de almendra, a la hidrólisis ácida de la celulosa y hemicelulosa, basa-

da en la hidrólisis de los enlaces b-glucosídicos entre las unidades de glucosa. No obstante, la reacción que proporciona carga positiva en la superficie del biosorbente no puede indicarse con certeza.

Por otro lado, es importante indicar que la superposición de los valores de pK no permite distinguir otros grupos funcionales con propiedades ácido-base presentes en este residuo, como es el caso del grupo hidroxílico, el segundo grupo funcional ácido más abundante en los materiales lignocelulósicos y presente en los principales componentes de la cáscara de almendra (celulosa, hemicelulosa), que queda omitido.

Respecto a los valores de la cantidad de grupos activos obtenidos para la cáscara de almendra (0,592 mmol/g) son similares a los encontrados por otros autores. Así, Pagnanelli y col. ⁽⁹⁾ determinaron una cantidad total de grupos activos de 0,74 mmol/g en el estudio de las propiedades ácido-base del orujo de aceituna, Martín-Lara y col. ⁽¹⁰⁾ una concentración total de 0,618 mmol/g en los restos de la poda del olivo, etc.

3.2. Análisis de IR

En la Figura 2 se representan los espectros de IR obtenidos para la cáscara de almendra, antes y después de la biosorción de cobre.

La forma ancha y de gran intensidad del pico sobre 3330 cm^{-1} es típica, y corresponde al enlace O-H, con posible traslape del grupo N-H bajos ^(3,12). El pico que aparece sobre 2922 cm^{-1} corresponderían a un enlace C-H alifático ^(3,13). El pico sobre 1727 cm^{-1} se asigna a un grupo carbonilo de éster o de carboxilo ya que aparece un fuerte pico sobre 1250 cm^{-1} correspondiente a la vibración por extensión C-O-R de dichos compuestos ^(3,14).

Los picos sobre 1600 cm^{-1} (fuerte y asimétrico) y 1420 cm^{-1} (más débil y simétrico) también se asignan a grupos carbonilo en distintas conformaciones tales como -COO- y C=O de diferentes compuestos orgánicos ^(3,12). El pico sobre 1506 cm^{-1} , puede ser debido a la presencia de anillos aromáticos o anillos con enlaces C=C ^(15,16).

Los picos hacia 1370 y 1320 cm^{-1} son difíciles de asignar y podrían corresponder a grupos COO-, C-H₃ o O-H, también a C-N de amidas II o incluso a la deformación de enlaces C-H ^(3,17).

La frecuencia de 1030 cm^{-1} pueden tener su origen en enlaces C-O alcohólico y uniones C-N ^(12,13,15).

Los picos sobre 895 - 820 cm^{-1} pueden asignarse a enlaces C-H_n alifáticos o aromáticos ⁽¹³⁾. Por otra parte, si se comparan los espectros de IR de la cáscara de almendra natural y después de la biosorción del cobre, se observa que la intensidad de vibración es superior en ausencia del metal, lo que parece indicar que puede existir un proceso de intercambio iónico, y que el metal, más voluminoso, impida de alguna manera la vibración de los enlaces. Así mismo, las bandas que más se modifican son las correspondientes a 3330 , 2922 , 1727 , 1506 , 1420 , 1320 y 820 cm^{-1} .

Tabla 2. Parámetros de los dos modelos propuestos para la caracterización de los grupos funcionales presentes en la cáscara de almendra.

Modelo discreto													
$[A]_T$	$\Delta[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	pK_A	ΔpK_A	pK_B	ΔpK_B	SSR, mol ² /g ²	R ²				
$2,79 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$	$7,19 \cdot 10^{-6}$	4,33	0,05	-10,45	0,08	$8,37 \cdot 10^{-8}$	0,976				
Modelo continuo													
$[A]_T$	$[A]_T$	$[B]_T$	$\Delta[B]_T$	pK_A	ΔpK_A	pK_B	ΔpK_B	m_A	Δm_A	m_B	Δm_B	SSR, mol ² /g ²	R ²
$3,09 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-5}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	4,50	0,10	-10,49	0,08	0,54	0,07	0,60	0,03	$7,34 \cdot 10^{-8}$	0,979

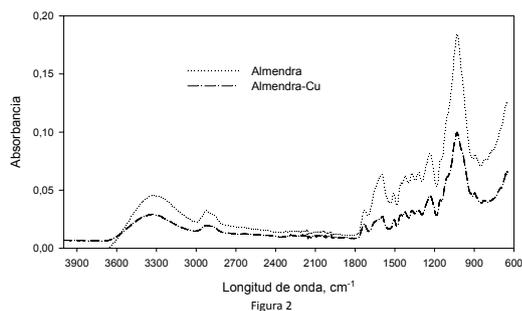


Figura 2. Espectro de IR de la cáscara de almendra natural y después de su uso como biosorbente de cobre.

3.3. Biosorción de cobre

Efecto del tamaño de partícula

En los procesos de biosorción, la capacidad del sólido para la retención de metales y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, son dos parámetros que están relacionados, en la mayoría de las ocasiones, con el tamaño de partícula del biosorbente que se emplee. Muchos investigadores han demostrado que la mayor parte de los metales son retenidos de forma más efectiva cuando disminuye el tamaño de partícula del sólido sorbente, principalmente si la biosorción se atribuye a procesos de adsorción en la superficie de la partícula, fundamentalmente aquellos relacionados con el intercambio iónico o la formación de complejos en dicha superficie ⁽¹⁸⁾.

Para analizar el efecto del tamaño de partícula de la cáscara de almendra en la biosorción de Cu^{2+} y de acuerdo con estudios previos, se han realizado experimentos con una concentración inicial de cobre de 10 mg/L, una concentración de sólido de 10 g/l, pH 5 y 120 min de tiempo de contacto. En la Figura 3 se ha representado el porcentaje de cobre retenido para cada una de las fracciones de sólido utilizadas.

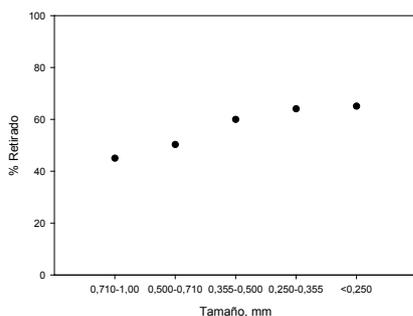


Figura 3. Porcentaje de cobre retirado en función del tamaño de partícula de cáscara de almendra.

Se observa cómo el porcentaje retirado es inferior para las fracciones de tamaño de partícula más grande, lo que era de esperar ya que al incrementarse el tamaño de partícula se produce una disminución en el área superficial y en el número de lugares activos, lo que conlleva una reducción en el porcentaje de metal retenido ⁽¹⁹⁾.

Si se tiene en cuenta que, al realizar un análisis granulométrico, los resultados obtenidos mostraron que después de la trituración los tamaños comprendidos entre 0,500 y 1,00 mm representan entre el 50 y el 60 % de la masa total, parece lógico pensar, sobre todo desde el punto de vista de su aplicación industrial, que la separación por ta-

maños no representa un beneficio importante para el proceso de biosorción y sí un coste adicional en la utilización de este residuo como biosorbente. Por ello, se seleccionó el tamaño <1,00 mm para el resto de los experimentos.

Efecto del pH

El pH ha sido identificado como uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de metales presentes en medios acuosos mediante el uso de sólidos biosorbentes. Según numerosos autores, la variación en el pH puede cambiar las características y disponibilidad de los iones metálicos en disolución, así como, modificar el estado químico de los grupos funcionales que son responsables de la biosorción; así mismo, la mayor parte de las investigaciones realizadas sobre biosorción de metales pesados indican que la influencia del pH es debida al hecho de que los iones H^+ son fuertes competidores de los iones del sorbato correspondiente ^(20,21).

Para analizar el efecto del pH en la biosorción de Cu^{2+} con cáscara de almendra, en primer lugar se procedió a realizar unos experimentos en ausencia de biosorbente. Para ello, se seleccionó una concentración inicial de cobre de 10 mg/L, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura constante de 25°C. En la Figura 4a se muestran las concentraciones finales de cobre, C_p , obtenidas para un margen de pH de 3 a 10. A partir de pH 6, la concentración de cobre en disolución comienza a disminuir debido a la precipitación del cobre en forma de CuO . Con objeto de comprobar este efecto y conocer las especies que van a predominar en disolución en función del pH, se ha obtenido el diagrama de especiación del cobre en disolución en función del pH, para una concentración inicial de 10 mg/L (0,16 mM), que se muestra en la Figura 4b.

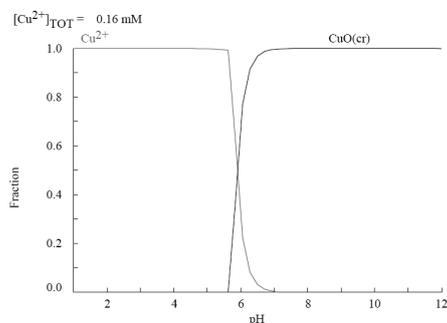


Figura 4..b) Diagrama de especies de cobre en disolución en función del pH.

Se observa que a valores de pH inferiores a 5, la especie predominante en disolución es Cu^{2+} , mientras que a valores de pH superiores a 7, el cobre se encuentra precipitado en forma de CuO , lo que coincide básicamente con los resultados obtenidos en el ensayo sin biosorbente (Figura 4a).

Una vez conocido el comportamiento del cobre en disolución, se realizaron experimentos para comprobar el efecto del pH en la biosorción de Cu(II) con cáscara de almendra, utilizando una concentración inicial de cobre de 10 mg/L, una concentración de biosorbente de 10 g/l con un tamaño de partícula <1,00 mm, un tiempo de contacto de 120 min y variando el pH de 3 a 6. Todos los experimentos se han realizado manteniendo la temperatura constante en 25°C. En la Figura 5 se ha representado el porcentaje de cobre retirado en función del pH.

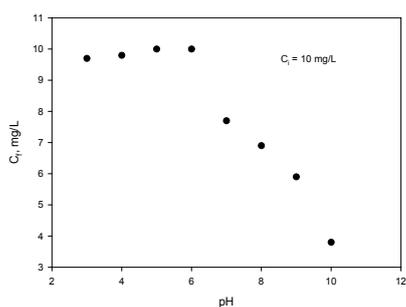


Figura 4. a) Concentración de cobre en disolución

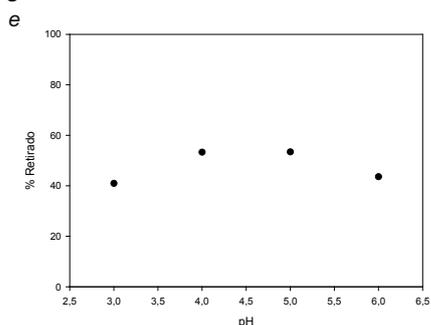


Figura 5. Porcentaje de cobre retirado en función del pH.

El porcentaje de cobre retirado aumenta a medida que se eleva el pH del medio, hasta un valor de 5, produciéndose una ligera disminución en el porcentaje de cobre retirado al aumentar el pH a 6. Estos resultados podrían indicar que la retención de los iones de cobre por los biosorbentes es debida principalmente a la atracción iónica entre los iones del metal y los grupos funcionales del biosorbente. En este sentido, a bajos valores de pH hay una competencia entre los iones H^+ y los iones del metal, mientras que a valores de pH elevados la retención puede disminuir debido a la competencia entre la formación de otras especies del metal y los lugares activos del biosorbente, la modificación en la carga superficial del sólido y/o la precipitación de la sal correspondiente ^(20,22).

Numerosos autores, han obtenido resultados similares en el estudio de la biosorción de cobre con diferentes materiales biosorbentes. Altun y Pehlivan ⁽²³⁾, indican que el porcentaje de adsorción de cobre con cáscara de nuez, avellana y almendra aumenta en el rango de pH de 2 a 6, mostrándose un máximo de adsorción a pH comprendido entre 5 y 6; Kazemipour y col. ⁽²⁴⁾, obtienen un aumento del 33 al 98 % en la retención de cobre con cáscara de nuez cuando el pH se eleva de 4 a 7; Basci y col. ⁽²⁵⁾, encuentran que la máxima eficiencia en la biosorción de cobre con cáscara de trigo se alcanza en un rango de pH comprendido entre 5 y 6. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se ha elegido un pH = 5 para el resto de los experimentos realizados ya que, por un lado, es el valor en el que se obtiene una capacidad de retención de cobre máxima y, por otro, se evita trabajar a valores de pH en los que pueda existir una mayor posibilidad de que se produzca la precipitación del cobre.

Efecto de la concentración de biosorbente

Con objeto de determinar la cantidad de biosorbente necesaria para alcanzar la máxima eliminación de cobre, se han realizado experimentos con las condiciones indicadas

anteriormente y variando la concentración de biosorbente de 1 g/l a 40 g/l. Los resultados se muestran en la Figura 6. A medida que aumenta la concentración de biosorbente, se eleva el porcentaje de cobre retirado, hasta alcanzar un valor prácticamente constante para concentraciones superiores a 5 g/l. Este efecto de la concentración de biosorbente, es similar a la encontrada por diversos investigadores, estudiando la biosorción de cobre con diferentes sólidos sorbentes ^(23,26-28).

De acuerdo con los resultados obtenidos y con objeto de asegurar que se obtiene la máxima retención de cobre posible, se seleccionó una concentración de biosorbente de 10 g/l.

Efecto del tiempo de contacto. Cinética de biosorción.

La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, como paso previo al estudio de la cinética de biosorción de metales pesados, es fundamental ya que contribuye a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso, así como, servir de referencia para la evaluación del tiempo de residencia necesario para los procesos de biosorción en columna ⁽²⁹⁾. Para estudiar el efecto del tiempo de contacto en la biosorción de cobre con cáscara de almendra, se han realizado experimentos con una concentración inicial de Cu^{2+} de 10 mg/L, una concentración de biosorbente de 10 g/l, pH = 5, tamaño de partícula <1,00 mm y un tiempo total de contacto de 100 min. Los resultados se muestran en la Figura 7. El proceso de biosorción es rápido, ya que aproximadamente a los 5 minutos de tiempo de contacto se ha alcanzado el 50 % de la capacidad máxima de retención. A partir de los resultados obtenidos se observa también que el proceso se divide en dos etapas, una primera rápida (primeros 20 minutos) y otra segunda etapa donde el proceso es más lento, aumentando progresivamente la capacidad de retención con el tiempo. Así aproximadamente a los 40 minutos se ha alcanzado el 80 % de la máxima capacidad de retención obtenida que fue de 0,42 mg/g a los 100 minutos.

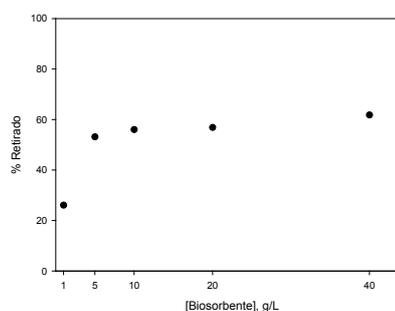


Figura 6. Porcentaje de cobre retirado en función de la concentración de biosorbente.

Estos resultados indican, que la forma de unión del metal a la superficie del sólido se deberá a uniones de tipo físico, así como, sugiere que la unión de los iones de cobre con los sitios activos tiene lugar preferentemente en la superficie del sólido, sin que predomine la difusión hacia el interior de la partícula ^(30,31).

Los resultados son similares a los obtenidos por otros investigadores. Altun y Pehlivan ⁽²³⁾, encuentran un tiempo de equilibrio entre 20 y 60 min para la biosorción de cobre con cáscara de nuez, avellana y almendra; Ho ⁽²⁶⁾ indica que el tiempo de equilibrio para la biosorción de cobre con residuos de hebrecho es inferior a 60 minutos; Ofomaja y col. ⁽³²⁾, indican que el tiempo necesario para alcanzar el

equilibrio en la biosorción de cobre con cáscara de piña, es inferior a 15 minutos.

Para estudiar la cinética de biosorción de Cu²⁺ con cáscara de almendra, se ha seleccionado tres modelos cinéticos: pseudo-n orden, pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, que son unos de los más utilizados por los investigadores para el ajuste de los resultados experimentales y la determinación de los parámetros cinéticos en procesos de biosorción.

•Modelo de pseudo-n orden

El modelo de pseudo-n orden puede ser representado por la siguiente ecuación ⁽³³⁾,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n (q_e - q_t)^n \quad (7)$$

Donde q_e y q_t son la capacidad de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t, respectivamente, mg/g, k_n es la constante de velocidad de pseudo-n orden, min⁻¹(mg/g)¹⁻ⁿ y n es el orden de reacción.

Integrando esta ecuación entre las condiciones límite t = 0, q_t = 0 y t = t, q_t = q_t, y reagrupando términos, se obtiene

$$q_t = q_e - \left[(n-1)k_n t + q_e^{1-n} \right]^{1/1-n} \quad (8)$$

•Modelo de pseudo-primer orden

El modelo de pseudo-primer orden, también llamada ecuación de Lagergren, considera que la velocidad de ocupación de los sitios de biosorción es proporcional al número de sitios no ocupados y puede ser formulado a partir del modelo de pseudo-n orden (ecuación 7), si n=1 ⁽³⁴⁾,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

Donde k₁ es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, min⁻¹.

Integrando esta ecuación entre las condiciones límite t = 0, q_t = 0 y t = t, q_t = q_t, y reagrupando términos, se obtiene

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

•Modelo de pseudo-segundo orden

La cinética de pseudo-segundo orden está basada en la capacidad de biosorción de la fase sólida. Este modelo es capaz de predecir el comportamiento del proceso en un amplio margen de condiciones de operación y puede ser expresado mediante la siguiente ecuación ⁽³⁵⁾.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2} (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Donde k_{s2} es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, g/mg·min.

Integrando esta ecuación entre las condiciones límite t = 0, q_t = 0 y t = t, q_t = q_t, y reagrupando términos, se obtiene

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

Donde h = k_{s2}·q_e² es la velocidad de sorción inicial, mg/g·min. Los resultados obtenidos en la Figura 7 se han ajustado, mediante regresión no lineal, a los tres modelos cinéticos descritos. En la Tabla 3 se recogen los valores de los parámetros característicos y de ajuste para cada modelo.

El modelo de pseudo-n orden reproduce de forma aceptable los resultados experimentales (r²=0,98), obteniéndose un valor de la capacidad de biosorción en el equilibrio

de 0,444 mg/g y un valor de la constante de cinética de pseudo-n orden de 0,299 min⁻¹(mg/g)¹⁻ⁿ. El valor obtenido para el orden de reacción, n=2,28, indica que la cinética del proceso puede representarse mediante el modelo de pseudo-segundo orden, como puede desprenderse también de los resultados obtenidos con el ajuste para este modelo.

Tabla 3. Parámetros de los modelos cinéticos para la biosorción de cobre con cáscara de almendra.

Pseudo-n orden				
k _n , (min ⁻¹)(mg/g) ¹⁻ⁿ	q _e , mg/g	n	r ²	Σ(q _t - q _{t,real}) ²
0,299	0,444	2,28	0,980	0,00745
Pseudo-primer orden				
k ₁ , min ⁻¹	q _e , mg/g	r ²	Σ(q _t - q _{t,real}) ²	
0,0831	0,369	0,911	0,0171	
Pseudo-segundo orden				
q _e , mg/g	h, mg/g·min	k _{s2} , g/mg·min	r ²	Σ(q _t - q _{t,real}) ²
0,424	0,0444	0,247	0,970	0,00822

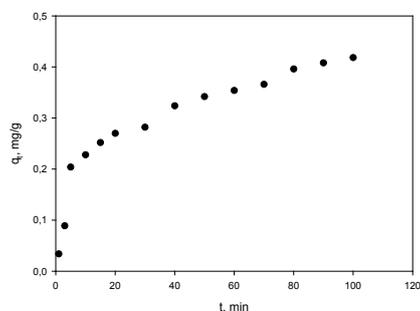


Figura 7. Capacidad de biosorción de cobre de la cáscara de almendra en función del tiempo de contacto.

Equilibrio de biosorción

El equilibrio de biosorción es descrito por modelos matemáticos (isotermas de sorción) que relacionan la cantidad retenida de sorbato y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio, a una temperatura constante ⁽³⁶⁾. Aunque son numerosos los modelos que aparecen en bibliografía para el estudio del equilibrio en los sistemas de biosorción ⁽³⁷⁾, los más ampliamente utilizados son el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich. En este trabajo se han utilizado estos dos modelos, así como el modelo de Redlich-Peterson, que incorpora características de los dos primeros, para describir el equilibrio de biosorción de cobre con los cinco sólidos sorbentes estudiados.

Para ello, se han realizado experimentos variando la concentración inicial de Cu²⁺ de 10 a 300 mg/L; el tiempo de contacto se mantuvo en 120 min, y el pH en 5. Todos los ensayos se realizaron a una temperatura constante de 25°C. En la Figura 8 se ha representado la capacidad de retención de cobre, q_e (mg de cobre retenido/g de sorbente), frente a la concentración de equilibrio de cobre en la fase líquida, C_e (mg/L).

A medida que aumenta la concentración inicial de cobre, se eleva la capacidad de biosorción del sólido hasta alcanzar un valor prácticamente constante para concentraciones superiores a 100 mg/L, próximo a 7,5 mg/g. Estos resultados experimentales se han ajustado a las tres isotermas de sorción indicadas anteriormente.

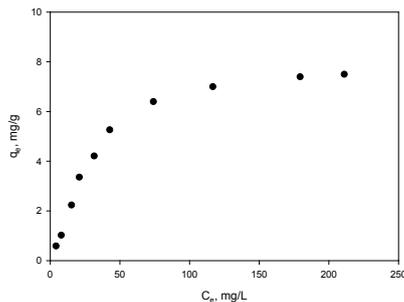


Figura 8. Capacidad de retención de cobre frente a la concentración de equilibrio de cobre en la fase líquida.

• Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir⁽³⁸⁾ fue originariamente desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo y ha sido generalmente utilizado para estudiar la sorción de un soluto desde una fase líquida. En este modelo, la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y en su aplicación se asume, por un lado, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y por otro, que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra sorción en este mismo sitio⁽³⁹⁾. La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (13)$$

Donde q_e es la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente, mg/g, C_e es la concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida, mg/L, q_m y b son las constantes de Langmuir, relacionadas con la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa, mg/g, y con la afinidad entre el sorbente y el sorbato, l/mg, respectivamente. Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (14)$$

Por lo que representando C_e/q_e frente a C_e , se obtendría una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinarían los valores de los parámetros q_m y b .

• Isoterma de Freundlich

Freundlich⁽⁴⁰⁾, estudiando la sorción de un material en carbón de origen animal, encuentra una relación de tipo potencial entre el soluto sorbido y la concentración de equilibrio que puede ser expresada mediante la siguiente ecuación

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (15)$$

Donde q_e y C_e tienen el mismo significado que en la isoterma de Langmuir, K_F es la constante de equilibrio, (mg/g)·(l/mg)^{1/n} y n es una constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

Esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (16)$$

Representando $\log q_e$ frente a $\log C_e$, de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen se obtendrían los parámetros de la isoterma de Freundlich, K_F y n .

• Isoterma de Redlich-Peterson

La isoterma de Redlich-Peterson⁽⁴¹⁾, contiene tres parámetros e incorpora las características de las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Esta isoterma tiene una depen-

dencia lineal con la concentración en el numerador y una función exponencial en el denominador, y puede ser expresada de la siguiente forma⁽³⁶⁾:

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g} \quad (17)$$

Donde A y B son dos constantes, l/g y (l/mg)^g, respectivamente y g es un parámetro cuyo valor está limitado entre 0 y 1, de forma que cuando g = 1 resulta la isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e} \quad (18)$$

Y cuando g = 0 resulta la ley de Henry:

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B} \quad (19)$$

Los resultados obtenidos en el estudio del equilibrio de biosorción de cobre con cáscara de almendra (Figura 8) se han ajustado, a las tres isotermas descritas. En la Tabla 4 se recogen los valores de los parámetros característicos y de ajuste para cada modelo.

El modelo de Langmuir reproduce de forma aceptable los resultados experimentales ($r^2 = 0,98$), obteniéndose un valor de la capacidad máxima de biosorción de 9,438 mg/g. Los valores encontrados por otros investigadores para la capacidad máxima de sorción son muy diversos, dependiendo fundamentalmente del tipo de biosorbente empleado y de las condiciones de operación. En la Tabla 5 se recogen algunos de los resultados encontrados en bibliografía para la eliminación de Cu^{2+} usando diferentes sólidos sorbentes.

Tabla 4. Parámetros de los modelos de equilibrio para la biosorción de cobre con cáscara de almendra.

LANGMUIR				
q_m , mg/g	b, L/mg	r^2		
9,438	0,0215	0,980		
FREUNDLICH				
K_F , (mg/g)·(L/mg) ^{1/n}	n	r^2		
0,353	1,58	0,899		
REDLICH-PETERSON				
A	B	g	r^2	s^2
0,242	0,026	1,00	0,985	0,946

Tabla 5. Valores de la capacidad máxima de biosorción de cobre con diferentes materiales biosorbentes obtenidos por diversos autores.

Biosorbente	q_m , mg/g	Temperatura de trabajo, °C/pH	Referencia
Residuos de zanahoria	32,74	25/5,0	Nasernejad y col. (42)
Cáscara de arroz	33,58		Wang y Qin (43)
Cáscara de naranja	44,28	30/5,5	Feng y col. (44)
Residuos de la industria del te	8,64		Çay y col. (45)
	12,56	20/5,0	
Corteza de castaño	12,42	30/5,0	Yao y col. (46)
	12,32	40/5,0	
Cáscara de granada	1,32	26/5,8	El-Ashtoukhy y col. (47)
	31,4	25/4,0	
Residuos de la pulpa de remolacha azucarera	24,6	35/4,0	Aksu y İsoğlu (48)
	19,9	45/4,0	
Residuos del algodón	11,4	40/5,0	Ozsoy y Kumbur (49)
Cáscara de almendra	9,44	25/5,0	En este trabajo

Como se aprecia en la tabla, los valores de las capacidades de biosorción mostrados por los distintos biosorbentes son muy variables, encontrándose valores muy bajos (1,32 mg/g para la cáscara de granada) y otros mucho más elevados (44,28 mg/g para la cáscara de naranja). En este sentido, debe considerarse que algunos biosorbentes reciben algún tipo de tratamiento previo que eleva su capa-

cidad de retención mientras que otros son utilizados en su forma natural. Además, como quiera que los mecanismos de unión son muy complejos y no se han determinado con precisión aún, no se pueden explicar con exactitud las diferencias en las capacidades de biosorción encontradas entre los distintos biosorbentes, si bien, suelen estar relacionadas con la cantidad y tipo de grupos activos presentes en su superficie, por lo que para su comparación se deberían conocer con mayor detalle las características físico-químicas de los mismos.

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden ser expresadas por una constante adimensional llamada factor de separación o parámetro de equilibrio, R_L , definida por la siguiente expresión.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_i} \quad (20)$$

Donde b es la constante de Langmuir y C_i es la concentración inicial de Cu^{2+} , mg/L.

La constante R_L indica el tipo de isoterma, de forma que para valores comprendidos entre 0 y 1, si la sorción es favorable^(50,51). En la Figura 9 se han representado los valores de R_L en función de la concentración inicial de cobre. Se observa como dichos valores se encuentran comprendidos entre 0 y 1 para todas las condiciones de operación empleadas lo que indica que la retención de Cu^{2+} con este sólido es un proceso favorable.

Con respecto al modelo de Freundlich, como se pone de manifiesto por el valor de r^2 obtenido, no reproduce de forma aceptable los resultados experimentales. No obstante, se puede decir que el proceso de biosorción de cobre es favorable, ya que el valor de n se encuentra comprendido entre 1,0 y 10,0^(51,52).

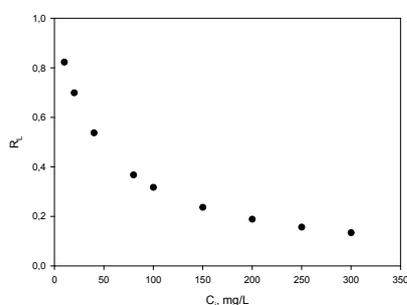


Figura 9. Valores del factor de separación frente a la concentración inicial de cobre.

Los resultados obtenidos con el modelo de Redlich-Peterson indican que éste reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, con un valor de g igual a la unidad, lo que indica que, teniendo en cuenta los límites que presenta este parámetro, la ecuación tiende a la isoterma de Langmuir, por lo que se podría concluir que los resultados experimentales quedan bien representados por este modelo, tal y como se había puesto de manifiesto anteriormente.

4. CONCLUSIONES

La cáscara de almendra presenta potencial para su uso como biosorbente de cobre en medios acuosos. Mediante análisis de IR y estudios potenciométricos se han podido

identificar varios de los grupos funcionales, algunos de los cuales como el grupo carboxilo, son considerados por la mayoría de los investigadores responsables del proceso de biosorción, y se ha determinado que la concentración de grupos activos total en la cáscara de almendra es de 0,592 mmol/g. En cuanto a las características superficiales, los resultados muestran que los poros que posee la cáscara de almendra son mesoporos, con un ancho de poro medio de 54,5 Å.

El pH óptimo para la biosorción de Cu(II) en discontinuo con cáscara de almendra se ha encontrado que está comprendido entre 4 y 6. Para valores de pH inferiores se produce una competencia entre los iones Cu^{2+} y H^+ por los lugares activos, lo que hace disminuir la retención de Cu(II), mientras que a valores de pH superiores a 6 se produce la precipitación del Cu(II) en forma de óxido.

Por otra parte, el porcentaje de Cu (II) retenido aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula, pasando de un 60% para las fracciones <0,250 mm a un 40% para las fracciones >1 mm. Estos resultados, conjuntamente con los obtenidos en el estudio granulométrico y teniendo en cuenta el coste que implica las operaciones de trituración y separación por tamaños, han permitido elegir un tamaño de partícula <1mm como el adecuado para llevar a cabo los experimentos de biosorción. El estudio cinético revela que la biosorción de Cu(II) en discontinuo se produce de forma rápida, siendo el modelo de pseudo-segundo orden el que mejor reproduce la cinética del proceso en las condiciones ensayadas.

Por otra parte, el proceso de biosorción de Cu(II) en discontinuo se ve favorecido con el aumento de la concentración inicial de cobre en disolución hasta alcanzar un valor constante de la capacidad de biosorción a concentraciones superiores a 100 mg/L. El modelo de Langmuir es el que mejor reproduce el equilibrio de la biosorción de Cu(II) en discontinuo, obteniendo una capacidad de biosorción máxima de 9,44 mg/g.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la ayuda concedida mediante el Proyecto CTM2009-10294.

BIBLIOGRAFIA

1. Valente Nabais, J. M.; Laginhas, C.E.C.; Carrott, P.J.M. y Ribeiro Carrott, M.M.L.; Production of activated carbons from almond shell, *Fuel Processing Technology*, **92** (2), 234-240 (2011).
2. Urrestarazu, M.; Martínez, G.A. y Salas, M.C.; Almond shell waste: possible local rockwool substitute in soilless crop culture, *Scientia Horticulturae*, **103** (4), 453-460 (2005).
3. Naja, G.; Mustin, C.; Volesky, B. y Berthelin, J.; A high-resolution titrator: a new approach to studying binding sites of microbial biosorbents, *Water Research*, **39** (4), 579-588 (2005).
4. Davis, T.A.; Volesky, B. y Mucci, A.; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, **37** (18), 4311-4330 (2003).
5. Pagnanelli, F.; Vegliò, F. y Toro, L.; Modelling of the acid-base properties of natural and synthetic adsorbent

- materials used for heavy metal removal from aqueous solutions, *Chemosphere*, **54** (7), 905-915 (2004).
6. Pagnanelli, F.; Papini, M.P.; Toro, L.; Trifoni, M. y Vegliò, F.; Biosorption of metal ions on *Arthrobacter sp.*: biomass characterization and biosorption modeling, *Environmental Science and Technology*, **34** (13), 2773-2778 (2000).
 7. Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrés, Y.; Ralet, M.C.; Thibault, J.F. y LeCloirec, P.; Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, **49** (1), 23-31 (2002).
 8. Yee, N.; Benning, L.G.; Phoenix, V.R. y Ferris, F.G.; Characterization of metal-cyanobacteria sorption reactions: a combined macroscopic and infrared spectroscopic investigation, *Environmental Science and Technology*, **38** (3), 775-782 (2004).
 9. Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Vegliò, F. y Toro, L.; Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, *Chemical Engineering Science*, **58** (20), 4709-4717 (2003).
 10. Martín-Lara, M.A.; Hernáinz, F.; Calero, M.; Blázquez, G. y Tenorio, G.; Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions, *Biochemical Engineering Journal*, **44** (2-3), 151-159 (2009).
 11. Chen, J.P.; Wang, L. y Zou, S.-W.; Determination of lead biosorption properties by experimental and modelling simulation study, *Chemical Engineering Journal*, **131** (1-3), 209-215 (2007).
 12. Lodeiro, P.; Barriada, J.L.; Herrero, R.; y Sastre de Vicente, M.E.; The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies, *Environmental Pollution*, **142** (2), 264-273 (2006).
 13. Bilba, K.; Arsene, M.A. y Ouensanga, A.; Study of banana and coconut fibers: botanical composition, thermal degradation and textural observations, *Bioresource Technology*, **98** (1), 58-68 (2007).
 14. Deng, S. y Ting, Y.P.; Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II), *Water Research*, **39** (10), 2167-2177 (2005).
 15. Martínez, M.; Miralles, N.; Hidalgo, S.; Fiol, N.; Villaescusa, I. y Poch, J.; Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste, *Journal of Hazardous Materials*, **133** (1-3), 203-211 (2006).
 16. Say, R.; Birlık, E.; Denizli, A.; y Ersöz, A.; Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites, *Applied Clay Science*, **31** (3-4), 298-305 (2006).
 17. Li, N. y Bai, R.; Highly enhanced adsorption of lead ions on chitosan granules functionalized with poly(acrylic acid), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45** (23) 7897-7904 (2006).
 18. Teixeira Tarley, C.R. y Zezzi Arruda, M.A.; Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents, *Chemosphere*, **54** (7), 987-995 (2004).
 19. Machado, R.; Carvalho, J.R. y Correia, M.J.N.; Removal of trivalent chromium(III) from solution by biosorption in cork powder, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77** (12), 1340-1348 (2002).
 20. Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Vegliò, F. y Toro, L.; Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, *Chemical Engineering Science*, **58** (20), 4709-4717 (2003).
 21. Ruiz-Núñez, L.F.; Estudio preliminar de aprovechamiento de hueso de aceituna para biosorción de cadmio, Trabajo de investigación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España (2004).
 22. Baytak, S. y Turker, A.R.; The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III), *Talanta*, **64** (4), 938-945 (2005).
 23. Altun, T. y Pehlivan, E.; Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by walnut-, hazelnut- and almond-shells, *Clean*, **35** (6), 601-606 (2007).
 24. Kazemipour, M.; Ansari, M.; Tajrobehkar, S.; Majdazadeh, M. y Kermani, H.R.; Removal of lead, cadmium, zinc and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell and apricot stone, *Journal of Hazardous Materials*, **150** (2), 323-327 (2008).
 25. Basci, N.; Kocadagistan, E. y Kocadagistan, B.; Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by wheat shell, *Desalination*, **164** (2), 135-140 (2004).
 26. Ho, Y.; Removal of copper ions from aqueous solutions by tree fern, *Water Research*, **37** (10), 2323-2330 (2003).
 27. Ofomaja, A.E.; Naidoo, E.B. y Modise, S.J.; Removal of copper(II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **168** (2-3), 909-917 (2009).
 28. Rathnakumar, S.; Sheeja, R.Y. y Murugesan, T.; Removal of copper(II) from aqueous solutions using teak (*Tectona grandis* L.f.) leaves, *World Academic of Sciences, Engineering and Technology*, **56**, 880-884 (2009).
 29. Nasruddin, A.; Biosorption of ions zinc from its aqueous solution using tempe, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Sains Malaysia, Malaysia (2002).
 30. Mashitah, M.D.; Sulfadhly, Z. y Bhatia, S.; Binding mechanism of heavy metals biosorption by *Pycnoporus sanguineus*, *Artificial Cells Blood Substitutes and Biotechnology*, **27** (5-6), 441-445 (1999).
 31. Belala, Z.; Jeguirim, M.; Belhachemi, M., Addoun, F. y Gwenaëlle, T.; Biosorption of copper from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste, *Environmental Chemistry Letters*, **9** (1), 65-69 (2011).
 32. Ofomaja, A.E.; Naidoo, E.B. y Modise, S.J.; Dynamic studies and pseudo-second order modelling of copper(II) biosorption onto pine cone powder, *Desalination*, **251** (1-3), 112-122 (2010).
 33. Özer, A.; Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran, *Journal of Hazardous Materials*, **141** (3), 753-761 (2007).
 34. Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24** (4), 1-39 (1898).
 35. Ho, Y.; Ng, J. y McKay, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review, *Separation & Purification Reviews*, **29** (2), 189-232 (2000).
 36. Ho, Y.S.; Huang, C.T. y Huang, H.W.; Equilibrium sorption isotherm for metals ions on tree fern, *Process Biochemistry*, **37** (12), 1421-1430 (2002).
 37. Volesky, B.; Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc., Montreal-St Lambert, Quebec, Canada (2003).
 38. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, **40** (9), 1361-1403 (1918).

-
39. Davis, T.A.; Volesky, B. y Mucci, A.; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, **37** (18), 4311-4330 (2003).
 40. Freundlich, H.; Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, UK (1926).
 41. Redlich, O. y Peterson, D.L.; A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, **63** (6), 1024-1024 (1959).
 42. Nasernejad, B.; Zadeh, T.E.; Pour, B.B.; Bygi, M.E. y Zamani, A.; Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues, *Process Biochemistry*, **40** (3-4), 1319-1322 (2005).
 43. Wang, X. y Quin, Y.; Equilibrium sorption isotherms for Cu⁺² on rice bran, *Process Biochemistry*, **40** (2), 677-680 (2005).
 44. Feng, N.; Guo, X. y Liang, S.; Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, **164** (2-3), 1286-1292 (2009).
 45. Çay, S.; Uyanik, A. y Özasik, A.; Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Separation and Purification Technology*, **38** (3), 273-280 (2004).
 46. Yao, Z.-Y.; Qi, J.-H. y Wang, L.-H.; Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell, *Journal of Hazardous Materials*, **174** (1-3), 137-143 (2010).
 47. El-Ashtouky, E.-S.Z.; Amin, N.K. y Abdelwahab, O.; Removal of lead(II) and copper(II) from aqueous solution using pomegranate peel as new adsorbent, *Desalination*, **223** (1-3), 162-173 (2008).
 48. Aksu Z. y Isoglu, I.A.; Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochemistry*, **40** (9), 3031-3044 (2005).
 49. Ozsoy, H.D. y Kumbur, H.; Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll, *Journal of Hazardous Materials*, **136** (3), 911-916 (2006).
 50. Aravindhnan, R.; Madhan, B.; Rao, J.R. y Nair, B.U.; Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79** (11), 1251-1258 (2004).
 51. Namasivayam, C. y Höll, W.H.; Chromium(III) removal in tannery waste waters using chinese reed (*Miscanthus sinensis*), a fast growing plant, *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, **62** (1), 74-80 (2004).
 52. Lyubchik, S.I.; Lyubchik, A.I.; Galushko, O.L.; Tikhonova, L.P.; Vital, J.; Fonseca, I.M. y Lyubchik, S.B.; Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **242** (1-3), 151-158 (2004).

Determinación de la calidad energética y la composición del gas de síntesis producido con biocombustibles.

Parte I: Combustibles Líquidos, Etanol

Luis E. Arteaga Pérez^a, Yannay Casas^a, Luis M. Peralta^a, Julio O. Prieto^b, Daikenel Granda^a, Manuel A. Treto^b

^aDepartamento de Ingeniería Química. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5.5. Santa Clara, c/p 54830, Villa Clara, Cuba. ^bDepartamento de Licenciatura Química. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5.5. Santa Clara, c/p 54830, Villa Clara, Cuba.

Assesment of the energy quality of the synthesis gas produced from biomass derived fuels conversion: Part I: Liquid Fuels, Ethanol

Determinació de la qualitat energètica i la composició del gas de síntesi produït amb biocombustibles. Part I: Combustibles Líquids, Etanol

Recibido: 21 de marzo de 2011; revisado: 13 de julio de 2011; aceptado: 26 de julio de 2011

RESUMEN

El uso de biocombustibles para incrementar la seguridad energética y la eficiencia de los procesos actuales en el contexto mundial juegan un papel fundamental. El principal objetivo de esta investigación es estudiar desde el punto de vista termodinámico y cinético el efecto de las variables operacionales en procesos de termoconversión de etanol. Varios modelos desarrollados en Aspen-Hysys se utilizan para evaluar las alternativas tecnológicas propuestas a través de un modelo basado en la minimización de la energía libre de Gibbs y el método de restricción de reacciones en equilibrio. Se predice la composición del gas de síntesis producido por reformado autotérmico y con vapor con un error inferior a 1% para los componentes que definen el poder calórico del gas. El poder calórico del gas producido por reformado con vapor, duplica al proceso autotérmico y es considerablemente superior al producido con biomasa sólida, por su elevado contenido de hidrógeno en base seca ~70% mol. Además, queda establecido que la reformación autotérmica rinde una relación de síntesis H₂/CO (<3) que permite el uso del gas en aplicaciones de biorefinerías a través de Fischer-Trops. Se analiza el efecto de la relación entre reactantes (2.5-5.5mol/mol), la temperatura (450-700°), relación y la proporción aire/combustible (1-4.5mol/mol), esta última con un efecto determinante por su incidencia en las reacciones de combustión.

Palabras clave: Gas de síntesis, Modelación, Reformación, Termoconversión

SUMMARY

The use of biofuels for the international energetic safety and the processes efficiency plays an important role in our days. The main objective of the present paper is to analyze from the thermodynamics and kinetic points of view the

effect of the operational parameters on ethanol thermo-conversion processes. Several models are implemented on Aspen Plus and used to evaluate the different technological alternatives. The minimization of the Gibbs free energy methodology with restricted equilibrium reactions is applied to validate the models. The synthesis gas composition is predicted for the steam and autothermal reforming of ethanol. The gas heating value produced from ethanol steam reforming is twice the produced from autothermal process mainly due to the high hydrogen content in dry base (70%). Moreover is well established that the autothermal reaction yields a synthesis ratio H₂/CO<3 which allows using this gas for biorefinery Fisher-Trops applications. Reactants ratio (2.5-5.5mol/mol), temperature (450-700°), and air/fuel (1-4.5mol/mol) ratio, has a determinant effect on combustion and reforming reactions.

Key words: Synthesis Gas, Modelling, Reforming, Thermo-conversion.

RESUM

L'ús de biocombustibles per incrementar la seguretat energètica i l'eficiència dels processos actuals en el context mundial juguen un paper fonamental. El principal objectiu d'aquesta investigació és estudiar des del punt de vista termodinàmic i cinètic l'efecte de les variables operacionals en processos de termoconversió d'etanol. Diversos models desenvolupats a Aspen-HYSYS s'utilitzen per avaluar les alternatives tecnològiques proposades a través d'un model basat en la minimització de l'energia lliure de Gibbs i el mètode de restricció de reaccions en equilibri. Es prediu la composició del gas de síntesi produït per reformat autotèrmic i amb vapor amb un error inferior a l'1% per

*Autor para la correspondencia: luiseap@uclv.edu.cu;
Tel: (53) (422)-81164; Fax: (53) (422)-81608

als components que defineixen el poder calorífic del gas. El poder calorífic del gas produït per reformat amb vapor, duplica el procés autotèrmic i és considerablement superior al produït amb biomassa sòlida, pel seu elevat contingut d'hidrogen en base seca ~ 70% mol. A més, queda establert que la reformació autotèrmica proporciona a una relació de síntesi H₂/CO (<3) que permet l'ús del gas en aplicacions de biorefineries a través de Fischer-Trops. S'analitza l'efecte de la relació entre reactants (2,5-5,5 mol/mol), la temperatura (450-700°), relació i la proporció aire/combustible (1/4,5 mol/mol), aquesta última amb un efecte determinant per la seva incidència en les reaccions de combustió.

Paraules clau: Gas de síntesi, modelització, reformat, termoconversió

1. INTRODUCCIÓ

La conversió termoquímica de hidrocarburs es des de hace varias décadas la ruta fundamental para la producción de energía y gas de síntesis, ya sea como gas puro o para la obtención de amoníaco, fertilizantes, oxoalcoholes y otros compuestos a través de procesos Fisher-Trops (F-T) [1]:

Para el proceso de reformato es preferible el uso de hidrocarburos ligeros (gas natural) debido a su alta relación H/C y a la menor tendencia a formar carbón superficial frente a otras materias primas fósiles como la nafta. Este proceso es endotérmico por lo que se favorece con la temperatura y relación vapor/carbón en la alimentación (S/C), involucra la formación de CO_x los cuales deben ser capturados para reducir su impacto ambiental.

Alternativamente al gas natural, ha aparecido la oportunidad de convertir termo-químicamente combustibles biogénicos mediante procesos de gasificación de biomasa, reformación de bioetanol y combustión de biodiesel. Las ventajas que revisten al uso del etanol radican en su facilidad para ser producido a partir de varias fuentes renovables y residuos lignocelulósicos, su elevado contenido de hidrógeno, fácil transportación y almacenamiento, baja toxicidad y balance nulo de emisiones de CO₂ [2].

El mecanismo de reacción y los aspectos termodinámicos del reformato de etanol han sido extensivamente estudiados en los últimos años [3-5]. La reacción es fuertemente endotérmica y produce solamente H₂ y CO₂ si el etanol se convierte en la forma deseada. En la **Tabla 1** se muestran algunas de las reacciones que tienen lugar durante el reformato de etanol con vapor y autotérmico.

La obtención paralela de productos indeseados, provoca la reducción de la selectividad a hidrógeno y la necesidad de in-

lucrar materiales catalíticos para ajustar la composición del gas de síntesis y reducir notablemente los consumos energéticos. El uso de herramientas termodinámicas para analizar los procesos de conversión de combustibles renovables, permite conocer la composición de los gases producidos y su poder calórico de manera que constituye la base para realizar estudios de factibilidad para la obtención de productos de alto valor agregado, energía e incluso desarrollar análisis de ciclo de vida para la determinación de impactos ambientales en las tecnologías. En el presente artículo se aplica el método de minimización de la energía libre de *Gibbs* a los procesos de termoconversión de etanol por reformato con vapor y autotérmico para determinar el efecto de los parámetros operacionales sobre el poder calórico (HHV), la composición del gas generado, su posible aplicación energética y de síntesis química. El modelo se valida con datos experimentales a escala piloto y se desarrollan arquitecturas de proceso con el software Aspen-Hysys. Como aspecto novedoso destaca la valoración del gas a través de la relación H₂/CO para aplicaciones de Fisher-Trops

2. METODOLOGÍA

El estudio de las reacciones de termo-conversión se lleva a cabo con el software Aspen-Hysys. Se construye un modelo para las reacciones de reformato de etanol con vapor y autotérmico cuya arquitectura se describe en las **Figuras 1 y 2**.

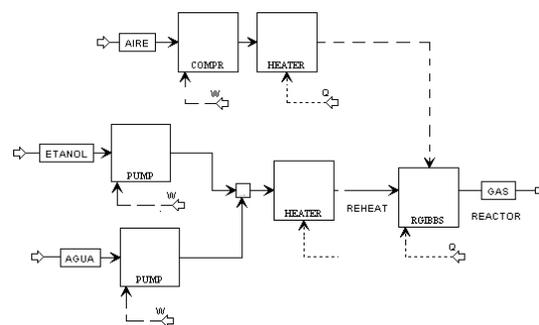


Figura 1. Diagrama de modelo de termoconversión de etanol por reformato autotérmico.

El sistema de conversión de etanol consta con una etapa de preparación de la materia prima, donde se ajusta la composición de la mezcla agua/etanol para alimentarla al reactor de reformato. Este modelo consta con un sistema de bombeo, un tanque mezclador, un vaporizador y un recalentador que opera a la misma temperatura y presión que el reactor (T_{ref} , P_{ref}). La sección de alimentación de aire,

Tabla 1. Reacciones posibles en la termoconversión de etanol (reformato).

Reacció	Reacció	ΔH_{298} (kJ/mol)	Referencias
1	$C_2H_6O + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	256	[6,7]
2	$C_2H_6O + 2H_2 \rightarrow 2CH_4 + H_2O$	-157	[6,7]
3	$C_2H_6O \rightarrow CH_3CHO + H_2$	68	[6-8]
4	$C_2H_6O \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	45	[6-8]
5	$C_2H_6O \rightarrow 3/2CH_4 + 1/2CO_2$	-74	[6]
6	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41	[6-8]
7	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	206	[3,4,6]
8	$C_2H_6O \rightarrow H_2 + CH_4 + CO$	49	[5]
9	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	171	[5,6,9]
10	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	131	[5,9]
11	$C_2H_4 \rightarrow \text{Polímeros} \rightarrow C$	---	[7,9]
12	$CH_2CH_2OH + 1/2 O_2 \rightarrow 2 CO + 3 H_2$	13.71	[10]
13	$CH_2CH_3OH + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$	-1276	[10]
14	$CH_2CH_2OH + H_2O \rightarrow 2 CO + 4 H_2$	255.3	[10]

solo se calcula para la reformación autotérmica (**Figura 1**). En la **Tabla 2** se describen las características de cada bloque en el modelo. El modelo de reactor para la conversión del etanol se basa en el método de minimización de la energía libre de *Gibbs* descrito en Perry [11]; este modelo permite predecir la composición del gas de síntesis que se ajusta a los datos experimentales a través de las restricciones de temperaturas en equilibrio.

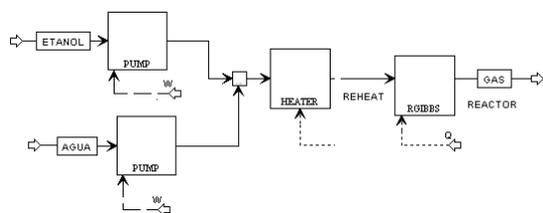


Figura 2. Diagrama de modelo de termoconversión de etanol por reformado con vapor.

Tabla 2. Descripción de los modelos.

Bloque	Descripción
HEATER	Desarrolla los balances de masa y energía en las etapas de intercambio de calor a través de la especificación de la fracción vaporizada o la temperatura de salida.
RGIBBS	A través del método de minimización de la energía libre se realiza el cálculo de la reformación de etanol y la combustión de biodiesel.
COMPR	Calcula las condiciones termodinámicas del aire utilizado en la combustión y reformado a través de la especificación de la eficiencia de compresión y la presión de salida.
PUMP	Calcula las condiciones termodinámicas del agua y etanol a través de la especificación de la eficiencia de bombeo y la presión de descarga.

El modelo se valida utilizando datos experimentales obtenidos a escala piloto con catalizador de Ni/Al₂O₃ para el reformado de etanol.

2.1 Experimental.

La reacción de reformado de etanol se desarrolla en un reactor de acero inoxidable (DN 1" Sch 40 y una longitud de 1,10 m). Se utiliza un Hidróxido doble laminar de Ni (II)/Al (III) [3] como catalizador. El perfil de temperaturas se controla por medio de termocouplas de chromel – alumel ($T_{\text{máx}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) instaladas en el centro del reactor. La capacidad total del sistema es de planta piloto de 1m³N/h de H₂. La alimentación se diluye con N₂ para controlar el efecto térmico de la reacción y acercar el sistema a la isoterminidad. Se alimenta el fluido con una bomba de desplazamiento positivo (Dosivac E1290/22), hacia un evaporador construido de acero inoxidable (AISI 316) y relleno de esferas inertes de 4 mm de diámetro que opera a temperaturas por encima de los 160°C.

Las tuberías de alimentación y productos se calientan para eliminar la condensación. Además todos los materiales involucrados en la instalación son de acero inoxidable para evitar la descomposición térmica del alcohol. La ausencia de descomposición homogénea se verificó por cromatografía a través de la comparación de la muestra original con la muestra vaporizada y fluyendo a través del reactor sin cama catalítica. La reacción se desarrolla a 550 – 700°C y los productos se analizan por cromatografía gaseosa en un equipo: Agilent, Modelo GC 6820 equipado con dos columnas (HP – INNOWAX y GS – CARBONPLOT) y dos detectores (FID y TCD). Esta planta se encuentra en la Fa-

cultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires y su operación es dirigida por el personal del Laboratorio de Procesos Catalíticos (LPC) de dicha institución.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Validación del modelo matemático.

El modelo se valida frente a los resultados obtenidos para el reformado de etanol a escala piloto. El combustible utilizado para la validación fue bioetanol 36.8% vol. Los datos de entrada al modelo son:

- Flujo molar de etanol (4.63 mol/h)
- Relación agua/etanol (5.5 mol/mol) - Reformado con vapor
- Relación agua/etanol (1.6 mol/mol) - Reformado autotérmico
- Relación aire/etanol (2.80 mol/mol)
- Temperatura de reacción (650°C)
- Presión de reacción (1 atm)

Tabla 3. Resultados experimentales versus predicciones del modelo.

Composición del gas (%mol/mol)	Experimental Reformado con vapor	Modelo Reformado con vapor
CO	0.574	0.40
H ₂	42.0	42.20
CH ₄	6.21	6.90
H ₂ O	50.45	48.70
CO ₂	4.40	1.80

Composición del gas (%mol/mol)	Experimental Reformado autotérmico	Modelo Reformado autotérmico
CO	15.61	14.92
H ₂	37.98	37.30
CH ₄	0.16	0.15
H ₂ O	13.80	13.90
N ₂	25.64	26.0
CO ₂	6.81	7.34

El ajuste en la composición se realizó a través del acercamiento al equilibrio de las reacciones (1, 6, 7, 9, 12 y 14) de la **Tabla 1**, este procedimiento fue reportado anteriormente por Doherty et al; [12].

La composición de CO, H₂ y CH₄ son predichas con menos de 1% de diferencia. Este hecho permite obtener el poder calórico del gas producido con un alto nivel de exactitud y valorar la relación H₂/CO para aplicaciones de Fischer-Trops. Las diferencias entre la composición obtenida experimentalmente y la rendida por el modelo matemático para el CO₂ no afectan la calidad energética del gas pues su contribución al HHV es nula, por lo que el modelo es aplicable para los estudios presentados.

3.2. Efecto de variables operacionales.

En la **Figura 3** la composición de CO muestra un mínimo para la temperatura (0.095%mol a 577°C) asociado a la restricción de equilibrio que se utiliza para la reacción WGSR (6 en la **Tabla 1**), este hecho explica además, la reducción proporcional en el contenido de CO₂ del gas de síntesis para las mismas condiciones. Además por encima de los 550°C, la composición del CH₄ varía desde 21% mol hasta 8%mol y el contenido de H₂ se incrementa exponencialmente, evidenciando la ocurrencia de la reformación de CH₄. A 550°C se establece claramente una proporcionalidad entre el CO/H₂ y el CH₄/CO₂ que está relacionada con la rápida descomposición térmica y reformado húmedo del bioetanol a estas condiciones.

Un comportamiento similar se evidencia para la reformación autotérmica (Figura 4), sin embargo por encima de los 600°C el contenido de H₂ comienza a mantenerse constante por la compensación de la combustión y el reformado (reacciones 12 - 14 de la Tabla 1), esto explica además el aumento proporcional en el CO por combustión incompleta de CH₄ y etanol.

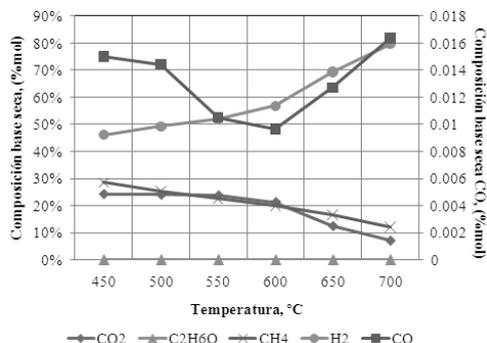


Figura 3. Efecto de la temperatura sobre la composición del reformado base seca (reformado con vapor). $R_{AE}=5.5$, $P=1\text{atm}$.

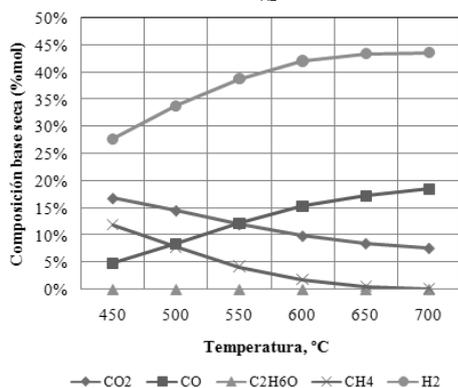


Figura 4. Efecto de la temperatura sobre la composición del reformado base seca (reformado autotérmico). $R_{AE}=5.5$, $P=1\text{atm}$.

El efecto de la temperatura sobre la composición se refleja notablemente en la posibilidad de utilizar el gas producido para aplicaciones de síntesis Fisher-Trops alternativas a las rutas actualmente empeladas en la industria petroquímica (biorefinación). La probabilidad de crecimiento de la cadena es determinada por la oportunidad de que una cadena carbonada crezca con otro grupo $-\text{CH}_2-$. Al mismo tiempo, el rendimiento del rango C_1-C_4 decrece con el incremento de la selectividad del C_{5+} . La relación entre la selectividad y el rendimiento de hidrocarburos está descrita por la siguiente distribución:

Adams-Schulz-Flory (ASF): $\text{Log } C_n = \text{Log } \alpha \cdot n - 1 \quad (1 - \alpha)$

Donde: α es la probabilidad de crecimiento de la cadena y n la longitud. En la práctica la distribución de productos difiere de la distribución teórica, esto debido a la reinserción de hidrógeno para el crecimiento de las olefinas. La síntesis de F-T usa esta relación dependiendo de la selectividad, cuando $\alpha=0$ entonces $\text{H}_2/\text{CO}=3$, cuando $\alpha=1$ entonces $\text{H}_2/\text{CO}=2$. La selectividad incrementa con el decrecimiento de la relación H_2/CO porque con menos H_2 es posible terminar con el crecimiento de la cadena. Cuando decrece H_2/CO la actividad del catalizador y la productividad decrecen.

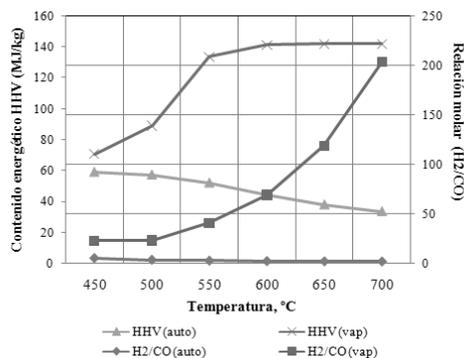


Figura 5. Efecto de la temperatura en el HHV del gas y la relación H_2/CO . $R_{AE}=5.5$, $P=1\text{atm}$

La relación H_2/CO para el reformado autotérmico oscila entre 2.35 y 5.72 (Figura 5) siendo factible su uso para síntesis de HC líquidos, preferiblemente por encima de 550°C; siguiendo el criterio de distribución de Adams-Schulz-Flory (ASF) como base de decisión. Igualmente, el poder calórico del gas disminuye con la temperatura desde 59.39 MJ/kg hasta 33.68 MJ/kg a 700°C. Este comportamiento se relaciona con la reducción del contenido de metano en el gas por el reformado con vapor de este compuesto y por su combustión incompleta con parte del oxígeno alimentado al reactor. El poder calórico del gas es muy superior a los productos de gasificación de biomasa reportados en varias publicaciones anteriores [13,14] (16 – 21MJ/kg) aspecto de relevancia para valorar aplicaciones energéticas de alta eficiencia, tales como: ciclo combinado y/o celdas combustibles; tomando en consideración que partiendo de etanol los procesos subsiguientes de purificación del gas son mucho más simples que cuando se parte de biomasa sólida [14].

El HHV del gas de síntesis producido por reformado con vapor de etanol, duplica al proceso autotérmico, por su elevado contenido de hidrógeno en base seca ~70% mol mientras que las relaciones H_2/CO limitan notablemente el uso del gas con vistas a procesos de F-T. Esto último puede ser corregido por el uso de catalizadores que promuevan la descomposición térmica del etanol y regulen el reformado con vapor del alcohol y los productos secundarios CH_3CHO , C_2H_4 , CH_4 .

Para la relación agua/etanol (2.5 – 5.5mol/mol) en el reformado autotérmico la variación del HHV es de 12.23MJ/Kg y está fundamentada en la promoción de las reacciones de reformado de etanol y WGSR, resultados similares se exhiben en el reformado con vapor (Tabla 3).

Tabla 3. Efecto de la relación agua/etanol y aire/etanol sobre el HHV del gas de síntesis. $T=650^\circ\text{C}$, $P=1\text{atm}$.

	Relación molar Agua/Etanol					
	2.5	3	3.5	4	4.5	5.5
Reformado con vapor						
HHV	112.9	98.04	88.83	83.83	81.08	79.48
H ₂ /CO	284.9	156.1	102.4	76.72	62.65	53.90
Reformado autotérmico						
HHV	41.95	44.07	46.16	48.22	50.24	52.23
H ₂ /CO	4.01	4.48	4.95	5.41	5.88	6.36

Por lo anteriormente discutido puede concluirse que según sea la aplicación final del gas, así será la alternativa de conversión que se seleccione para el etanol. En cuanto a la relación H_2/CO el reformado húmedo no garantiza el trabajo en el rango establecido para la producción de hidrocarburos a través de F-T pero por su composición permitiría trabajar di-

rectamente con celdas combustibles de alta temperatura sin la necesidad de utilizar etapas previas de purificación [5,15]. **Relación Oxígeno Etanol (ROE):** El objetivo fundamental de la reformación autotérmica es establecer un balance energético entre las reacciones de reformado y la combustión de los productos gaseosos, a través del aprovechamiento de la energía liberada durante las reacciones de oxidación del metano y el monóxido de carbono en el proceso. Esta característica se contraponen a los rendimientos de hidrógeno obtenidos, por lo que debe seleccionarse cuidadosamente dicha relación para poder definir un balance energético que no se contraponga con el objetivo final del reformado que en esencia es la producción de hidrógeno. La **Figura 6** representa el efecto de la relación aire/etanol sobre la composición del gas producido y evidencia la hipótesis establecida anteriormente. El rango de análisis se escoge sobre la base de resultados publicados con anterioridad [8, 16]. El incremento en la cantidad de aire permite elevar la posibilidad de combustión del etanol y gases ligeros tales como el CH_4 e H_2 por lo que el contenido de los mismos a la salida del reactor se reduce. Sin embargo, es necesario operar en un rango en el cual la cantidad de aire alimentado favorezca la combustión de la fracción de combustible necesaria para sostener energéticamente al sistema y lograr el concepto de autotermicidad.

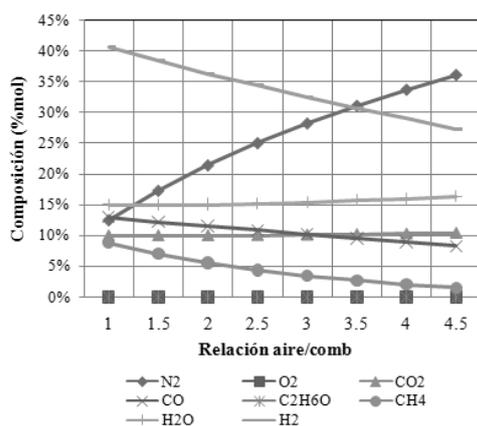


Figura 6. Efecto de la relación aire/etanol sobre la composición del reformado. $T=650\text{C}$, $P=1\text{atm}$, $\text{RAE}=1.6$.

4. CONCLUSIONES

- Los modelos descritos permiten predecir la composición del reformado de etanol con menos de 1% de diferencia, haciendo las predicciones sobre el HHV y la relación H_2/CO fiables para la toma de decisiones en cuanto a aplicaciones de síntesis química y producción de energía.
- Cuando el etanol se convierte auto-térmicamente en el rango de temperaturas explorado, existe clara posibilidad de utilizar el gas producido para aplicaciones de Fisher-Trops alternativas a las rutas actualmente empujadas en la industria petroquímica (biorefinación).
- El poder calorífico del gas obtenido por cualquier ruta de reformado supera en gran medida a los productos de gasificación que se suponen la otra alternativa de producción de compuestos químicos y energía a partir de biomasa.
- El HHV del gas de síntesis producido por reformado con vapor de etanol, duplica al proceso autotérmico, por su elevado contenido de hidrógeno en base seca de aproximadamente 70% mol.

5. AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen al Laboratorio de Procesos Catalíticos de la Universidad de Buenos Aires por el apoyo económico y la asesoría en la labor experimental a escala piloto.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Meyers, R. (2003), Handbook of petroleum refining processes. 3rd Ed. McGraw Hill Co.
2. S.D. Minteer. "Alcoholic Fuels: An Overview". Sect. Application of Alcoholic fuels. Copyright 2007. Taylor and Francis Group.
3. V. Mas, G. Baroneti, N. Amadeo, & M. Laborde, (2008) Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor. Chemical Engineering Journal, 138, 602-607.
4. A. Akande, A. Aboudheir, R. Iden, & Dalai, A. (2006) Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al₂O₃. International Journal of Hydrogen Energy, 31, 1707-1715.
5. Arteaga, L. E., Peralta, L. M., Kafarov, V., Casas, Y. & González, E. (2008) Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system. Chemical Engineering Journal, 136, 256-266.
6. Aupretre, F., Descorme, C., Duprez, D., Casanave, D. & Uzio, D. (2005) Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts. Journal of Catalysis, 233, 464-477.
7. Vaidya, P. D. & Rodriguez A, E. (2006) Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. Chemical Engineering Journal, 117, 39-49.
8. Fierro, V., Akdim, O., Provendier, H. & Mirodatos, C. (2005) Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. Journal of Power Sources, 145, 659-666.
9. Alberton, A. L., Souza, M. & Schmal, M. (2007) Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst. Catalysis Today, 123, 257-264.
10. Zalc, J.M., Löffler, D.G. (2002). Fuel processing for PEM fuel cells: transport and kinetic issues of system design. Journal of Power Sources 111, pp 58-64.
11. Perry, R. H. & Green, D. W. (1999) Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill Companies Inc.
12. W. Doherty, A. Reynolds, D. Kennedy. 2009. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. School of Mechanical and Transport Engineering. Conference proceedings.
13. B.F. Medina, I. Herrera, R. Zanzi. (2007), Exergía del producto sólido obtenido por la pirólisis del marabú y el bagazo de caña de azúcar. V Conferencia Internacional de Energía Renovable, Ahorro de Energía y Educación Energética (CIER). Mayo 2007. Habana. ISBN: 978-959-282-051-7.
14. P. Basu (2010) Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory. Elsevier Inc. ISBN 978-0-12-374988-8
15. L.E. Arteaga-Perez, Y. Casas, L.M. Peralta, V. Kafarov, J. Dewulf, P. Giunta. (2009) An auto-sustainable Solid Oxide Fuel Cell system fueled by bio-ethanol. Process simulation and Heat Exchanger Network synthesis. Chem. Eng. Journal. 150 242-251.
16. Fierro, V., Akdim, O., Mirodatos, C. (2003). On-board Hydrogen Production in a Hybrid Electric Vehicle by Bioethanol Oxidative Steam Reforming over Ni and Noble Metal Based Catalysts, Green Chem. 5, pp 20-24.

Adsorción de Fenol en soluciones acuosas empleando monolitos de carbón activado de cáscara de Coco: isothermas y cinéticas de adsorción

Juan Carlos Moreno-Piraján^{*1}, Liliana. Giraldo², Juan Felipe Gonzalez³

¹Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia. ²Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, Colombia. ³Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría-Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.

Adsorption of phenol in aqueous solutions using activated carbon monoliths of Coco shell: adsorption isotherms and kinetics
Adsorció de Fenol en solucions aquoses emprant monòlits de carbó activat de closca de coco: isoterms i cinètiques d'adsorció

Recibido: 11 de abril de 2011; revisado: 25 de julio de 2011; aceptado: 26 de julio de 2011

RESUMEN

En esta investigación se obtuvo carbón activado por activación química con ácido fosfórico (H₃PO₄) al 85% a partir de material cáscara de Coco, el cual fue conformado en estructuras rígidas de geometrías Monolíticas, específicamente geometrías disco y “panal de abejas” o honeycomb. El carbón activado obtenido fue empleado en la remoción de fenol en soluciones acuosas con concentraciones iniciales entre 10 y 100 mg/L en sistemas batch a temperatura ambiente. Las determinaciones se realizaron mediante espectrofotometría UV-Visible. Se analizó el fenómeno de adsorción desde el punto de vista cinético. También fueron estudiadas las isothermas, empleando diversos modelos. Los modelos de isoterma de adsorción empleados presentaron muy buena correlación con los datos experimentales obtenidos, excepto en la geometría honeycomb con el modelo de Redlich-Paterson, las gráficas obtenidas permiten describir el proceso de adsorción como un proceso de formación de monocapa en la superficie del adsorbente, debido a la forma característica de Isoterma tipo Langmuir presentada para prácticamente todos los modelos de isoterma.

Palabras clave: Adsorción, cinética de adsorción, isoterma de adsorción, solución acuosa, carbón activado, Monolito.

SUMMARY

This research was obtained activated carbon by activated chemical with phosphoric acid (H₃PO₄) to 85% from coconut shell material, which was formed in structures monolithic geometry rigid, specifically disk geometries and “honeycomb”. The activated carbon obtained was used in the removal of phenol in aqueous solutions with initial concentrations between 10 and 100 mg / L in batch systems at room temperature. Measurements were made using UV-Visible spectrophotometry. The adsorption phenomena from the kinetic point of view and isotherms were also

studied, using different models. The adsorption isotherm models used showed good correlation with experimental data, except for the honeycomb geometry model with Redlich-Paterson, the graphs obtained for describing the adsorption process as a process of formation of monolayer on the surface of adsorbent, because the characteristic shape of Langmuir isotherm provided for virtually all isotherm models.

Keywords: Adsorption, Adsorption kinetic, Adsorption Isotherm, aqueous solution, activated carbon, Monolith.

RESUM

En aquesta investigació es va obtenir carbó activat per activació química amb àcid fosfòric (H₃PO₄) al 85% a partir de material closca de coco, el qual va ser conformat en estructures rígides de geometries monolítiques, específicament geometries disc i niu d'abella o *Honeycomb*. El carbó activat obtingut va ser emprat en la eliminació de fenol en solucions aquoses amb concentracions inicials entre 10 i 100 mg/L en sistemes batch a temperatura ambient. Les determinacions es van realitzar mitjançant espectrofotometria UV-Visible. Es va analitzar el fenomen d'adsorció des del punt de vista cinètic. També van ser estudiades les isoterms, emprant diversos models. Els models de isoterma d'adsorció emprats van presentar molt bona correlació amb les dades experimentals obtingudes, excepte en la geometria *Honeycomb* amb el model de Redlich-Paterson, les gràfiques obtingudes permeten descriure el procés d'adsorció com un procés de formació de monocapa a la superfície de l'adsorbent, a causa de la forma característica de Isoterma tipus Langmuir presentada pràcticament per tots els models de isoterma.

Paraules clau: Adsorció, cinètica d'adsorció, isoterma d'adsorció, solució aquosa, carbó activat, monòlit.

* Autor para la correspondencia: jumoreno@uniandes.edu.co

INTRODUCCIÓN

La adsorción de solutos orgánicos en soluciones acuosas, es una rama que ha sido de gran investigación y seguimiento en la aplicación del carbón activado, debido a las altas capacidades de adsorción de este material, sus cinéticas rápidas de adsorción y su facilidad de regeneración, relacionada con su estructura porosa, su área superficial y la estructura química de la superficie [1]. Esta rama de la adsorción, cubre una gran variedad de sistemas de gran magnitud, como el tratamiento de aguas contaminadas y aguas para el consumo humano, además de su uso en las industrias de alimentos y de química farmacéutica [2]. Los derivados fenólicos, son compuestos que pertenecen a un grupo de contaminantes de carácter tóxico y en casi todos los casos cancerígenos; las fuentes industriales de este tipo de contaminantes son las refinerías de aceite, plantas de gasificación de carbón, unidades petroquímicas, las cuales generan grandes cantidades de fenoles, además, los derivados fenólicos son usados en la síntesis de plásticos, colorantes, pesticidas, insecticidas; por lo tanto su degradación es un indicativo de la aparición de fenoles en el ambiente [3].

Los carbones activados se pueden obtener a partir de varios materiales que contengan contenido carbonoso, a partir de activación térmica y/o activación química. La activación térmica se realiza con vapor de agua y/o dióxido de carbono, con temperaturas de proceso de 800°C a 1000°C; en la activación química, se mezcla el material carbonoso con un agente químico, y las temperaturas de proceso están alrededor de los 500°C.

Para analizar la capacidad que tiene un carbón activado de adsorber una determinada molécula en su superficie, se determinan las isothermas de adsorción, las cuales permiten obtener información acerca del comportamiento del carbón activado frente a la molécula en particular y así poder concluir acerca si carbón activado bajo estudio es apropiado para un uso en particular. Las isothermas de adsorción de la forma Langmuir (L) frecuentemente ocurren, aunque las premisas de la teoría de Langmuir no se cumplan. Las isothermas de tipo Langmuir (F) -típicas para superficies heterogéneas- son tal vez, las más comunes en la adsorción de soluciones acuosas.

Existen varios factores que afectan el fenómeno de adsorción en sistemas líquido-sólido, como los son [4]: la naturaleza física del adsorbente (estructura porosa, contenido de cenizas, grupos funcionales), la naturaleza del adsorbato (pKa, grupos funcionales presentes, polaridad, peso molecular y tamaño de molécula) y por último, las condiciones de la solución, como el pH, la fuerza iónica y la concentración del adsorbato.

En este estudio, fueron elaborados sistemas batch, sin agitación constante y a temperatura ambiente, donde se emplearon estructuras rígidas de carbón activado llamadas monolitos con pH de carácter neutro, de dos diferentes geometrías -canal y disco- sintetizados a partir de la activación química de cáscara de coco como agente precursor, en soluciones de fenol de 10 mg/L hasta 100 mg/L, con intervalos de solución de 10 mg/L; el seguimiento de la adsorción se hizo por medio de espectrofotometría UV-VIS con tiempos experimentales de 2 semanas. Por medio de los resultados obtenidos, se realizaron isothermas de adsorción de fenol y estudio de la cinética de adsorción, para evaluar la etapa determinante en este proceso de adsorción en específico.

Modelos de Isotherma de adsorción.

Las isothermas de adsorción son la relación entre la cantidad adsorbida de una sustancia y su concentración en

el equilibrio, todo a temperatura constante. Las isothermas de adsorción son herramientas vitales en el diseño de sistemas de adsorción para una tarea específica a partir de la correlación de los datos experimentales, de por sí, es importante obtener información del equilibrio de adsorción en un sistema dado [5]. Al existir varios modelos que indagaran acerca de las isothermas de adsorción, es posible obtener información variada [5] y valiosa como los mecanismos y pasos determinantes del proceso de adsorción y las propiedades superficiales y afinidad del sorbente [6]. En la mayoría de modelos se emplean las mismas variables para la determinación de los valores característicos a diferentes niveles en el proceso de adsorción. La variable Q_e es la cantidad adsorbida de soluto de la solución por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg/g), C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg/L). Se emplean varios modelos que suministran información sobre el tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Se pueden mencionar entre los más utilizados en los sistemas de adsorción desde solución acuosa los de Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Raduskevich (D-R), Flory-Huggins, Halsey, y el de Toth [6-10]. El utilizar cada uno de estos modelos a los datos obtenidos en este tipo de estudios permite tener una descripción amplia de cómo ocurre la adsorción del adsorbato sobre el adsorbente.

Modelos de cinéticas de adsorción

En los procesos de difusión, se hace necesario identificar el mecanismo o paso dominante en la adsorción, tales como la transferencia de masa, la reacción química, etc. Existe una variedad de modelos cinéticos para comprobar los resultados experimentales de la adsorción del fenol en los monolitos de carbón activado. Se utilizarán tres modelos cinéticos con el fin de analizar el mecanismo de difusión: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular; los modelos que presenten mayor coeficiente de correlación ($R^2=1$), indicará la mejor aplicabilidad de algún modelo cinético en particular.

Pseudo Primer Orden

El modelo cinético de pseudo primer orden de Lagergren fue el primer modelo experimental que usando la capacidad de adsorción, indagaba el comportamiento difusivo de la adsorción de fenol. El modelo lineal es el siguiente:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

Donde Q_e y Q_t , son la capacidad de adsorción en el equilibrio y en un cierto tiempo t , ambas en (mg/g), k_1 es la razón constante de la adsorción de pseudo primer orden en (min^{-1}) [6]. En este modelo, la variación en la tasa de adsorción debería ser proporcional a la primera potencia de la concentración para una adsorción estrictamente superficial. El no existir linealidad en este modelo, es aducido a la limitante de la difusión entre poros, a partir de la pendiente y el intercepto, se pueden deducir los valores de k_1 y corroborar los valores de Q_e experimentales contra los teóricos; si hay gran discrepancia entre estos valores, la cinética de pseudo primer orden no describe este sistema.

Pseudo Segundo Orden

El modelo cinético de pseudo segundo orden relaciona la sorción química entre el adsorbato y adsorbente, y es basado en la capacidad de sorción del sólido. El modelo lineal es el siguiente [12]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Donde q_t es la cantidad de metal adsorbido en un tiempo específico t en (mg/g), t es el tiempo (min), Q_e , capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g), K_2 es la constante de la ecuación (g/mg-min); por lo tanto, para lograr deducir las constantes de la cinética de segundo orden, es necesario realizar una gráfica de (t/q_t) Vs. (t) , de la cual se debería obtener una línea recta y a partir de su pendiente e intercepto, se puede obtener la concentración de equilibrio teórica y la constante de la ecuación, respectivamente; el valor de Q_e teórico es comparado con el experimental de la medición, si los valores son muy cercanos, el modelo obedece al modelo de pseudo segundo orden.

Difusión intrapartícula

Como los modelos mencionados anteriormente no permiten determinar un mecanismo de difusión específico en el proceso de adsorción de fenol en la superficie carbonácea. La difusión intrapartícula es el paso limitante en la tasa de adsorción del adsorbato en el adsorbente [6]. El modelo está basado a la teoría propuesta por Weber y Morris, donde el acercamiento al equilibrio de adsorción está dado por una función con variables: difusividad del soluto y radio de la partícula adsorbida [q_t Vs $t^{1/2}$].

METODOLOGÍA

Adecuación del precursor

La cáscara de coco es secada durante dos horas a 110°C, para retirar la humedad del material precursor; luego se moltura la cáscara hasta un tamaño de partícula lo bastante pequeño, escogiendo tamaños máximos de 38 μ m por medio de filtrado en mallas estándar.

Activación y Síntesis de monolitos de carbón activado de cáscara de coco.

El método de obtención de carbón activo fue por medio de activación química con ácido fosfórico (H_3PO_4) a concentración de 85%, en proporciones definidas másicas 4:1 de agente químico y cáscara de coco.

Con la mezcla precursor-agente químico, se procede a secar durante dos horas a 110°C, para retirar la mayor cantidad de solvente de la mezcla y mejorar el proceso de extrusión de los monolitos. La extrusión de los monolitos se lleva a cabo en una prensa de construcción local, donde, temperatura de 150°C y presiones de 5000 a 6000 psi, son las condiciones de operación en la síntesis de los monolitos.

Después de obtenidos los monolitos, se proceden a carbonizar en un horno Thermolyne 79330 Tube furnace, en atmósfera de nitrógeno, con rampa de calentamiento de 2°C/min hasta 500°C, temperatura a la cual estarán expuestos los monolitos por dos horas más.

Después de carbonizados los monolitos, se lavan constantemente con agua caliente para reducir las trazas de ácido fosfórico y estabilizar el pH superficial hacia uno neutro.

Isotermas y cinéticas de adsorción

Seguimiento por espectrofotometría UV-Visible

El seguimiento de la adsorción de fenol en los monolitos de carbón activado, fue hecho a partir de espectrofotometría UV-Visible, donde, al realizar barridos a varias concentraciones, se optó por emplear una longitud de onda (λ) de 271 nm, además, se realizó una curva de calibración.

Observando la relación, se puede tener un alto grado de confiabilidad en los resultados analizados, debido a la muy buena correlación (Factor R^2) que se puede obtener.

Isotermas de adsorción

En este estudio, fueron elaborados sistemas batch de 50 mL, con agitación esporádica y a temperatura ambiente,

con soluciones de fenol de 10 mg/L hasta 100 mg/L, con intervalos de solución de 10 mg/L; el seguimiento de la adsorción se hizo por medio de espectrofotometría UV-VIS con tiempos experimentales de 2 semanas, con mediciones diarias de absorbancia para determinar la cantidad adsorbida de fenol en los monolitos.

Cinéticas de adsorción

Se realizó para cada geometría de monolito, un sistema batch de 100 mL con concentración de 100mg/L de fenol, con dos monolitos sumergidos para evaluar el comportamiento de la capacidad de adsorción de los monolitos en el tiempo, según su geometría, esto también fue realizado a partir de un seguimiento por espectrofotometría UV-Visible, con un tiempo de experimentación de 100 horas; se deja éste tiempo de acuerdo a nuestra experiencia con este tipo de sistemas [13].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Calibración en la espectrofotometría UV-Visible

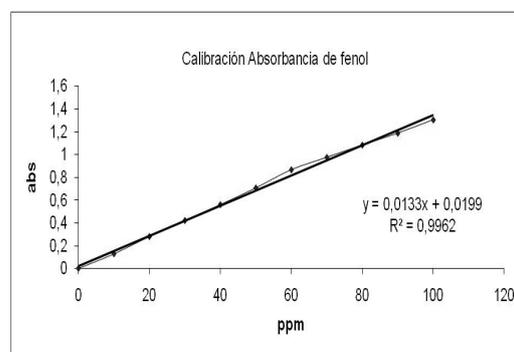


Figura 1. Curva de calibración obtenida experimentalmente para soluciones de Fenol de 0 a 100 mg/L por espectrofotometría UV-Visible.

La ecuación para poder calcular la concentración de fenol en soluciones acuosas fue obtenida a partir de una regresión lineal de los datos obtenidos al analizar la absorbancia de una solución de fenol en varias concentraciones, pudiéndose deducir una ecuación de carácter lineal que relaciona la absorbancia medida con la concentración de las soluciones de fenol.

La ecuación es la siguiente:

$$\text{Absorbancia} = 0,0133 \cdot [\text{Concentración}] + 0,0199 \quad R^2=0,9962 \quad (3)$$

Por lo tanto, al conocer la absorbancia de la solución, es posible encontrar la concentración de fenol en ésta, despejando la ecuación; además, para garantizar los resultados obtenidos, tanto las isotermas de adsorción como las cinéticas de adsorción, fueron llevadas a cabo en el rango de 0 a 100 mg/L con que se realizó la curva de calibración.

Isotermas de adsorción

En la figura 2 se muestran los cinco modelos de isotermas de adsorción desde solución utilizados interpretar el proceso fisicoquímico de adsorción de fenol en la superficie carbonosa de los monolitos con geometría Disco y Honeycomb. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1, donde el modelo de Freundlich tuvo valores de correlación bastante buenos, lo que el fenómeno de adsorción puede ser comparable con el modelo de Langmuir. Los valores de n para las geometrías honeycomb y disco (2,9965 y 3,6764 respectivamente) permiten afirmar dos ideas: una adsorción normal

tipo Langmuir (debido a que $1/n < 0$) y la adsorción favorable del Fenol en la superficie del Monolito de carbón activado. Los resultados obtenidos para el modelo de Langmuir son presentados en la Tabla 1, donde se muestran valores de correlación bastante buenos, lo que muestra que la adsorción de Fenol en soluciones acuosas siga el modelo de Isoterma de Langmuir, además, la máxima capacidad de la monocapa (Q_m) obtenida fue de 27,5340 mg/g para la geometría Honeycomb y para la Disco fue de 30,3526 mg/g; estos resultados muestran que las estructura tipo disco favorece ligeramente el proceso de adsorción sobre la geometría honeycomb. Esto se debe al empaquetamiento que posee este tipo de estructura y permite que la difusión de las moléculas de fenol sea mayor y queden retenidas al interior de la mencionada estructura. Además de éste aspecto, las características de superficie son importantes y explican tales diferencias.

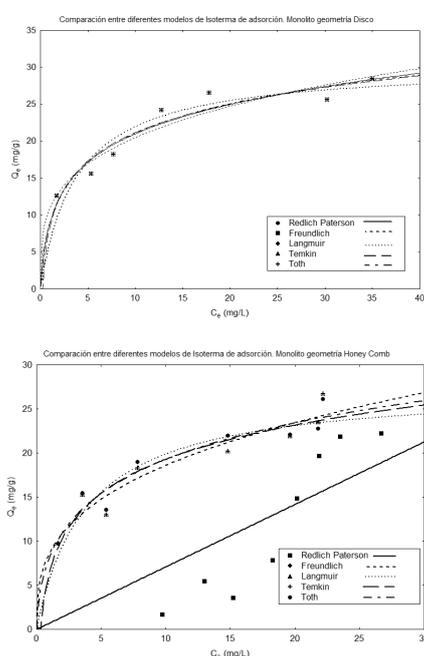


Figura 2. Diferentes modelos de isoterma de adsorción de fenol en monolitos de carbón activado de geometrías disco y honeycomb.

Los datos obtenidos experimentalmente también se analizaron con el modelo lineal de Temkin, y observando la Figura 2 junto a la información de la Tabla 1, se puede confirmar una muy buena correlación de las gráficas de isoterma presentados, tanto para la geometría Disco como para la honeycomb. Los calores de adsorción calculados a partir de la correlación de Temkin fueron los siguientes: 5,5749 J/mol para la geometría Honeycomb y 5,5472 J/mol para la geometría Disco; además, el demostrar buenos coeficientes de correlación (R^2) con los coeficientes de los modelos de Langmuir y Freundlich, podemos confirmar que el modelo de Temkin es un modelo que podemos emplear en el análisis de la adsorción de fenol de soluciones acuosas en Monolitos de carbón activado de Cáscara de Coco.

Los resultados obtenidos empleando el modelo de Toth son de muy buen desempeño, debido a los buenos coeficientes de correlación (R^2) obtenidos (Veáse Tabla 1.); además, este modelo brinda nuevas ideas de la capacidad de adsorción del adsorbente, debido a sus suposiciones respecto a la distribución gaussiana de energía y a

la gran diferencia en los valores de la capacidad máxima del adsorbente ($Q_{m\max}$ [mg/g]) entre los modelos de Toth y de Langmuir, que es uno de los más reconocidos a nivel de estudios de adsorción. El modelo de Redlich-Paterson permite indagar acerca de la obediencia del proceso de adsorción hacia los modelos de Freundlich y Langmuir respectivamente, valores de $\beta=0$ indicarían un comportamiento probable tipo Freundlich, mientras que valores de $\beta=1$, indicarían una tendencia hacia isothermas tipo Langmuir. El análisis de este modelo de tres parámetros fue hecho con el software especializado STATISTICA™, buscando encontrar valores concretos para estos parámetros encontrando la mayor correlación (R^2) posible. Para la geometría Honeycomb, el posible comportamiento sería tipo Freundlich, pero se obtuvo un coeficiente de correlación no muy alto (0,8580) que no permite confirmar dicha información. Para el caso de la geometría Disco, la tendencia de la isoterma parece ajustarse hacia una tipo Langmuir, debido a su valor de β cercano de 1 ($\beta=0,85$) y de una buena correlación de los datos obtenida ($R^2=0,9577$), lo que da suficiente información para confirmar esta conclusión.

Cinéticas de adsorción

El modelo de pseudo primer orden, demostraría que la variación en la velocidad de sorción debería ser proporcional a la primera potencia de la concentración para un proceso estrictamente de adsorción superficial; como se aprecia en la Figura 3, la adsorción de fenol en la geometría Honeycomb y Disco se encuentra mucho más distante de este tipo de comportamiento, a pesar de tener un buen grado de correlación para el modelo descrito (98,60%). Además, como se observa en las Tablas 2 y 3, presentan valores teóricos en el equilibrio bastante lejanos de los experimentales (Honeycomb (24,74%) y Disco (134,05%) respectivamente).

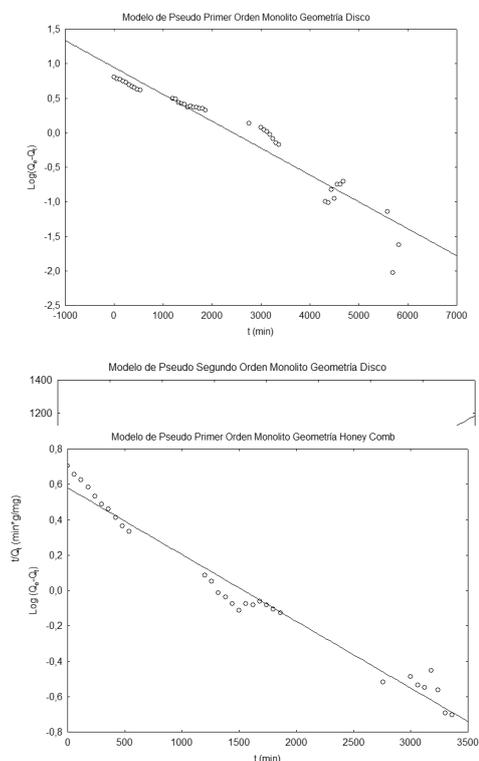


Figura 3. Correlación teórica lineal de los datos obtenidos para el modelo cinético de pseudo primer orden, geometrías disco y honeycomb.

Tabla 1. Consolidado constantes obtenidas para los diferentes modelos de isoterma de adsorción para ambas geometrías.

Modelo Isoterma de adsorción	Freundlich			Langmuir			Temkin			Toth				Redlich Paterson			
	K_f ((mg/g)(L/mg))	n	R^2	$Q_{máx}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	β (J/mol)	α (L/g)	R^2	b_T	n_T	$Q_{máx}$ (mg/g)	R^2	β	K_{sp} (L/g)	a_{sp} (L/mg)	R^2
Honeycomb	8,6254	2,99653	0,9811	27,534	0,2605	0,9709	5,5749	6,4675	0,9463	1,9457	0,2851	67,5012	0,9579	0,000001	0,9531	0,345	0,8580
Disco	10,943	3,6764	0,9893	30,3526	0,2637	0,9803	5,5472	8,3954	0,9577	1,4799	0,358	51,894	0,9603	0,8078	22,6354	1,5238	0,9577

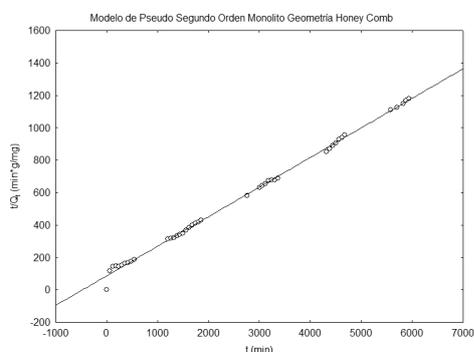


Figura 4. Correlación teórica lineal de los datos obtenidos para el modelo cinético de pseudo segundo orden, geometrías disco y honeycomb.

Observando la tabla 5, se puede observar el alto ajuste del modelo de pseudo segundo orden en la geometría honeycomb (99,87%), además de tener un bajo porcentaje de desviación (Tabla 2) en el valor teórico de la concentración de fenol en el equilibrio por gramo de carbón activado respecto al experimental (8,31%); para la geometría Disco, se puede confirmar que tiene un comportamiento desde las 50 horas con más tendencia al modelo de pseudo segundo orden, siendo reflejado este comportamiento en un bajo coeficiente de correlación (Tabla 5) R^2 (89,14%) y una desviación en el valor teórico de la concentración de fenol en el equilibrio por gramo de carbón activado respecto al experimental (Tabla 3) (23,69%).

Tabla 2. Comparación entre los valores obtenidos experimental y teóricamente para los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la geometría canal.

Modelo Cinético	Valor Q_e Teórico	Valor Q_e Experimental	% Desviación
Pseudo Primer orden	3,811	5,064	24,74
Pseudo Segundo orden	5,485	5,064	8,310

Tabla 3. Comparación entre los valores obtenidos experimental y teóricamente para los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden para la geometría disco.

Modelo Cinético	Valor Q_e Teórico	Valor Q_e Experimental	% Desviación
Pseudo Primer orden	15,101	6,452	134,05
Pseudo Segundo orden	7,9808	6,452	23,69

Ahora, observando los valores calculados para la difusión intrapartícula en las geometrías honeycomb y disco, es válido afirmar que existe relación de este mecanismo difusivo con el proceso de adsorción de los monolitos de carbón activado; cabe anotar, que hay factores externos que no permitieron una mayor transferencia de masa desde la so-

lución a adsorber hacia la superficie carbonosa, debido a la naturaleza del sistema empleado en la experimentación.

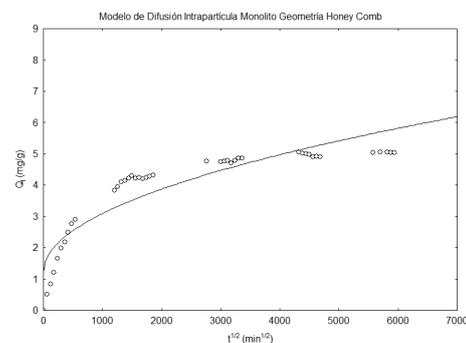
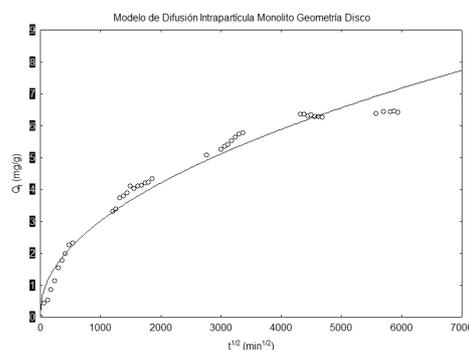


Figura 5. Correlación teórica lineal de los datos obtenidos para el modelo cinético de difusión intrapartícula, geometrías disco y honeycomb.

Sin embargo, en la geometría disco, se aprecia una buena correlación (R^2) en los datos obtenidos, lo que permitiría concluir una mayor incidencia de la difusión intrapartícula en el fenómeno de adsorción de fenol en soluciones acuosas con monolitos de carbón activado, además, recordando la importancia del parámetro C, es posible afirmar que la geometría disco ofrece mayor transporte del adsorbato a través de la estructura monolítica, ya que su valor (Tabla 4) C (0,1453) es pequeño, lo que facilitaría procesos internos de transferencia del adsorbato y la formación de una capa de adsorbato depositado en la superficie tendría un espesor bastante pequeño; en el caso de los monolitos con geometría Honeycomb, presenta un valor de correlación más pequeño, pero que no permite descartar este fenómeno como parte importante en el proceso de adsorción, respecto a los valores de C y K_f , esta geometría tiene una menor capacidad de difusión de adsorbato entre los poros de la estructura, creando una capa más gruesa ($C=1,2155$) que la geometría Disco; es importante observar que el valor de K_f es mayor en la geometría disco que en la geometría honeycomb, lo que demuestra la eficiencia de la geometría Disco frente a la Honeycomb, ya que, antes de empezar la parte experimental, se creería que por la forma de la estructura honeycomb, presentaría mayores

resultados respecto a la difusividad y adsorción de moléculas, como lo es el fenol en este caso.

Tabla 4. Constantes obtenidas para la difusión intrapartícula en ambas geometrías.

Geometría Monolito	K(mg/(g*min ^{0.5}))	C	R ²
Honeycomb	0,05942	1,2155	0,9140
Disco	0,09078	0,1453	0,9856

Sin embargo a pesar de estos interesantes resultados, la diferencia entre la capacidad de adsorción entre los monolitos tipo disco y honeycomb están relacionados con sus características texturales, es decir con el área superficial y la química.

Tabla 5. Factor de correlación (R²) para las dos (2) geometrías.

Geometría Monolito	Pseudo primer orden	Pseudo segundo orden	Difusión intraparticular
Disco	95,96	89,14	98,56
Honeycomb	98,60	99,87	91,40

CONCLUSIONES

Los resultados de esta investigación, demuestran que el carbón activado obtenido a partir de cáscara de coco, conformado en estructuras rígidas de geometría particular llamadas monolitos, tiene buenas capacidades de adsorción para la remoción de fenol en soluciones acuosas. Los resultados experimentales fueron analizados con los modelos de isoterma de adsorción de Langmuir, Freundlich, Toth, Temkin y Redlich-Paterson, encontrando que todos los modelos presentan un muy buen comportamiento en su factor de correlación (R²) para ambas geometrías (honeycomb y disco), exceptuando el caso de la geometría honeycomb con el modelo Redlich-Paterson. El fenómeno de adsorción es descrito por la formación de monocapa de adsorbato en la superficie del adsorbente, esto se puede afirmar debido a la isoterma tipo Langmuir obtenidas en el manejo de los datos experimentales. El estudio cinético de la adsorción de fenol en soluciones acuosas por parte de monolitos de carbón activado fue llevado a cabo con tres (3) modelos cinéticos: modelo de pseudo primer y modelo de pseudo segundo orden, y el modelo de difusión intrapartícula. Los datos experimentales permiten anotar que la adsorción de fenol presenta un comportamiento acorde al modelo cinético de pseudo segundo orden, con la difusión intrapartícula como uno de los pasos determinantes en el proceso de adsorción. El presente estudio concluye que emplear material de desperdicio como cáscara de coco para la obtención por vía química de carbón activado y sintetizándolo en estructuras rígidas llamadas monolitos, podría ser una alternativa interesante en el desarrollo de adsorbentes de bajo costo para la remoción de sustancias tóxicas como lo es el fenol, que están presentes en aguas de desecho de sectores industriales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio marco establecido entre la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de

Los Andes (Colombia). Una especial gratitud de los autores por la financiación parcial del Fondo especial "Proyecto Semilla" de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, para la realización de ésta investigación.

BIBLIOGRAFIA

1. Min-Woo, Jung.; Kyu-Hong, Ahn.; Yonghun, Lee.; Ki-Pal, Kim.; Jae-Seong, Rhee.; Jung Tae, Park.; Ki-Jung, Paeng. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). *Microchem J.* 70 (2), 23-131 (2001).
2. Moreno-Castilla, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon.* 42(1), 83-94 (2004).
3. Dabrowski, A.; Podkoscielny, P.; Hubicki, Z.; Barcza, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review. *Chemosphere.* 58(8), 1049-1070 (2005).
4. Haghseresht, F.; Nouri, S.; Finnerty, J.J.; Lu, G.Q. Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *J. Phys. Chem. B.* 106 (42), 10935-10943 (2002).
5. Febrianto, Jonathan.; Kosasih, Aline Natasia.; Sunarso, Yaka.; Ju, Yi-Hsu.; Indraswati, Nani.; Ismadji, Suryadi. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J.Hazard. Mater.*162(2-3), 616-645 (2009).
6. El Nemr, Ahmed.; Abdelwahab, Ola.; El-Sikayily, Amany.; Khaled, Azza. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel.. *J. Hazard. Mater.* 161(1), 102-110 (2009).
7. Johnson, Robert D.; Arnold, Frances H. The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. *Biochim Biophys Acta.* 1247(2) 293-297 (1995).
8. Liu, Yu.; Liu, Ya-Juan. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separ Purif Tech.* 61(3) 229-242 (2008).
9. Khambhaty, Yasmin.; Mody, Kalpana.; Basha, Shaik.; Jha, Bhavanath. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chem Eng J.* 145(3), 489-495 (2009).
10. Glimbert, Frédéric.; Morin-Crini, Nadia.; Renault, Francois.; Badot, Pierre-Marie.; Crini, Grégorio. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *J Hazard Mater.* 157(1), 34-46 (2008).
11. Hamdaoui, Oualid.; Naffrechoux, Emmanuel. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon, Part II: Models with more than two parameters. *J Hazard Mater.* 147(1-2), 401-411 (2007).
12. Herrejón Figueroa, Martha L.; Limón Rodríguez, Benjamín. Cinética e isotermas de adsorción de Pb(II) en suelo de Monterrey. *Revista Ingenierías.* 11(41) 24-31 (2008).
13. Moreno-Piraján, Giraldo Liliana. Study of activated carbons by pyrolysis of cassava peel in the presence of chloride zinc. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 87(2) 288-290 (2010).

Biodegradabilidad de aguas residuales agroindustriales fototratadas mediante catálisis heterogénea

Luz Edith Barba Ho*, Dorancé Becerra, Viviana Angulo, Liliana Salazar

Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente, Universidad del Valle

Calle 13 No. 100 – 00, A.A. 2536, Santiago de Cali, Colombia

Biodegradability of agro-industrial wastewater photo treatment by heterogeneous catalysis

Biodegradabilitat d'aigües residuals agroindustrials fototractades mitjançant catàlisi heterogènia

Recibido: 13 de junio de 2011; revisado: 27 de septiembre de 2011; aceptado: 29 de septiembre de 2011

RESUMEN

La agroindustria en Colombia, especialmente el cultivo de caña de azúcar, genera gran cantidad de aguas residuales provenientes del lavado de equipos de aplicación manual de mezclas de plaguicidas usados para la fumigación de los cultivos. Dados los efectos que estos vertimientos sin previo tratamiento causan al ambiente, se estudió la factibilidad de tratarlos usando un sistema fotocatalítico. Posteriormente, se determinó el nivel de biodegradabilidad de los efluentes, para observar la posibilidad de depurarlos completamente en un sistema acoplado fotocatalítico-biológico. Las aguas residuales evaluadas consistieron en una mezcla de tres herbicidas: Diurón, 2,4 D y Ametrina. Para el proceso fotocatalítico se utilizó un reactor de Placa Plana Inclinada (RPP), con dióxido de titanio en suspensión como catalizador y luz solar como fuente de radiación. La biodegradabilidad del efluente agroindustrial fototratado fue evaluada mediante la Prueba de Zahns-Wellens/EMPA – OECD 302B. Los resultados indican que a una energía acumulada de 18.75 kJ.L⁻¹ es factible realizar el acople de sistemas fotocatalíticos y biológicos, debido a que es la menor energía que brinda mayores remociones en términos de Demanda Química de Oxígeno- DQO (73%), Carbono Orgánico Disuelto-COD (26%) y concentraciones de Diurón (100%), 2,4 D (96%) y Ametrina (100%), luego del tratamiento biológico.

Palabras clave: Biodegradabilidad, efluentes agroindustriales, fotocatalisis, plaguicidas

SUMMARY

The Colombian agro industry, mainly the harvesting of sugar cane, generates a great amount of wastewaters from washing the equipment used for manual application of the pesticide mixtures that are used to fumigate the crops. Due to the effects that these untreated toxic wastewaters have in the environment; this study was conducted to assess the feasibility of their degradation by means of a photo catalytic system. Subsequently, the biodegradability level of the effluents was determined in order to observe the possibility of treating them by means of a photo catalytic-biological feedback system. The analyzed waste waters contained a mixture of herbicides Diuron, 2,4 D and Amethrine. The photocatalytic process used an inclined flat plate reactor with titanium dioxide (TiO₂) in suspension

as catalyst and sunlight as source of radiation. The biodegradability was evaluated using the Zahn Wellens/EMPA – OECD 302B Test.

The results indicate that for an accumulated energy of 18.75 kJ.L⁻¹, it is possible to achieve a photo catalytic-biological couple because it is the lowest energy which gives the best removal of chemical oxygen demand ,COD (73%), dissolved organic carbon ,DOC(26%) and pesticides concentration: Diuron (100%), 2,4 D (96%) and Amethrine (100%), with a biological post-treatment

Keywords: Agro industry wastewaters, biodegradability, pesticides, photo catalysis

RESUM

La agroindústria a Colòmbia, especialment el cultiu de canya de sucre, genera gran quantitat d'aigües residuals provinents del rentat dels equips d'aplicació manual de mesclades de plaguicides utilitzats per a la fumigació dels cultius. A la vista dels efectes que aquests abocaments sense tractament previ causen a l'ambient, es va estudiar la viabilitat de tractar-los utilitzant un sistema fotocatalític. Posteriorment, es va determinar el nivell de biodegradabilitat dels efluentes, per observar la possibilitat de depurar-los completament en un sistema acoblat fotocatalític-biològic. Les aigües residuals estudiades van consistir en una barreja de tres herbicides: Diuron, 2,4 D i Ametrina. Pel procés fotocatalític es va utilitzar un reactor de Placa Plana Inclinada (RPP), amb diòxid de titani en suspensió com a catalitzador i llum solar com a font de radiació. La biodegradabilitat de l'efluent agroindustrial fototractat va ser avaluada mitjançant l'assaig de Zahns-Wellens/EMPA – OECD 302B. Els resultats indiquen que a una energia acumulada de 18.75 kJ.L⁻¹ és factible realitzar l'acoblament de sistemes fotocatalítics i biològics, pel fet que és la menor energia que proporciona les reduccions més elevades de Demanda Química d'Oxigen-DQO (73%), Carboni Orgànic Dissolt-COD (26%) i concentracions de Diuron (100%), 2,4 D (96%) i Ametrina (100%), després del tractament biològic.

Paraules clau: Biodegradabilitat, efluent agroindustrials, fotocatalisi, plaguicides

*Autor para la correspondencia:

luz.barba@correounivalle.edu.co; Tel: 572-3312175

1. INTRODUCCIÓN

Entre los herbicidas más utilizados en los cultivos de caña de azúcar se encuentran: Ametrina, Diurón, Asulam, Dicamba, 2,4D-amina, Atrazina, Hexazinona, Pendimetalin y MSMA (Jiménez, 2007). La aplicación de plaguicidas en cultivos es una fuente importante de contaminación de las aguas, junto con las plantas productoras de plaguicidas y las aguas de lavado procedentes de contenedores y equipos de pulverización (Malato y Blanco, 2006).

Las tecnologías existentes para el tratamiento de aguas residuales involucran los tratamientos biológicos, físicos y químicos, no obstante las características tóxicas y biorrecalcitrantes de los plaguicidas se convierten en una limitante para la aplicación de tratamientos biológicos. Respecto a tratamientos físicos como el uso de carbón activado se tiene que ocurre una retención de los contaminantes más no su destrucción, lo que se traduce en un transporte de la contaminación de un medio a otro. Finalmente, los tratamientos químicos como los procesos avanzados de oxidación (PAOs) tienen asociados un alto consumo de energía y costos elevados. (Sarria et al, 2003). Por lo tanto, en este trabajo se estudió la factibilidad de aplicación de una tecnología híbrida que permita el tratamiento de un efluente agroindustrial con contenido de los plaguicidas 2,4D, Ametrina y Diurón generado en un ingenio azucarero del Valle del Cauca. Esta tecnología híbrida consiste en la combinación de un proceso avanzado de oxidación (Fotocatálisis Heterogénea) con un proceso biológico, que maneja como principio utilizar la fotocatalisis como pretratamiento para modificar la estructura química de los contaminantes transformándolos en compuestos intermediarios menos tóxicos y más biodegradables, de ésta forma el tratamiento biológico tiene como función completar la degradación de la carga contaminante. Esta factibilidad de acople ha sido estudiada por Lapertot et al (2008) con buenos resultados, al igual que ha sido importante por generar intermediarios parcialmente degradados que pueden completar su degradación en un tratamiento biológico secundario (Farré et al, 2007; Zapata et al, 2009). En tal sentido éste trabajo representa beneficios como: contribución al estudio de tecnologías para el control de contaminación, conservación del ambiente y la protección de la salud humana.

La biodegradabilidad es un parámetro determinante en el comportamiento ambiental de las sustancias químicas y una propiedad deseable de los productos que se liberan en grandes cantidades en el medio natural, tales como detergentes y plaguicidas. La biodegradación puede ser "primaria" y conducir a simples alteraciones estructurales del compuesto, o bien implicar su conversión a productos inorgánicos de bajo peso molecular y constituyentes celulares, en cuyo caso se denomina "biodegradación última" o "Mineralización" (Vázquez y Beltrán, 2004). La Prueba de Biodegradabilidad Intrínseca (OECD 302B), tiene como objetivo determinar la biodegradabilidad inherente, la cual indicará la potencialidad para que un tóxico sea degradado en el ambiente, pero esto no significa que en realidad el tóxico vaya a encontrar un medio tan favorable en la naturaleza para ser degradado. La prueba ha sido estudiada satisfactoriamente para mezclas acuosas de plaguicidas lográndose resultados exitosos (Lapertot et al, 2006). También ha sido una prueba muy importante en la cuantificación de la eficiencia de los procesos avanzados de oxidación (Coelho et al, 2009).

Con el fin de determinar el comportamiento del reactor RPP en un sistema de tratamiento de aguas residuales

acoplado con procesos biológicos, se evaluó la biodegradabilidad de efluentes de este reactor para diferentes niveles de energía acumulada usando la Prueba de Zahn Wellens/EMPA – OECD 302B.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El dióxido de Titanio, se utilizó en su presentación comercial Degussa Aeroxide TiO₂ P-25, con 79% de anatasa y 21% de rutilo (No CAS 13463-67-7) en polvo, color blanco, inodoro, pH 3.5-4.5 unidades (40 g. L⁻¹) 20 °C, Temperatura de fusión 1850 °C y densidad 3.80 g.cm⁻³.

El agua residual estudiada corresponde a un efluente agroindustrial producto del lavado del tanque donde se preparan las formulaciones de plaguicidas y de los implementos utilizados para su aplicación en los cultivos de caña de azúcar. El ingenio utiliza en total cuatro formulaciones de diferente composición de los plaguicidas Diurón, 2,4 D y Ametrina, y de los coadyudantes Inex-A y Cosmoaguas. Para las pruebas se seleccionó la mezcla que presentaba el mayor contenido de plaguicidas, por ser la que representa los mayores problemas de contaminación para el ambiente. Los plaguicidas se utilizaron en su presentación comercial: Karmex WP (Diurón) de la Griffin de Colombia S.A (No CAS 330-54-1) en forma de gránulos dispersables de color café claro con 80% de ingrediente activo (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea); Profiamina 720 SL (2,4 D) de Proficol Andina B.V, concentrado líquido, soluble en agua color ámbar claro con un ligero olor a amoníaco, pH 7.0-11.0 unidades y densidad de 1.23 g.cm⁻³, con una composición de ingrediente activo de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (720 g.L⁻¹) equivalente a 864 mg.L⁻¹ en forma de sal dimetilamina (No CAS 94-75-7) y Agrogen 500 SC (Ametrina), de Nufarm de Colombia S.A, ingrediente activo, 2-etilamina-4-isopropilamina-6-metil-s-triazina, polvo de color blanco con una densidad específica de 1.19 g.cm⁻³, punto de fusión de 88 a 89°C, solubilidad en agua de 2.09x10⁻² mg.L⁻¹ a 25°C (No CAS 834-12-8). Los coadyudantes usados fueron: Cosmoaguas, de Cosmoagro, (TRIADA EMA S.A), polvo blanco soluble en agua, densidad 1.62 g.cm⁻³, pH 4.6 unidades, con 44.5% de citratos reguladores de pH y 55.5% de edetatos quelantes; Inex-A de Cosmoagro (TRIADA EMA S.A), concentrado líquido color azul claro, pH 6.8-7.8 unidades, peso específico de 1.01 a 1.08 g.cm⁻³, con una composición de 88.06 g.L⁻¹ de alquil políeter alcohol etoxilado, 62.85 g.L⁻¹ de alquil poliglicol y 112.76 g.L⁻¹ de aril polietoxietanol. El afluente a tratar se preparó adicionando 36 ml de mezcla de plaguicidas (Diurón, 2,4-D y Ametrina) y 12 g de TiO₂ en 20 litros de agua potable, para unas concentraciones finales de 200 mg O₂ L⁻¹ de DQO y de 600 mg.L⁻¹ de TiO₂. A la mezcla se le ajustó el pH a 6.0 unidades y se sometió al proceso de foto oxidación hasta alcanzar las diferentes energías acumuladas a un caudal constante de 42 L.min⁻¹. Para la realización de la Prueba de biodegradabilidad se sembraron cuatro reactores de 2.5 L para cada uno de los efluentes fototratados a energías acumuladas en el RPP de 0, 18.75, 37.5 y 56.25 kJ.L⁻¹. Estos reactores contenían medio mineral de nutrientes, mezcla de plaguicidas fototratada en las concentraciones resultantes luego del fototratamiento, y 600 mg.L⁻¹ de SSV de lodo inoculo (colectado de una planta de tratamiento de aguas residuales domésticas por lodos activados). Adicionalmente se corrieron en paralelo reactores blanco y reactores de control con la sustancia de referencia (etilenglicol). El seguimiento del ensayo se realizó mediante mediciones de pH, Tem-

peratura, DQO, COD, Concentración de plaguicidas, Sólidos Suspendidos Totales (SST) y Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV). Las mediciones de COD se realizaron en un equipo analizador de Carbono Orgánico Total marca Shimadzu 5050 (Modo de cuantificación NPOC) con una solución de ftalato ácido de potasio ($C_8H_5KO_4$) como patrón de calibración estándar. La DQO se midió en un espectrofotómetro UV-160A Shimadzu, utilizando solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) como oxidante en medio fuertemente ácido (H_2SO_4) y como patrón una solución de ftalato ácido de potasio. La determinación de la concentración de plaguicidas se realizó en un equipo de High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Shimadzu LC2010A HT con detector UV de longitud de onda variable, bajo las siguientes características cromatográficas: flujo de 1ml/minuto, una fase móvil de 45% buffer de ácido fosfórico (pH 3) - 55% metanol y una longitud de onda de 206 nm. Estos parámetros se analizaron siguiendo las metodologías y técnicas de los Métodos Estándar de Agua y Aguas Residuales (APHA-AWWA-WPCF, 2005)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estudió la biodegradabilidad de los efluentes fototratados en el RPP a fin de determinar la viabilidad y condiciones de operación de un sistema acoplado para el tratamiento de estas aguas residuales agroindustriales. Esta fue evaluada a diferentes niveles de energía acumulada, 0, 18.75, 37.5 y 56.25 $kJ.L^{-1}$, con el fin de determinar como afecta el tratamiento fotocatalítico la biodegradabilidad de los plaguicidas, y de esta manera optimizar el tiempo de fototratamiento en el acople con sistemas biológicos. La Tabla 1 presenta las características del agua residual luego de ser fototratada y antes del tratamiento biológico.

Los resultados del seguimiento por DQO de los efluentes fototratados luego de la Prueba biodegradabilidad se presentan en la Figura 1. Los resultados de la prueba de biodegradabilidad muestran que el agua residual agroindustrial presentó una biodegradación alrededor del 70% para el día 28 (fin de la prueba), cuando las muestras fueron inicialmente fototratadas en el RPP a energías acumuladas de 18.75 y 56.25 $kJ.L^{-1}$. Mientras que a una energía acumulada de 37.5 $kJ.L^{-1}$, para el mismo tiempo de biodegradación, el efluente fototratado se biodegradó apenas en un 41% (eliminación en términos de DQO), posiblemente debido a los compuestos inhibidores que se originan en la transformación del Diurón a una energía acumulada de 37.5 $kJ.L^{-1}$, los cuales no se alcanzan a formar a 18.75 $kJ.L^{-1}$ y son fotodegradados a 56.25 $kJ.L^{-1}$. Partiendo del límite inferior de biodegradabilidad del 70% (en 28 días) establecido por la Prueba de Zahn Wellens/EMPA para considerar una sustancia como biodegradable, se presenta que las mezclas de plaguicidas fototratadas a energías de 18.75 y 56.25 $kJ.L^{-1}$ son biodegradables bajo las condiciones de la prueba, mientras que las muestras fototratadas a 37.5 $kJ.L^{-1}$ no son biodegradables. De lo anterior, se puede identificar que es factible acoplar procesos biológicos al Reactor de Placa Plana cuando éste opera a energías acumuladas de 18.75 y 56.25 $kJ.L^{-1}$, pues el efluente fototratado es biológicamente degradable.

Sin embargo, los resultados anteriores de DQO sólo dan indicios de la cantidad de materia orgánica que se oxidó o transformó parcialmente, pero no de la que se mineralizó. Para esto, se analizó la biodegradabilidad a partir el parámetro de COD a cada una de las energías acumuladas estudiadas. En la Figura 2 se presentan los resultados de

la biodegradabilidad de la mezcla de plaguicidas fototratada, con seguimiento por COD. Como se puede observar, la biodegradabilidad seguida por COD presenta un comportamiento similar para las tres energías estudiadas.

Tabla 1. Características agua fototratada en el reactor de Placa Plana Inclinada

Parámetro	18.75 $kJ.L^{-1}$	37.5 $kJ.L^{-1}$	56.25 $kJ.L^{-1}$
DQO ($mg O_2 L^{-1}$)	182.74	151.11	186.26
COD ($mg C.L^{-1}$)	70.48	73.38	60.59
DQO/COD	2.59	2.06	3.07
Diurón ($mg.L^{-1}$)	48.71	34.22	11.91
2,4 D ($mg.L^{-1}$)	12.77	6.17	0.3
Ametrina ($mg.L^{-1}$)	16.97	12.52	6.73

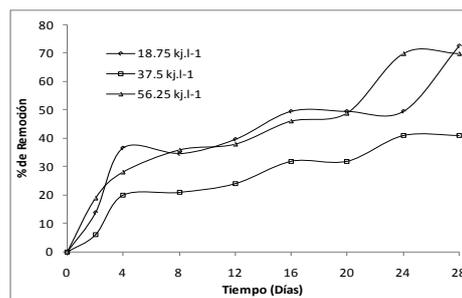


Figura 1. Biodegradación Mezclas de Plaguicidas Fototratadas, seguimiento por DQO (Prueba de Zahn Wellens/EMPA).

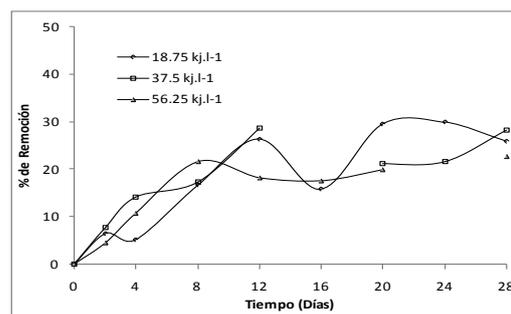


Figura 2. Biodegradación Mezclas de Plaguicidas Fototratadas, Seguimiento por COD. (Prueba de Zahn Wellens/EMPA)

El pretratamiento en el RPP a las tres energías acumuladas conduce a biodegradabilidades similares para el efluente fototratado de aproximadamente un 24%. Estos resultados indican que los efluentes del RPP, fototratados a energías acumuladas de 18.75 y 56.25 $kJ.L^{-1}$, se biotransforman a metabolitos en aproximadamente un 70% (seguimiento por DQO) y mineralizan en un 24% (seguimiento por COD), mientras que a la energía de 37.5 $kJ.L^{-1}$ el efluente fototratado es biodegradado solo un 45% y mineralizado un 24%.

Para verificar que el mecanismo predominante de biodegradación de los plaguicidas durante la prueba de biodegradabilidad fue la biotransformación a metabolitos (y no la mineralización a CO_2), se realizaron análisis de los plaguicidas 2,4 D, Diurón y Ametrina durante el periodo de ensayo. Los resultados se presentan en las Figuras 3, 4 y 5. De los resultados obtenidos se puede observar que para las 3 energías acumuladas evaluadas, la remoción de 2,4 D en los reactores biológicos fue del 100%. La rapidez inicial con la que se presenta la biotransformación del 2,4 D, a pesar de su gran tamaño molecular y carácter tóxico, puede estar relacionada con su solubilidad en agua, 0.62 $g.L^{-1}$ a 20° C, el cual es un valor alto y hace que los microorganismos no tengan inconvenientes para pasarle a través de la membrana celular e iniciar su metabolización. Por su parte, la remoción de Ame-

trina en estos reactores fue variable con respecto a la energía acumulada, la mayor biodegradación se obtuvo para la energía acumulada de 56.25 kJ.L^{-1} (100%); las remociones para las energías de 18.75 y 37.5 kJ.L^{-1} fueron del 69% y 57% respectivamente. La baja biodegradabilidad obtenida para la Ametrina, a pesar del tratamiento previo por fotocatalisis, coincide con lo reportado por Kontchou y Gschwind (1999), quienes obtuvieron una degradación del 30% para un periodo de 16 días en reactores aerobios en batch, y se puede atribuir a la alta electronegatividad del grupo tiometil que le confiere cierta estabilidad a las atrazinas en general. En cuanto al Diurón, se obtuvieron remociones en los biorreactores del 92%, 85% y 100% para las energías de 18.75 , 37.5 y 56.25 kJ.L^{-1} respectivamente. La ausencia de una biodegradación del total de Diurón presente en las muestras tratadas, para 18.75 y 56.25 kJ.L^{-1} , está asociada a dos factores principalmente: 1) Adsorción del Diurón en la fracción orgánica del lodo inoculo, lo que reduce la biodisponibilidad del Diurón y su potencial de biodegradación (Yang et al, 2006); y 2) La degradación fotocatalítica y biológica del Diurón, procede a través de la demetilización sucesiva del grupo urea, seguido de una hidrólisis sobre el enlace amida dando como resultado la generación de 3,4-dicloroanilina, el cual es un compuesto más tóxico que el Diurón (Giacomazzi y Cochet, 2004).

Por otro lado, teniendo en cuenta la alta estabilidad de los anillos bencénicos y nitrogenados, se puede esperar que los microorganismos transformen mayoritariamente los grupos laterales del Diurón o al 2,4-D, antes de degradar el anillo nitrogenado de la Ametrina o el anillo bencénico de los subproductos del 2,4-D y el Diurón. Esta puede ser una razón del bajo porcentaje de biodegradación de éste efluente, que los compuestos nitrogenados subproductos de la degradación de los plaguicidas, pueden generar inhibición sobre los microorganismos, frenando el proceso degradativo de los plaguicidas y sus metabolitos.

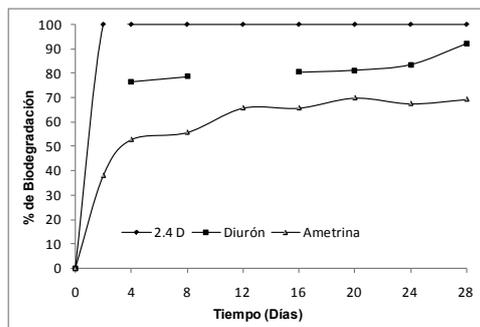


Figura 3. Porcentajes de Biodegradación de Plaguicidas, Reactor de Placa Plana (18.7 kJ.L^{-1}) – Prueba de Zahn Wellens/EMPA

Lo anterior confirma la hipótesis de una biotransformación parcial de los plaguicidas a metabolitos durante su tratamiento en los reactores de Placa Plana Inclinada y de la Prueba de Zahn Wellens/EMPA, pues al final del experimento no queda nada de los plaguicidas originales, pero aún se puede observar la presencia de sustancias que aportan DQO y COD al medio, principalmente compuestos ricos en nitrógeno (anillos nitrogenados de la Ametrina). De esta manera, para evitar un efluente rico en compuestos nitrogenados, se considera que el acople fotocatalítico – biológico debe incluir un proceso biológico en el cual se desarrollen fenómenos de nitrificación, por ejemplo lagunas de estabilización.

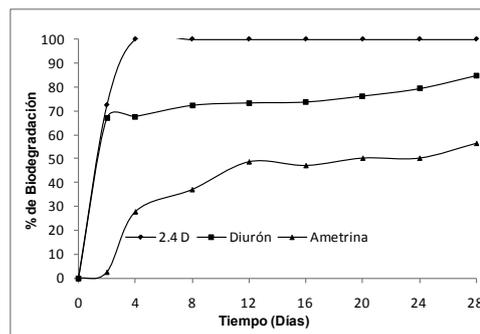


Figura 4. Porcentajes de Biodegradación de Plaguicidas, Reactor de Placa Plana (37.5 kJ.L^{-1}) – Prueba de Zahn Wellens/EMPA

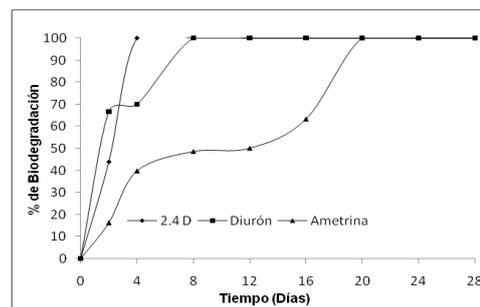


Figura 5. Porcentajes de Biodegradación de Plaguicidas, Reactor de Placa Plana (56.25 kJ.L^{-1}) – Prueba de Zahn Wellens/EMPA.

Finalmente, para seleccionar el nivel de energía acumulada a la cual debe operar el fotorreactor en el acople con el proceso biológico es necesario analizar, en conjunto, la información de los porcentajes de eliminación de contaminantes seguidos a partir de los parámetros medidos en cada una de las energías acumuladas de los reactores de Placa Plana y Prueba de Zahn Wellens/EMPA (Tabla 2 y Figura 6).

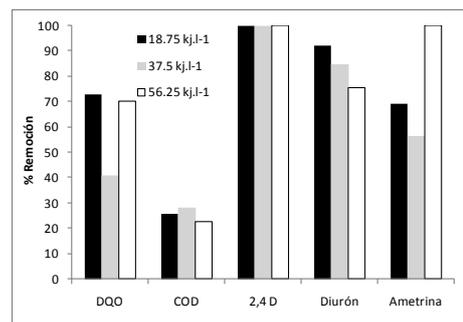


Figura 6. Eliminación de DQO, COD y plaguicidas (2,4 D, Diuron y Ametrina), Reactor de Placa Plana – Prueba de Zahn Wellens/EMPA.

Como se puede observar las energías acumuladas que ofrecen mayores remociones para los procesos fotocatalíticos y biológicos en acople, en términos de los parámetros evaluados, corresponden a 18.75 y 56.25 kJ.L^{-1} . Sin embargo, y a pesar de que la energía de 56.25 kJ.L^{-1} triplica a la de 18.75 kJ.L^{-1} , las remociones de DQO y COD registradas para estas dos energías en el acople Reactor de Placa Plana – Prueba de Zahn Wellens/EMPA son muy similares, es así como la diferencia entre las remociones

de una y otra energía no difieren en más del 10%, error aceptable para DQO y COD (Gutiérrez et al. 2007).

Tabla 2. Porcentajes de eliminación de plaguicidas en el acople reactor de Placa Plana Inclínada – Prueba de Zahn Wellens/EMPA

Parámetro	% Eliminación								
	Fotocatálisis			Proceso Biológico			Acople		
	18.75	37.5	56.25	18.75	37.5	56.25	18.75	37.5	56.25
DQO	12	22	33	73	41	70	76	54	80
COD	3	11	13	26	28	23	28	36	33
2,4 D	55	79	100	100	100	100	100	100	100
Diurón	26	52	83	92	85	100	94	93	100
Ametrina	33	50	77	69	57	100	79	79	100

A partir de los resultados anteriores se propone una energía acumulada de 18.75 kJ.L⁻¹ para el funcionamiento del Reactor de Placa Plana en el acople de procesos fotocatalíticos y biológicos para la descontaminación de aguas residuales con contenido de plaguicidas, pues es la menor energía que brinda mayores remociones en términos de DQO, COD y concentración de Diurón, 2,4 D y Ametrina.

4. CONCLUSIONES

La fotocatalisis con TiO₂ en un Reactor de Placa Plana Inclínada acoplada a procesos biológicos constituye una alternativa viable para el tratamiento de aguas residuales agroindustriales con contenido de plaguicidas, pues logra altas eficiencias de remoción de contaminantes (DQO y plaguicidas) en cortos periodos de tiempo.

La degradación de los plaguicidas Diurón, Ametrina y 2,4 D en el sistema acoplado consiste en la biotransformación a metabolitos intermediarios que pueden llegar a inhibir a los microorganismos del biorreactor (principalmente anillos bencénicos y anillos nitrogenados).

Para evitar un efluente rico en compuestos nitrogenados, se considera que el acople fotocatalítico – biológico debe incluir un proceso biológico en el cual se desarrollen fenómenos de nitrificación, por ejemplo lagunas de estabilización. Realizar acoples con otros procesos previos de tratamiento, tales como la fotocatalisis, potencializa el uso de los procesos biológicos como etapa final de tratamiento, ya que un pretratamiento fotocatalítico permite alterar las características de toxicidad y biodegradabilidad de estas sustancias. Se recomienda como óptima para el acople en sistemas continuos, la energía acumulada de 18.75 kJ.L⁻¹, porque es la menor energía que brinda mayores remociones en términos de DQO, COD y concentración de Diurón, 2,4 D y Ametrina.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar sus agradecimientos a la Escuela Politécnica Federal de Laussane - EPFL y al Fondo de Cooperación Suiza- DDC (Direction Du Development et de la Cooperation) por la financiación del proyecto Biosolar Detox (Development of a coupled solar-biological system for the disinfection and elimination of organic contaminants in drinking and wastewaters in rural areas of Colombia).

BIBLIOGRAFÍA

1. APHA-AWWA-WPCF / American Public Health Association - American Water Works Association - Water

Environment Federation - Water Pollution Control Facility (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21^o Edition.

2. Coelho, A. D., Sans, C., Agüera, A., Gómez, M. J., Esplugas, S. y Dezotti, M. (2009). Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Science of The Total Environment*, 407 (11-15), 3572-3578.
3. Farré, M. J., Franch, M. I., Ayllón, J. A., Peral, J. y Doménech; X. (2007). Biodegradability of treated aqueous solutions of biorecalcitrant pesticides by means of photocatalytic ozonation. Original Research Article, *Desalination*, 211 (1-3), 22-33.
4. Giacomazzi, S. y Cochet, N. (2004). Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere*, 56 (11), 1021-1032.
5. Gutiérrez, H. M., Barba, L. E. y Materón H. (2007). Movilidad de los plaguicidas carbofuran e imidacloprid en un suelo Typic Humitropept. *Revista Agronomía Colombiana*. 25 (1), 160-167.
6. Jiménez, A. (2007). Manual de producción y paquete tecnológico de caña de azúcar. Secretaria de Desarrollo Rural del Estado de Puebla. México.
7. Kontchou, C. Y. y Gschwind, N. (1999). Biodegradation of s-Triazine Compounds by a Stable Mixed Bacterial Community. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 43 (1), 47-56.
8. Lapertot, M., Ebrahimi, S., Oller, I., Maldonado, M. I., Gernjak, W., Malato, S. y Pulgarín, C. (2008). Evaluating Microtox[®] as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using Fe³⁺ and TiO₂ solar photo-assisted processes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 69 (3), 546-555.
9. Lapertot, M., Pulgarín, C., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Pérez-Estrada, L., Oller, I., Gernjak, W. y Malato, S. (2006). Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Research*, 40 (5), 1086-1094.
10. Malato, S. y Blanco, J. (2006). Tecnología solar aplicada a la depuración de agua conteniendo plaguicidas. Problemática de las aguas contaminadas con plaguicidas. Plataforma Solar de Almería CIEMAT - Ministerio de Educación y Ciencia. Almería, Madrid. Páginas 51-76.
11. Organization For Economic Cooperation And Development - OECD (1992). Guidelines for Testing of Chemicals "Test Zahn Wellens/EMPA, Activated Sludge, OECD 302B".
12. Sarria, V., Deront, M., Peringer, P. y Pulgarín, C. (2003). Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron III photoassisted- biological treatment. *Catalysis Today*, 40 (3), 231-246.
13. Vázquez, G. y Beltrán, R. (2004). Pruebas normalizadas para la evaluación de la biodegradabilidad de sustancias químicas - Una revisión. Venezuela, *Inter-ciencia*, 29 (10), 568-573.
14. Yang, Y., Sheng, G. y Huang, M. (2006) Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char. *Science of the Total Environment*, 354 (2-3), 170-178.
15. Zapata, A., Velegraki, T., Sánchez-Pérez, J. A., Mantzavinos, D., Maldonado, M. I. y Malato, S. (2009). Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (3-4-20), 448-454.

Clasificación y cribado virtual de candidatos a fármaco anticoccidiales mediante el empleo de una estrategia probabilística de combinación de la información

Maykel Cruz-Monteagudo^{1,2,*}, Fernanda Borges^{1,**}, M. Natália D.S. Cordeiro³,
Raylen Escobar-Roman⁴, Raudel Olazabal-Rios⁵, Elena Rosa Dominguez^{2,6}

¹ CIQ, Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Sciences, University of Porto, 4169-007 Porto, Portugal.

² Centro de Estudios de Química Aplicada - Facultad de Química y Farmacia & Grupo de Simulación Molecular y Diseño de Fármacos - Centro de Bioactivos Químicos, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. ³ REQUIMTE, Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Sciences, University of Porto, 4169-007 Porto, Portugal. ⁴ Centro de Toxicología de Villa Clara, Universidad Médica de Villa Clara, Santa Clara, 50100, Cuba. ⁵ Centro de Estudios Jardín Botánico, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. ⁶ Instituto Tecnológico de Toluca (ITT), 52140 Metepec, México.

A probabilistic strategy of data fusion for the classification and virtual screening of anticoccidial drug candidates

Classificació i cribratge virtual de candidats a fàrmacs anticoccidials mitjançant

l'ús d'una estratègia probabilística de combinació de la informació

Recibido: 16 de mayo de 2011; aceptado: 21 de julio de 2011

RESUMEN

En el presente trabajo se empleó la Teoría de Dempster-Shafer (TDS) en la implementación de una estrategia conjunta de clasificación y/o cribado virtual de candidatos a fármaco con potencial actividad anti-coccidia, basada en la combinación de la información proveniente de múltiples modelos QSAR derivados de diferentes representaciones de la estructura molecular. El resultado de la aplicación de esta estrategia condujo a un desempeño significativamente superior al uso individual de modelos de clasificación, lográndose porcentajes de exactitud/sensibilidad/especificidad superiores al 94%/86%/96% y 86%/75%/89% en las series de entrenamiento y predicción, respectivamente. A su vez, la aplicación de esta estrategia conjunta condujo a medidas de enriquecimiento significativamente superiores al uso individual de modelos predictivos como herramientas para el cribado virtual. Todos estos resultados sugieren que el empleo de la Teoría de Dempster-Shafer (TDS) como base teórica para la implementación de una estrategia conjunta de clasificación y/o cribado virtual puede ser eficientemente empleada en el proceso de descubrimiento y desarrollo de nuevos candidatos a fármaco con potencial actividad anti-coccidia y de esta forma contribuir a superar los problemas de resistencia a las terapias actuales.

Palabras Clave: Fármacos Anticoccidiales, Teoría de Dempster-Shafer, Teoría de la Credibilidad, Predicción de Consenso, QSAR, Quimioinformática

SUMMARY

In the present work, Dempster-Shafer Theory (DST) was employed for the implementation of a combined strategy

for classification and/or virtual screening of potential anticoccidial drug candidates, based on the combination of the information provided by multiple QSAR models which are derived from different molecular structure representations. The application of such a strategy lead to a classification performance superior to the individual use of QSAR models, achieving accuracy/sensitivity/specificity values over 94%/86%/96% and 86%/75%/89% on training and predicting series, respectively. Parallely, the application of such a strategy lead to values of enrichment metrics significantly superiors to the individual use of QSAR models as virtual screening tools. All these results suggest that the use of DST as the theoretical probabilistic base for the implementation of a combined classification and/or virtual screening strategy can be efficiently employed on the process of discovery and development of novel potential anticoccidial candidates, contributing in this way to overcome the emergence of resistance to current therapies.

Key Words: Anticoccidial Drugs, Belief Theory, Chemoinformatics, Consensus Prediction, Dempster-Shafer Theory, QSAR

RESUM

En el present treball es va utilitzar la teoria de Dempster-Shafer (TDS) en la implementació d'una estratègia conjunta de classificació i/o cribratge virtual de candidats a fàrmacs amb activitat anti-coccidial potencial, basada

*Autores para la correspondencia: *maikelcm@uclv.edu.cu; tel. +53 42 211863; **fborges@fc.up.pt; Tel. +351 226082802 Fax: +351 226082959;

en la combinació de la informació provinent de múltiples models QSAR derivats de diferents representacions de l'estructura molecular. El resultat de l'aplicació d'aquesta estratègia va conduir a un resultat significativament superior a l'ús individual de models de classificació, assolint percentatges d'exactitud/sensibilitat/especificitat superiors al 94%/86%/96% i 86%/75%/89% en les sèries de prova i de predicció, respectivament. De la mateixa forma, l'aplicació d'aquesta estratègia conjunta va conduir a mesures d'enriquiment significativament superiors que a l'ús individual de models predictius com a eines pel cribratge virtual. Tots aquests resultats suggereixen que l'ús de la teoria de Dempster-Shafer (TDS) com a base teòrica per a la implementació d'una estratègia conjunta de classificació i/o cribratge virtual pot ser utilitzada eficientment en el procés de descobriment i desenvolupament de nous candidats a fàrmacs amb possible activitat anti-coccidial i d'aquesta manera contribuir a superar els problemes de resistència a les teràpies actuals.

Paraules clau: Fàrmacs anticoccidials, teoria de Dempster-Shafer, teoria de la Credibilitat, predicció de Consens, QSAR, quimioinformàtica

1. INTRODUCCIÓ

La coccidiosis es una enfermedad parasitaria que afecta a diversas especies de aves y mamíferos y que ocasiona importantes pérdidas económicas (1). Las formas de control de la coccidiosis aviar se basan esencialmente en el uso de fármacos (coccidicidas, coccidiostatos) o a través de la vacunación, principalmente, la administración oral de diversas especies atenuadas de *Eimeria* (2). Los organismos de control sanitario no autorizan la introducción de vacunas que contengan especies de *Eimeria* que no existan en el país, ya que siendo vacunas vivas, significaría un riesgo de introducir la especie. En la actualidad, sólo están disponibles vacunas para prevenir la coccidiosis en aves de la especie *Gallus domesticus* (3, 4). Por esta razón, los esfuerzos se centran en el empleo de fármacos coccidicidas o coccidiostáticos. En la actualidad la búsqueda de nuevos fármacos anticoccidiales se ha convertido en un aspecto fundamental para poder contrarrestar la enfermedad (5, 6). El gran costo y la lentitud del proceso de descubrimiento y optimización de nuevos candidatos a fármacos a través del método tradicional, basado en ensayos de prueba y error, dificulta en gran medida que las industrias farmacéuticas puedan dar una respuesta efectiva a esta problemática (7-10).

En la actualidad, el cribado virtual de bibliotecas químicas ha emergido como una nueva y atractiva alternativa (11-13). Por este medio, se usan varias técnicas computacionales para seleccionar un número reducido de compuestos potencialmente activos a partir de bibliotecas químicas reales o virtuales. El principal objetivo de este enfoque es discriminar las moléculas que constituyen potentes candidatos, de las inactivas o de las moléculas menos potentes. Si tenemos en cuenta que el paso limitante en el descubrimiento y desarrollo de nuevos fármacos continúa siendo la identificación y la optimización de nuevos compuestos líderes de un modo efectivo (en el menor tiempo posible y a un coste razonable), el enfoque del diseño/descubrimiento de fármacos asistido por ordenador ofrece una alternativa complementaria a considerar (13). Este procedimiento engloba todas las técnicas asistidas

por ordenador usadas en el diseño/descubrimiento y optimización de compuestos con propiedades deseadas y ha jugado un papel fundamental en el desarrollo de diversos fármacos que se encuentran en la actualidad en el mercado (14). La aplicación de métodos computacionales al desarrollo de fármacos evita costosas tareas de síntesis y bio-ensayos, que se hacen solamente después de la exploración de los conceptos iniciales con modelos teóricos entre los que sobresalen los estudios QSAR (de sus siglas en inglés, *Quantitative Structure-Activity Relationships* o Relaciones Cuantitativas Estructura-Actividad) (12). Por tanto, los métodos computacionales tienen el potencial para transformar el descubrimiento de fármacos en sus etapas iniciales con un consecuente en términos de tiempo y recursos.

En este trabajo se propone la implementación de una estrategia de clasificación conjunta basada en el uso de teorías probabilísticas. Específicamente, la Teoría de Dempster-Shafer (TDS) (15-17) permitirá la discriminación de compuestos con potencial actividad anti-coccidia a partir de una biblioteca de compuestos reportada en la literatura (5), mediante la integración de la información proveniente de un conjunto de modelos basados en diferentes representaciones moleculares.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Conformación de la base de datos

La base de datos reportada por González-Díaz y colaboradores (5) fue empleada en nuestro trabajo para la obtención de varios modelos de clasificación. La misma está conformada por un conjunto de 178 compuestos químicos orgánicos de los cuales 38 poseen actividad anti-coccidia reportada. Esta serie original fue dividida aleatoriamente para diseñar dos series diferentes de compuestos anti-coccidia y dos series adicionales de compuestos inactivos. Un total de 30 compuestos con actividad anti-coccidia reportada y 103 compuestos inactivos conforman la serie de entrenamiento, mientras que el resto se reservó para ser usados como serie de predicción externa, tal y como se emplearon en el trabajo original de González-Díaz y colaboradores (5). Los detalles relativos a la identificación, estructura molecular, distribución de compuestos en cada clase y series de entrenamiento y predicción pueden consultarse en el material suplementario del presente artículo.

2.2. Métodos computacionales y análisis estadístico

Las estructuras moleculares de todos los compuestos fueron representadas en ChemBioDraw Ultra 12.0 (18). Las estructuras fueron inicialmente optimizadas por el método MM2 de mecánica molecular (19, 20) implementado en ChemBio3D Ultra 12.0 (21) para obtener geometrías de partida razonables para cada compuesto. Las estructuras fueron adicionalmente optimizadas por un método semi-empírico de orbitales moleculares implementado en el programa MOPAC 6.0 (22). El método Hamiltoniano PM3 (23) fue usado para obtener estructuras optimizadas con geometrías correspondientes a su mínimo energético. Posteriormente, los 1664 descriptores moleculares implementados en el software DRAGÓN 5.4 (24) fueron calculados. Para reducir información redundante que podría conducir a correlaciones casuales, descriptores con valores constantes o cercanos a valores constantes, así como aquellos con una correlación por pares mayor a 0.9 fueron excluidos del posterior proceso de selección de variables.

Este proceso de reducción de variables se aplicó por separado a cada una de las 20 familias de descriptores moleculares implementadas en el software. La dimensión de los descriptores moleculares (0D, 1D, 2D y 3D), las familias de descriptores incluidas dentro de cada clase y el número de descriptores de cada familia son mostrados en la Tabla 1. También se muestra en esta tabla esta información posterior al proceso de reducción de variables, a partir de la cual se llevará a cabo el proceso de selección de variables.

Tabla 1. Descriptores moleculares implementados en el software DRAGÓN 5.4 que fueron calculados para cada compuesto y la conformación de los mismos luego del proceso de reducción de variables.

FAMILIA	DIMENSIÓN	NÚMERO DE DESCRIPTORES	
		Cálculo	Reducción de variables
Descriptores Constitucionales	0D	48	17
Descriptores de Carga	1D	14	6
Propiedades Moleculares	1D	29	7
Conteo de Grupos Funcionales	1D	154	66
Fragmentos Centrados en Átomos	1D	120	21
Descriptores Topológicos	2D	119	46
Conteo de Pasos y Caminos	2D	47	7
Índices de Conectividad	2D	33	9
Índices de Información	2D	47	15
Autocorrelaciones 2D	2D	96	40
Índices de Adyacencia entre Aristas	2D	107	7
Autovalores de Burden	2D	64	6
Índices Topológicos de Carga	2D	21	14
Índices basados en Autovalores	2D	44	6
Perfiles Moleculares de Randic	3D	41	2
Descriptores Geométricos	3D	74	23
Descriptores RDF	3D	150	33
Descriptores 3D-MORSE	3D	160	73
Descriptores WHIM	3D	99	25
Descriptores GETAWAY	3D	197	59
Total		1664	482

La selección de las variables más relevantes pertenecientes a cada una de las 20 familias fue conducida a través de la búsqueda sistemática del mejor subconjunto de variables (*best subset selection*) que minimiza el estadístico U de Wilk; con el objetivo de seleccionar el mejor modelo (25, 26), tal y como esta implementado en el módulo de Análisis Discriminante General (ADG) del paquete estadístico STATISTICA 8.0 (27). Teniendo en cuenta la relación entre casos y variables y con el objetivo de evitar la obtención de modelos sobreajustados el mayor subconjunto de variables a seleccionar en cada una de las 20 familias de descriptores fue limitado a 6 variables.

Haciendo uso de los descriptores moleculares previamente seleccionados como variables independientes o descriptivas es posible desarrollar una relación cuantitativa estructura-actividad lineal simple con la siguiente fórmula general:

$$Cocc. = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + \dots + b_k \cdot X_k \quad (1)$$

Para la obtención de las funciones de clasificación se eligió el Análisis Discriminante Lineal (ADL). Este modelo trata con la clasificación de un conjunto de diversos compuestos como pertenecientes o no a la clase de compuestos anti-coccidia. La variable (*Cocc.*) indica la pertenencia ($Cocc. = 1$) o no ($Cocc. = -1$) a la clase del compuesto en cuestión. En la ecuación, b_k representa los coeficientes de la función de clasificación determinados por mínimos cuadrados según esta implementado en el módulo de ADG del paquete estadístico STATISTICA 8.0 (27).

La calidad de los modelos ADL se determinó mediante la inspección de los porcentajes de buena clasificación del modelo, del estadístico U de Wilk como medida de el poder discriminante del modelo, la razón F de Fisher y su nivel de significación estadística (p) como medidas de la significación estadística de la ecuación y el cuadrado de la distancia de Mahalanobis (D^2) como medida de la separación entre clases. Se tuvo en cuenta además, la razón entre casos y variables incluidas en la ecuación así como el número de variables a ser explorado con el objetivo de evitar sobreajuste y/o correlaciones casuales (25, 26). La capacidad de ajuste de los modelos fue evaluada mediante la determinación del porcentaje de compuestos clasificados correctamente en cada una de las clases (%*Cocc.* y %*NoCocc.*) y de forma global (%*Total*). El poder predictivo de los modelos fue avaluado de la misma forma mediante el uso de una serie de predicción externa, la cual ha sido descrita anteriormente.

Los supuestos bajo los que se emplea el método de los mínimos cuadrados para la estimación de los coeficientes necesarios para lograr el mejor ajuste posible de una curva a un juego de datos determinado es conocidos como supuestos paramétricos. El cumplimiento de estos supuestos es un aspecto determinante en la aplicación de técnicas estadísticas multivariadas a estudios QSAR ya que la validez y significación estadística de un modelo está fuertemente condicionado esto. Entre los supuestos paramétricos más importantes se encuentran la normalidad (distribución normal de los residuales), la homoscedasticidad (homogeneidad de varianzas), la no colinealidad entre las variables que conforman la ecuación, y la linealidad (la correcta especificación de la forma matemática del modelo que en este caso establece una relación lineal entre la variable dependiente y las independientes) (26, 28)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Aplicación de la Teoría de Dempster-Shafer (TDS) a la clasificación y cribado virtual de compuestos con potencial actividad anti-coccidia

En teoría, si se cuenta con la posibilidad de acceder a varias predicciones provenientes de distintos modelos predictivos con relación a un problema común, debería esperarse que mientras mayor sea el grado de concordancia entre las predicciones provenientes de los distintos modelos predictivos, mayor deberá ser la confiabilidad de tales predicciones y viceversa. Los resultados dependerán, por supuesto, de la bondad de ajuste y predictividad del conjunto de modelos predictivos empleado. Además, el grado de incertidumbre de las predicciones de modelos predictivos basados en subconjuntos diferentes de descriptores moleculares será diverso. Por tanto, es necesario un marco teórico que brinde la posibilidad de fusionar resultados provenientes de esquemas predictivos diferen-

tes, independientes y con diverso grado de incertidumbre en sus predicciones. En el presente trabajo se propone la teoría de Dempster-Shafer (TDS) (15-17), también conocida como teoría de la credibilidad (*Belief Theory*) para lograr este objetivo. La TDS es una teoría matemática de la evidencia que ha sido desarrollada para combinar piezas separadas de información, las cuales pueden provenir de fuentes diversas (29). La TDS se basa en dos ideas: la idea de obtener el grado de credibilidad para una cuestión determinada a partir de probabilidades subjetivas para una cuestión relacionada; y la regla de Dempster para combinar tales grados de credibilidad cuando estos se basan en unidades independientes de evidencia (29).

Las bases de la TDS pueden rastrearse hasta la obra de George Hooper, quien publicó un artículo en las *Transacciones Filosóficas de la Sociedad Real/ Philosophical Transaction of the Royal Society* titulado "Cálculo de la credibilidad del testimonio humano/A calculation of the credibility of human testimony" (17). En este artículo Hooper formuló dos reglas que relacionan la credibilidad de los reportes con la credibilidad de los reporteros responsables de tales reportes (16).

Estas dos reglas son bastante simples. La *regla del testimonio sucesivo* plantea que si un reporte ha llegado a nosotros a través de n una cadena de reporteros, cada uno con un grado de credibilidad p , entonces la credibilidad del reporte es p^n . La *regla del testimonio concurrente* plantea que si un reporte es atestado de forma concurrente por n reporteros, cada uno con una credibilidad p , entonces la credibilidad del reporte es $1-(1-p)^n$; donde $0 \leq p \leq 1$. Por tanto, la credibilidad de un reporte se debilita por la transmisión del mismo a través de una cadena de reporteros, pero se fortalece por la concurrencia de los reporteros (16, 17).

Si hacemos una simple analogía de esta situación con la situación inicialmente expuesta concerniente a predicciones provenientes de distintos modelos predictivos con relación a un problema común, es posible notar que la TDS (específicamente la *regla del testimonio concurrente*) (16, 17) es totalmente aplicable. Solo es necesario sustituir "reporte" por "predicción" y "reportero" por "modelo predictivo" y el párrafo anterior describirá casi literalmente nuestro problema.

El desarrollo de un esquema de asignación de probabilidades es la función básica en la TDS, y es una expresión del nivel de confianza que puede adscribirse a una medición en particular. La asignación de probabilidades es también un elemento básico de la mayoría de los métodos de clasificación empleados como modelos predictivos. Específicamente el análisis discriminante lineal (ADL) se basa en la estimación *a posteriori* de las probabilidades ($P.Post_k$) de pertenencia de un caso determinado a cada una de las k clases dadas las probabilidades *a priori* ($P.Prior_k$) de pertenencia a cada una de estas. Cada caso es predicho como perteneciente a la clase para la cual el modelo estimó la mayor probabilidad *a posteriori* ($P.Post_k$) de pertenencia. Tomando ventaja de esta característica común (asignación de probabilidades) es posible emplear la TDS como una estrategia de clasificación conjunta. A través de la TDS será posible combinar las predicciones de diversos esquemas predictivos de clasificación al derivar a través de la *regla del testimonio concurrente* una medida probabilística de credibilidad de pertenencia a cada una de las k clases (B_k). Así, mediante el empleo de $P.Post_k$ prove-

nientes de n modelos de clasificación independientes es posible derivar B_k mediante la siguiente fórmula:

$$B_k = 1 - (1 - P.Post_k)^n; \quad 0 \leq B_k \leq 1$$

$$B_k = 1 - (1 - {}^1P.Post_k) \times (1 - {}^2P.Post_k) \times \dots \times (1 - {}^nP.Post_k)$$

(2)

Por lo tanto, para un problema de clasificación de 2 clases como el que nos ocupa la credibilidad probabilística de pertenencia a cada clase (B_1/B_2) puede plantearse de la forma siguiente:

$$B_1 = 1 - B_2 \quad (3)$$

$$B_2 = 1 - B_1 \quad (4)$$

Específicamente, la credibilidad probabilística de pertenencia a la clase anti-coccidia/no anti-coccidia ($B_{Cocc.}/B_{NoCocc.}$) a partir de las predicciones ($P.Post_{Cocc.}/P.Post_{NoCocc.}$) de tres modelos de clasificación independientes se deriva de la siguiente forma:

$$B_{Cocc.} = 1 - (1 - P.Post_{Cocc.})^3$$

$$B_{Cocc.} = 1 - (1 - {}^1P.Post_{Cocc.}) \times (1 - {}^2P.Post_{Cocc.}) \times (1 - {}^3P.Post_{Cocc.})$$

(5)

$$B_{Cocc.} = 1 - B_{NoCocc.}$$

$$B_{NoCocc.} = 1 - (1 - P.Post_{NoCocc.})^3$$

$$B_{NoCocc.} = 1 - (1 - {}^1P.Post_{NoCocc.}) \times (1 - {}^2P.Post_{NoCocc.}) \times (1 - {}^3P.Post_{NoCocc.})$$

$$B_{NoCocc.} = 1 - B_{Cocc.}$$

(6)

De esta forma es posible codificar a través de B_k la confiabilidad en cuanto a la asignación de la pertenencia a una clase determinada a partir de la información concurrente de varios modelos de clasificación independientes. Por tanto, B_k puede usarse como criterio a la hora de clasificar un conjunto de casos como pertenecientes o no a una clase determinada mediante la siguiente regla:

Caso $i \in$ Clase k si y solo si $B_k > 0.5$; de otra forma Caso $i \notin$ Clase k

(7)

De esta manera un caso i es asignado a su clase k original si y solo si $B_k > 0.5$; de otra forma el caso i es predicho como no perteneciente a esta clase, lo que implica pertenecer a una de las clases restantes.

Para el caso específico que se desarrolla en este trabajo, si un compuesto i que se conoce *a priori* que pertenece a la clase anti-coccidia (*Cocc.*) muestra un valor de $B_{Cocc.} > 0.5$, entonces el compuesto es asignado a la clase *Cocc.*, de lo contrario se asigna incorrectamente a la clase de compuestos inactivos contra la coccidia (*NoCocc.*). De igual forma se procede con los compuestos pertenecientes a la clase *NoCocc.* Mediante este procedimiento es posible evaluar el desempeño de B_k como criterio de clasificación mediante la aplicación de la regla descrita anteriormente, así como aplicar el mismo a nuevas bibliotecas de com-

puestos con el objetivo de identificar aquellos candidatos con potencial actividad anti-coccidia.

Paralelamente, la credibilidad probabilística de pertenencia a la clase anti-coccidia ($B_{Cocc.}$) puede ser usado como criterio de ordenamiento (*ranking criterion*) o función de puntuación (*scoring function*) en una campaña de cribado virtual de compuestos con potencial actividad anti-coccidia (30).

Una estrategia de clasificación conjunta y cribado virtual de compuestos con potencial actividad anti-coccidia basado en B_k puede resumirse a través de la siguiente secuencia de pasos:

1. *Ajuste y validación de los modelos de clasificación.*
En este paso se obtienen los n modelos de clasificación (basados en ADL) así como las respectivas probabilidades *a posteriori* ($P.Post_k$) de pertenencia de un caso determinado a cada una de las k clases.
2. *Determinación de B_k .*
Aquí se calculan los respectivos valores de credibilidad probabilística de pertenencia a la clase k (B_k) para cada compuesto incluido en la base de datos mediante la aplicación de la *regla del testimonio concurrente* a las predicciones ($P.Post_k$) de n modelos de clasificación independientes previamente obtenidos.
3. *Clasificación conjunta basada en B_k .*
Aquí se aplican de forma combinada los valores de B_k previamente obtenidos y la regla de clasificación descrita (3.6) como un esquema de clasificación en lugar de emplear directamente un modelo de clasificación basado en ADL.
4. *Cribado virtual de compuestos con potencial actividad anti-coccidia basado en $B_{Cocc.}$.*
En esta etapa $B_{Cocc.}$ se emplea como criterio de ordenamiento. El ordenamiento resultante debe generar una lista ordenada en la cual se ubiquen primero aquellos compuestos con la mayor probabilidad de pertenecer a la clase *Cocc.* y a su vez dicha predicción es la más confiable.

3.2. Ajuste y validación de los modelos de clasificación

Tal y como fue descrito en la sección de materiales y métodos se llevo a cabo una búsqueda sistemática de modelos de clasificación significativos a través de las 20 familias de descriptores moleculares implementados en el software DRAGON 5.4. Esta búsqueda se condujo en cada familia por separado con la intención de obtener modelos basados en las distintas formas de representación de la estructura molecular. De esta forma se agruparon los mejores modelos pertenecientes a cada familia y estas a su vez fueron agrupadas por su dimensionalidad (0D, 1D, 2D y 3D). La información más relevante relativa a los mejores modelos obtenidos en cada dimensión es mostrada en la Tabla 2.

Como se puede apreciar se obtuvieron modelos que varían en su complejidad entre 1 y 6 descriptores moleculares. Estos modelos muestran un desempeño que va desde un 63.33%/68.93%/67.67% hasta un 93.33%/92.23%/88.72% de compuestos correctamente clasificados en la clase *Cocc./NoCocc./Total* para la serie de entrenamiento y de un 62.50%/67.57%/66.67% hasta un 87.50%/89.19%/88.89% de compuestos correctamente clasificados en la clase *Cocc./NoCocc./Total* para la serie de predicción.

A continuación se seleccionó, de acuerdo con el principio de parsimonia, el mejor modelo de clasificación de cada dimensión (1D, 2D y 3D) de forma tal que cada modelo

sea capaz de realizar la clasificación en función de las tres formas principales de representación de la estructura molecular. Estos modelos son descritos en la Tabla 3.

Es posible notar un hecho que para nada resulta inesperado: la complejidad de los modelos (de similar desempeño) disminuye con el aumento de la dimensionalidad de la representación molecular empleada. Así, el mejor modelo 1D perteneciente a la familia de los Fragmentos Centrados en Átomos (**modelo 4** de la Tabla 2) está constituido por 4 DMs, el mejor modelo 2D perteneciente a la familia de Conteo de Pasos y Caminos (**modelo 8** de la Tabla 2) está constituido por 2 DMs y el mejor modelo 3D (**modelo 21** de la Tabla 2) solo incluye un DM de la familia de los descriptores geométricos.

De acuerdo con la información disponible en la Tabla 3 es posible notar que los tres modelos seleccionados son estadísticamente significativos (altos valores de F asociados a valores de $p < 0.01$), muestran un adecuado poder discriminante (bajos valores del estadístico U asociados a valores de $p < 0.01$) y muestran un desempeño adecuado tanto en el proceso de ajuste (altos porcentajes de compuestos correctamente clasificados de manera global y por clases en la serie de entrenamiento) así como una buena capacidad predictiva (altos porcentajes de compuestos correctamente clasificados de manera global y por clases en la serie de predicción).

Estos modelos de clasificación además cumplen con los principales supuestos paramétricos (linealidad, normalidad, homocedasticidad y no-colinealidad) lo que asegura la fiabilidad de sus predicciones en sus respectivos dominios de aplicación (ver detalles en el material suplementario).

3.3. Estrategia de clasificación conjunta basada en el empleo de la credibilidad probabilística de clasificación (B_k)

Como fue descrito anteriormente, mediante la aplicación de la *regla del testimonio concurrente* (ecuaciones 5 y 6) a las predicciones ($P.Post_{Cocc.}$ y $P.Post_{NoCocc.}$) de los 3 modelos de clasificación independientes previamente seleccionados se calcularon los respectivos valores de credibilidad probabilística de pertenencia a las clases *Cocc.* y *NoCocc.* ($B_{Cocc.}$ y $B_{NoCocc.}$) para cada compuesto incluido en la base de datos. Estos valores se muestran para todos los compuestos incluidos en ambas clases (*Cocc.* y *NoCocc.*) y ambas series (de entrenamiento y predicción) en la Tabla SM7 del material suplementario.

Una vez calculados los valores $B_{Cocc.}$ y $B_{NoCocc.}$ para cada compuesto, se aplicó la regla de clasificación descrita en (7) como un esquema de clasificación conjunta basado en el análisis consensuado de las predicciones de los modelos 4, 8 y 21 en lugar de emplear directamente cada modelo de clasificación.

Si analizamos por separado los resultados del desempeño en la clasificación de cada modelo (modelo 4, 8, 21) podremos notar que el resultado de aplicar la estrategia de clasificación conjunta es significativamente superior (en cuanto a capacidad de ajuste y capacidad predictiva) a los resultados mostrados por cada modelo independientemente (ver Tabla 4). Es significativo el hecho de que mediante la estrategia de clasificación conjunta se obtienen resultados superiores a los modelos en los cuales se basa, lo que refuerza la hipótesis planteada al inicio de esta sección "...mientras mayor sea el grado de concordancia entre las predicciones provenientes de los distintos modelos predictivos, mayor deberá ser la confiabilidad de ta-

les predicciones...". Por otra parte, si comparamos estos resultados con los obtenidos por González-Díaz y colaboradores (5), también la estrategia de clasificación conjunta propuesta supera los excelentes resultados reportados en este trabajo. La mejora más significativa con respecto al modelo reportado por González-Díaz y colaboradores (5) reside en un incremento notable en los porcentajes de compuestos correctamente clasificados pertenecientes a la clase Cocc. tanto en la serie de entrenamiento como en la serie de predicción.

Teniendo en cuenta estos resultados podemos afirmar que la estrategia de clasificación conjunta propuesta en este trabajo puede ser considerada como una herramienta útil en tareas de clasificación la cual permite integrar información proveniente de múltiples esquemas de clasificación. Específicamente ha sido demostrada su utilidad en el área del descubrimiento racional asistido por computador de nuevos candidatos a fármaco con potencial acción anti-coccidia.

3.4. Estrategia de cribado virtual de compuestos con potencial actividad anti-coccidia basada en el empleo de la credibilidad probabilística de clasificación (B_k)

Tabla 2. Mejores modelos de cada dimensión.

Modelo	Familia			Descriptores Moleculares				
1	0D	D. Constitucionales	nH					
2	1D	Fragm. Centr. Átom.	C-003	C-008	C-026	H-046	H-047	H-050
3	1D	Fragm. Centr. Átom.	C-003	C-008	C-026	H-047	H-050	
4*	1D	Fragm. Centr. Átom.	C-003	C-008	C-026	H-047		
5	1D	Fragm. Centr. Átom.	C-026	H-047				
6	1D	Prop. Molec.	Ui	Hy	AMR	ALOGP2		
7	2D	C. de Pasos y Cam.	MWC04	piPC04	piPC09	PCR	PCD	
8*	2D	C. de Pasos y Cam.	PCR	PCD				
9	2D	Í. de Conectividad	X2v					
10	2D	Í. de Información	IAC	AAC	CIC0			
11	2D	Í. de Información	CIC0					
12	2D	Autocorrel. 2D	MATS1m	MATS3m				
13	2D	Autocorrel. 2D	MATS3m					
14	2D	Í. Adyac. Aristas	EEig01x	EEig02x	EEig15d	ESpm05u	ESpm02x	ESpm06d
15	2D	Í. Adyac. Aristas	EEig15d	ESpm06d				
16	2D	Í. Topol. de Carga	GGI3	JGI1	JGI2	JGI3	JGI4	JGI9
17	2D	Í. Topol. de Carga	GGI3	JGI1	JGI3	JGI4	JGI9	
18	2D	Í. basados Autoval.	SEigZ	SEigv	AEige	VEA2	VRD2	
19	3D	Perf. Molec. Randic	SHP2					
20	3D	D. Geométricos	H3D	G1	ASP	G(N..O)		
21*	3D	D. Geométricos	H3D					
22	3D	D. RDF	RDF055m	RDF150m	RDF040p			
23	3D	D. RDF	RDF015u					
24	3D	D. 3D-MORSE	Mor01u	Mor05m				
25	3D	D. GETAWAY	HATS3u	HATS3v	HATS6v	H0e	H4p	R8v+
26	3D	D. GETAWAY	HATS3u	HATS3v	HATS6v	H0e	H4p	
27	3D	D. GETAWAY	H4m	H4p				

Modelo	Serie de Entrenamiento			Serie de Predicción		
	% NoCocc	% Cocc	% Total	% NoCocc	% Cocc	% Total
1	86.41	76.67	84.21	86.49	75.00	84.44
2	85.44	90.00	86.47	86.49	75.00	84.44
3	82.52	93.33	84.96	72.97	87.50	75.56
4*	83.50	90.00	84.96	81.08	87.50	82.22
5	70.87	86.67	74.44	83.78	87.50	84.44
6	82.52	83.33	82.71	83.78	75.00	82.22
7	81.55	76.67	80.45	89.19	75.00	86.67
8*	75.73	73.33	75.19	89.19	87.50	88.89
9	69.90	66.67	69.17	72.97	75.00	73.33
10	92.23	76.67	88.72	89.19	62.50	84.44
11	87.38	73.33	84.21	89.19	62.50	84.44
12	78.64	63.33	75.19	72.97	62.50	71.11
13	68.93	66.67	68.42	72.97	62.50	71.11
14	78.64	63.33	75.19	75.68	75.00	75.56
15	68.93	63.33	67.67	67.57	62.50	66.67
16	82.52	73.33	80.45	78.38	87.50	80.00
17	78.64	73.33	77.44	81.08	87.50	82.22
18	87.38	76.67	84.96	78.38	75.00	77.78
19	78.64	66.67	75.94	81.08	75.00	80.00
20	80.58	83.33	81.20	81.08	75.00	80.00
21*	84.47	76.67	82.71	86.49	75.00	84.44
22	83.50	83.33	83.46	72.97	75.00	73.33
23	83.50	73.33	81.20	86.49	75.00	84.44
24	80.58	83.33	81.20	81.08	75.00	80.00
25	91.26	80.00	88.72	81.08	75.00	80.00
26	90.29	80.00	87.97	81.08	75.00	80.00
27	81.55	83.33	81.95	83.78	75.00	82.22

Tabla 3. Mejores modelos de clasificación empleados en la estrategia de clasificación conjunta.

MODELO 4								
Dimensión: 1D			Familia: Fragmentos Centrados en Átomos					
Intercepto	Coefficiente	Variable	F	p	D ²		U	
	-0.785	C-003	15.79	< 0.01	2.78		0.67	
2.036	-0.653	C-008	% NoCocc.Ent.	% Cocc.Ent.	% TotalEnt.	% NoCocc.Pre.	% Cocc.Pre.	% TotalPre.
	0.544	C-026	83.50	90.00	84.96	81.08	87.50	82.22
-0.243		H-047						
MODELO 8								
Dimensión: 2D			Familia: Conteo de Pasos y Caminos					
Intercepto	Coefficiente	Variable	F	p	D ²		U	
	13.617	PCR	13.52	< 0.01	1.17		0.83	
-15.543	-0.091	PCD	% NoCocc.Ent.	% Cocc.Ent.	% TotalEnt.	% NoCocc.Pre.	% Cocc.Pre.	% TotalPre.
			75.73	73.33	75.19	89.19	87.5	88.89
MODELO 21								
Dimensión: 3D			Familia: Descriptores Geométricos					
Intercepto	Coefficiente	Variable	F	p	D ²		U	
			37.75	< 0.01	1.62		0.78	
3.188	-0.014	H3D	% NoCocc.Ent.	% Cocc.Ent.	% TotalEnt.	% NoCocc.Pred.	% Cocc.Pred.	% TotalPred.
			84.47	76.67	82.71	86.47	75.00	84.44

La utilidad de modelos QSAR predictivos en el proceso de descubrimiento racional de nuevos fármacos no es únicamente como clasificadores. Es también conocida su utilidad en campañas de cribado virtual.

El principal objetivo en una campaña de cribado virtual es seleccionar a partir de una colección extensa de compuestos un subconjunto de candidatos de forma tal que se maximice el número de compuestos activos conocidos en este subconjunto. Esto es, seleccionar un subconjunto de compuestos tan enriquecido (en cuanto a compuestos activos) como sea posible.

Teniendo en cuenta lo anterior, en nuestro trabajo se pretende evaluar la utilidad de cada uno de los modelos de clasificación obtenidos como herramientas para el cribado virtual de compuestos con actividad anti-coccidia. Para este fin se empleara como criterio de ordenamiento las respectivas probabilidades de pertenencia a la clase anti-coccidia derivadas a posteriori ($P_{Post.Cocc.}$) de los respectivos modelos. En el caso del modelo reportado por González-Díaz y colaboradores (5) se empleara como criterio de ordenamiento el porcentaje del diferencial de probabilidades ($\Delta P_{\%}$) reportado por el autor. En el caso del esquema de clasificación conjunta propuesto en este trabajo se empleara como criterio de ordenamiento los respectivos valores de credibilidad probabilística de pertenencia a la clase anti-coccidia ($B_{Cocc.}$) para cada caso. El experimento es aplicado al conjunto total de compuestos utilizado en este trabajo (incluye ambas series de entrenamiento y pre-

dicción) el cual contiene 38 compuestos pertenecientes a la clase anti-coccidia.

Varias medidas de enriquecimiento han sido propuestas en la literatura para medir la capacidad de enriquecimiento de un protocolo de cribado virtual (31, 32). En este trabajo son empleadas algunas de las más extendidas.

Basado en el análisis de la curva ROC (del inglés, *Receiver Operating Characteristic*) es posible derivar el área bajo esta curva (ROC_{Area}). La curva ROC describe la sensibilidad o razón de casos verdaderos positivos (VP) para cualquier cambio posible del número de casos seleccionados como una función de la razón de casos falsos positivos (FP) o 1-Especificidad (32). De esta forma, el área bajo la curva ROC puede interpretarse como la probabilidad de ordenar un caso positivo antes que un caso negativo dentro de una lista ordenada (31).

La curva acumulativa (CA) se basa en la función de distribución acumulativa empírica, donde en el eje de las abscisas se representa el orden relativo o fracción de la base de datos (F), y en el eje de las ordenadas se representa el conteo fraccional acumulativo de casos activos recuperados hasta una determinada F cuando los compuestos son examinados del mejor al peor de acuerdo a un método de ordenamiento o puntuación determinado. A partir de la CA podemos deducir también el enriquecimiento de determinado protocolo a través del área bajo esta curva (CA_{Area}). Esto es posible ya que la misma puede interpretarse como la probabilidad de que un caso positivo, seleccionado a

Tabla 4. Tabla comparativa de los resultados del desempeño de los modelos de clasificación reportados en este trabajo (Modelos 4, 8 y 21), la estrategia de clasificación conjunta (Modelo Bk) y el modelo inicial reportado por González-Díaz y colaboradores (Modelo Ref. (5)) para la base de datos empleada en este trabajo.

MODELO	Ajuste			Predictividad		
	% NoCocc.	% Cocc.	% Total.	% NoCocc.	% Cocc.	% Total
Modelo Markov (5)	96.23	86.67	94.12	89.47	75.00	86.96
Modelo 4	83.50	90.00	84.96	81.08	87.50	82.22
Modelo 8	75.73	73.33	75.19	89.19	87.50	88.89
Modelo 21	84.47	76.67	82.71	86.47	75.00	84.44
Modelo Bk	96.12	96.67	96.24	91.89	87.50	91.11

partir de una determinada función de distribución acumulativa empírica (determinada por una lista ordenada), sea ordenado antes que un caso seleccionado aleatoriamente a partir de una distribución uniforme (31).

Por medio del rendimiento de casos activos recuperados (Y_a) a determinados fracciones filtradas de la base de datos (el primer 5%, 10%, 20% y 50% filtrado, respectivamente) también es posible deducir enriquecimiento. Y_a es una de las medidas más populares de evaluación de métodos de cribado virtual. La misma define la razón entre el número de casos *VP* y el número de casos seleccionados (n) y cuantifica la probabilidad de que uno de los n casos seleccionados sea activo. En otras palabras, representa razón

de aciertos (*hit rate*) que podría lograr si todos los casos seleccionados por el protocolo de cribado virtual hubiesen sido probados para la actividad anti-coccidia. Sin embargo, no brinda información acerca de la razón de casos *VP* y casos *FP* obtenida por medio de un protocolo de cribado virtual comparado con una selección aleatoria (32).

Por su parte el factor de enriquecimiento (*FE*) considera la mejoría de la razón de aciertos o *hit rate* de un determinado protocolo de cribado virtual con respecto a una selección aleatoria. Esta medida tiene la ventaja de responder a la pregunta: cuan enriquecida en casos *VP* será el subconjunto de k casos seleccionado a través del protocolo de

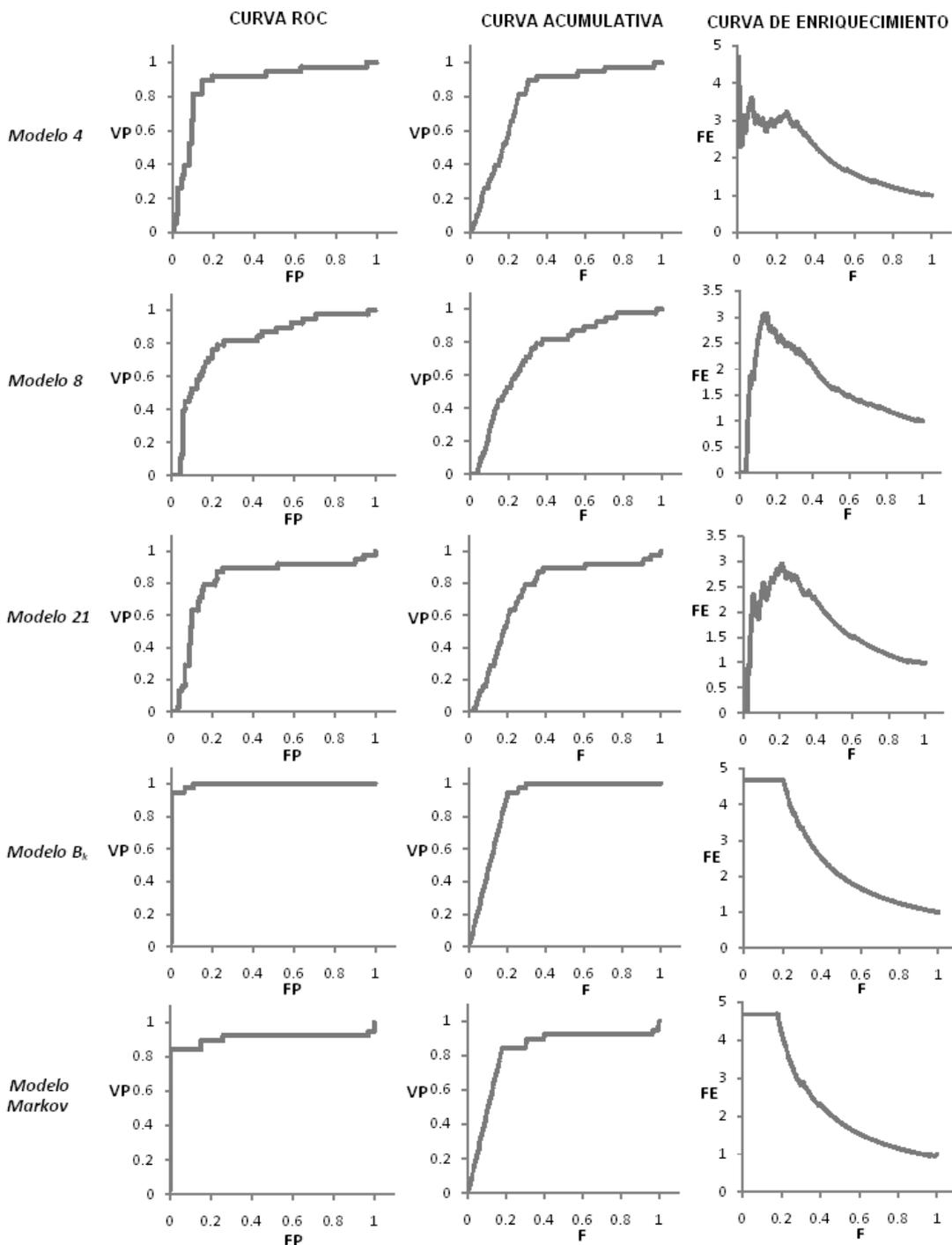


Figura 1. Curvas ROC, acumulativa y de enriquecimiento relativas a los modelos de clasificación estudiados en este trabajo.

cribado virtual, comparado con una selección aleatoria. El FE se define como:

$$FE = \frac{F_+ / F_{Total}}{N_+ / N_{Total}} \quad (8)$$

donde N_+ y F_+ representan el número total de casos positivos y el número de casos positivos presentes en la fracción filtrada, respectivamente. Por su parte N_{Total} y F_{Total} dan cuenta del número total de casos presentes en la base de datos y en la fracción filtrada. Un esquema de tamizaje virtual que sea superior a una selección aleatoria de los candidatos debe devolver un valor superior a 1, cuanto más elevado mejor (32); siendo $1/F_{Total}$ el máximo valor que puede tomar FE si $F_{Total} \geq N_+/N_{Total}$ o N_{Total}/N_+ si $F_{Total} < N_+/N_{Total}$, y 0 su mínimo valor posible (31).

Una vez establecidas las medidas de enriquecimiento, las mismas fueron aplicadas a cada uno de los modelos para su evaluación como herramientas de cribado virtual de compuestos con potencial actividad anti-coccidia.

Los resultados obtenidos otra vez avalan el uso de B_{Cocc} como criterio de ordenamiento aplicable en campañas de cribado virtual de compuestos anti-coccidia. La Figura 1 muestra las curvas ROC, acumulativa y de enriquecimiento relativa a cada modelo de clasificación. Como se puede apreciar, solo las respectivas curvas del modelo reportado por González-Díaz y colaboradores son comparables aunque inferiores a las curvas obtenidas para mediante el uso de B_{Cocc} como criterio de ordenamiento para el cribado virtual.

Tabla 5. Resumen de los resultados obtenidos de la aplicación de varias medidas de enriquecimiento utilizadas para evaluar a los distintos modelos como herramientas de cribado virtual.

Medida de Enriquecimiento	MODELOS				
	Markov	Modelo 4	Modelo 8	Modelo 21	Bk
ROC _{Area}	0.911	0.884	0.809	0.823	0.999
CA _{Area}	0.823	0.802	0.743	0.754	0.893
F _{100%}	0.994	0.961	0.972	1.000	0.298
Y _{5%}	1.000	0.667	0.333	0.444	1.000
Y _{10%}	1.000	0.667	0.556	0.500	1.000
Y _{20%}	0.889	0.639	0.556	0.611	1.000
Y _{50%}	0.921	0.921	0.816	0.895	1.000
FE _{5%}	4.684	3.123	1.561	2.342	4.684
FE _{10%}	4.684	3.123	2.602	2.342	4.684
FE _{20%}	4.164	2.993	2.602	2.863	4.684
FE _{50%}	1.842	1.842	1.632	1.789	2.000
FE _{MAX}	4.684	4.684	3.063	2.958	4.684

La principal información que da cuenta de la capacidad de enriquecimiento de cada modelo y que es posible extraer de estas curvas se resume en la Tabla 5. Como se puede notar, el modelo de clasificación conjunta muestra medidas de enriquecimiento superiores en todos los aspectos en comparación con los propios modelos en los que se basa (modelos 4, 8 y 21) incluyendo el modelo reportado por Gonzalez-Díaz y colaboradores (Modelo de Markov). Es significativo que el área bajo la curva ROC es muy cer-

cana a 1 a la vez que la fracción que es necesario filtrar para recuperar el 100% ($F_{100\%}$) de los compuestos de la clase Cocc. es significativamente menor que los demás modelos de clasificación (solo 0.3 comparado con la más cercana 0.96 obtenida por el modelo 4).

Lo anterior confirma la validez del empleo de la estrategia de clasificación conjunta propuesta en tareas de cribado virtual de compuestos con potencial actividad anti-coccidia.

4. CONCLUSIONES

Se estableció una metodología para la implementación de una estrategia conjunta de clasificación y/o cribado virtual basada en la combinación mediante el empleo de la TDS de la información proveniente de múltiples modelos predictivos derivados de diferentes representaciones de la estructura molecular.

Se derivó un conjunto de modelos lineales capaces de discriminar compuestos con actividad anti-coccidia de compuestos sin esta actividad a partir de la exploración de las distintas representaciones de la estructura molecular. Estos modelos mostraron un desempeño que va desde un 67% hasta un 89% de exactitud. Los tres mejores modelos encontrados, en este caso, el mejor modelo 1D, 2D y 3D, se emplearon en la implementación mediante el empleo de la TDS de una estrategia conjunta de clasificación de candidatos a fármaco con potencial actividad anti-coccidia. El resultado de la aplicación de esta estrategia condujo a un desempeño significativamente superior al uso individual de modelos de clasificación. Además, se emplearon en la implementación mediante el empleo de la TDS de una estrategia conjunta de cribado virtual de candidatos a fármaco con potencial actividad anti-coccidia. El resultado de la aplicación de esta estrategia conjunta condujo a medidas de enriquecimiento significativamente superiores al uso individual de modelos predictivos como herramientas para el cribado virtual.

Los resultados obtenidos en el presente estudio avala el empleo de la estrategia computacional propuesta como una herramienta útil a considerar en etapas iniciales del descubrimiento de nuevos fármacos anticoccidiales.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue financiada por la Fundación Portuguesa para la Ciencia y la Tecnología, (Fundação para a Ciência e a Tecnologia, FCT) y la Universidade do Porto y el Banco Santander (proyecto PP06-2010).

BIBLIOGRAFIA

1. Ruiz H. Coccidiosis Aviar. Caracas, Venezuela: Lito-par, C.A.; 1990.
2. Williams RB. A compartmentalised model for the estimation of the cost of coccidiosis to the world's chicken production industry. Int J Parasitol. 1999;29(8):1209-29.
3. Heldens JGM, Patel JR, Chanter N, ten Thij GJ, Gravendijck M, Schijns VEJC, et al. Veterinary vaccine development from an industrial perspective. The Veterinary Journal. 2008;178(1):7-20.
4. Chapman HD, Cherry TE, Danforth HD, Richards G, Shirley MW, Williams RB. Sustainable coccidiosis

-
- control in poultry production: the role of live vaccines. *Int J Parasitol.* 2002;32(5):617-29.
5. Gonzalez-Diaz H, Olazabal E, Santana L, Uriarte E, Gonzalez-Diaz Y, Castanedo N. QSAR study of anti-coccidial activity for diverse chemical compounds: Prediction and experimental assay of trans-2-(2-nitrovinyl) furan. *Bioorg Med Chem.* 2007 Jan 15;15(2):962-8.
 6. Gonzalez-Diaz H, Bastida I, Castanedo N, Nasco O, Olazabal E, Morales A, et al. Simple stochastic fingerprints towards mathematical modelling in biology and medicine. 1. The treatment of coccidiosis. *Bull Math Biol.* 2004 Sep;66(5):1285-311.
 7. Mosqueira TA. *Fundamentos del Diseño de Medicamentos.* Farmaindustria; 1994.
 8. *PhARMA Industry Profiles.* Pharmaceutical Research and Manufacturers of America. 2000.
 9. Tollman PA. How genomic and genetics are transforming the biopharmaceutical industry. *Revolution in R&D.* 2001.
 10. Seifert MHJ, Wolf K, Vitt D. Virtual highthroughput in silico screening. *Biosilico.* 2003;1:143.
 11. Walters WP, Stahl MT, Murcko MA. Virtual screening--an overview. *Drug Disc Tod.* 1998;3:160-78.
 12. Hann M, Green R. Chemoinformatics - a new name for an old problem? *Curr Opin Chem Biol.* 1999;3:379-83.
 13. Venkatesh S, Lipper RA. Role of the development scientist in compound lead selection and optimization. *J Pharm Sci.* 2000 Feb;89(2):145-54.
 14. Ooms F. Molecular modelling and computer aided drug design. Examples of their application in medicinal chemistry. *Curr Med Chem.* 2000;7:141-58.
 15. Dempster AP. Upper and Lower Probabilities Induced by a Multivalued Mapping. *Ann Stat.* 1967;28:325-39.
 16. Shafer G. The combination of evidence. *Int J Intell Syst.* 1986;1(3):155-79.
 17. Hooper G. A calculation of the credibility of human testimony. *Philosophical Transaction of the Royal Society.* 1699;21:359-65.
 18. CambridgeSoft. *ChemBioDraw Ultra.* 12.0 ed2010.
 19. Burkert U, Allinger NL. *Molecular Mechanics.* Washington, D.C., USA: ACS; 1982.
 20. Clark T. *Computational Chemistry.* N.Y., USA: Wiley; 1985.
 21. CambridgeSoft. *ChemBio3D Ultra.* 12.0 ed2010.
 22. Frank J. *MOPAC.* 6.0 ed: Seiler Research Laboratory, US Air Force Academy, Colorado Springs, CO.; 1993.
 23. CambridgeSoft. *ChemDraw Ultra.* 9.0 ed2004.
 24. Todeschini R, Consonni V, Pavan M. *DRAGON Software.* 5.4 ed. Milano: Talete srl; 2006.
 25. Van Waterbeemd H. Discriminant Analysis for Activity Prediction. In: Van Waterbeemd H, editor. *Chemometric methods in molecular design.* New York: Wiley-VCH; 1995. p. 265-82.
 26. Bisquerra Alzina R. Introducción conceptual al análisis multivariante: Un enfoque informático con los paquetes SPSS-X, BMDP, LISREL y SPAD. Barcelona: PPU; 1989.
 27. StatSoft I. *STATISTICA.* 8.0 ed2007. p. (data analysis software system).
 28. Stewart J, Gill L. *Econometrics.* 2nd edition ed. Allan P, editor. London: Prentice Hall; 1998.
 29. Muchmore SW, Debe DA, Metz JT, Brown SP, Martin YC, Hajduk PJ. Application of belief theory to similarity data fusion for use in analog searching and lead hopping. *J Chem Inf Model.* 2008 May;48(5):941-8.
 30. Cruz-Monteagudo M, Cordeiro MNDS, Teixeira M, González MP, Borges F. Multidimensional Drug Design: Simultaneous Analysis of Binding and Relative Efficacy Profiles of N6-substituted-4'-thioadenosines A3 Adenosine Receptor Agonists. *Chem Biol Drug Des.* 2010;75(607-618).
 31. Truchon JF, Bayly CI. Evaluating virtual screening methods: good and bad metrics for the "early recognition" problem. *J Chem Inf Model.* 2007 Mar-Apr;47(2):488-508.
 32. Kirchmair J, Markt P, Distinto S, Wolber G, Langer T. Evaluation of the performance of 3D virtual screening protocols: RMSD comparisons, enrichment assessments, and decoy selection--what can we learn from earlier mistakes? *J Comput Aided Mol Des.* 2008 Mar-Apr;22(3-4):213-28.
-

Development and validation of high performance liquid chromatographic and derivative spectrophotometric methods for the determination of candesartan cilexetil in pharmaceutical forms

Javier Morales*, María Nella Gai, Germán Günther, Igor Lemus and Olga Lastra
Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Ciencias
y Tecnología Farmacéuticas, Vicuña Mackenna 20, Casilla 233, Santiago, Chile

Desarrollo y validación de métodos por cromatografía líquida de alta eficiencia y espectrofotométrico derivativo para la determinación de candesartán cilexetilo en las formas farmacéuticas
Desenvolupament i validació de mètodes per cromatografia líquida d'alta eficiència i espectrofotomètric derivatiu per a la determinació de candesartan cilexetilo en les formes farmacèutiques
Recibido : 15 de junio de 2011 ; aceptado : 24 de septiembre de 2011

RESUMEN

En este trabajo se desarrollaron dos métodos simples y rápidos para la determinación de candesartán cilexetil en formas farmacéuticas que contienen este fármaco como monodroga. Candesartán cilexetil es una profármaco que se hidroliza a candesartán durante el proceso de absorción gastrointestinal. Candesartán es un antagonista selectivo (AT1) de los receptores de angiotensina II usado para el tratamiento de la hipertensión arterial.

El método HPLC utiliza una columna Chromolith RP-18e y una fase móvil compuesta de acetonitrilo – solución acuosa de ácido trifluoroacético 0,1% en una proporción al 50,0: 50,0 (v/v), bajo un flujo isocrático.

El método espectrofotométrico UV-derivativo se basa en la relación lineal existente entre la concentración de fármaco y la medición de la derivada de la señal espectrofotométrica. Soluciones acuosas alcalinas de (NaOH 0,1 M) de candesartán cilexetil presentan un máximo a 246 nm y un mínimo a 263 nm ($1D_{246-263}$). La suma de estos dos valores absolutos es utilizada en el rango de concentración entre 6,34 mg L⁻¹ y 25,34 mg L⁻¹. La exactitud medida como porcentaje de recuperación es de un 98,9%, con una desviación estándar de 0,76%.

Ambos métodos fueron validados de acuerdo a parámetros establecidos para especificidad, linealidad, precisión, exactitud, estabilidad y límites de cuantificación y detección. Estos métodos fueron aplicados para el ensayo de uniformidad de contenido de dos presentaciones comerciales de comprimidos.

Palabras clave: Candesartán cilexetil, métodos analíticos, comprimidos.

SUMMARY

In this work, two simple and fast methods for the determination of candesartan cilexetil in pharmaceutical forms, having it as a sole drug, were developed and validated. Candesartan cilexetil is a prodrug hydrolyzed to candesar-

tan during absorption from the gastrointestinal tract. Candesartan is a selective AT1 subtype angiotensin II receptor antagonist used in the management of hypertension.

The HPLC method uses a Chromolith RP-18e column. The mobile phase is acetonitrile - 0.1% trifluoroacetic acid aqueous solution in ratio 50.0: 50.0 (v/v) in an isocratic elution at a flow rate of 1.5 mL min⁻¹. The diode array detector is operated at 251 nm, and column temperature is set to 20° C. The UV-derivative spectrophotometric method is based in the linear relation between drug concentration and first-order derivative spectrophotometric measurement. Alkaline aqueous solutions (0.1 M NaOH) of candesartan cilexetil exhibit a maximum at 246 nm and a minimum at 263 nm ($1D_{246-263}$). The sum of these two absolute values is the signal used on the range concentration 6.34 mg L⁻¹ to 25.34 mg L⁻¹. The accuracy of the method, as mean recovery percent, is 98.9 % and the relative standard deviation, 0.76 %. Both methods were validated according to parameters established for specificity, linearity, precision, accuracy, stability and limits of quantification and detection. The limits of detection and quantification, chromatographic parameters and selectivity obtained are better than other published methods. These methods were applied for the content uniformity of solid dosage pharmaceutical forms of two commercial brands.

Keywords: Candesartan cilexetil, analytic methods, tablets

RESUM

En aquest treball es van desenvolupar i validar dos mètodes senzills i ràpids per a la determinació de candesartan cilexetil en formes farmacèutiques que contenen aquest fármac com monodrogues.

Candesartan cilexetil és un profàrmac hidrolitzat a candesartan durant l'absorció en el tracte gastrointestinal.

* Corresponding author: Phone 56-2-9781634, Fax 56-2-2227900, javiermv@ciq.uchile.cl

Candesartan és antagonista selectiu (AT1) dels receptors d'angiotensina II utilitzats per al tractament de la hipertensió arterial.

El mètode HPLC utilitza una columna Chromolith RP-18e i una fase mòbil composta de acetonitril - solució aquosa d'àcid trifluoroacètic 0,1% en una proporció al 50,0: 50,0 (v / v) sota un flux isocràtic.

El mètode espectrofotomètric UV-derivatiu es basa en la relació lineal existent entre la concentració de fàrmac i la mesura de la derivada del senyal espectrofotomètrica. Solucions aquoses alcalines de (NaOH 0,1 M) de candesartan cilexetil presenten un màxim a 246 nm i un mínim a 263 nm (1D₂₄₆₋₂₆₃). La suma d'aquests dos valors absoluts és utilitzada en el rang de concentració entre 6,34 mg L⁻¹ i 25,34 mg L⁻¹. L'exactitud mesurada com a percentatge de recuperació, és del 98,9% amb una desviació estàndard de 0,76%.

Ambdós mètodes van ser validats d'acord amb paràmetres establerts per especificitat, linelidat, precisió, exactitud, estabilitat i límits de quantificació i detecció. Aquests van ser aplicats per a lassaig d'uniformitat de contingut de dues presentacions comercials de comprimits.

Mots clau: candesartan cilexetil, mètodes analítics, comprimits.

1. INTRODUCTION

Candesartan cilexetil is a prodrug of the active compound candesartan, which is generated upon hydrolysis during absorption, and later on metabolized to the inactive MII (CV-15959) ⁽¹⁾. Candesartan is a selective angiotensin II type I receptor blocker ⁽²⁾ indicated in patients with chronic arterial hypertension ^(3, 4).

The chemical structure of candesartan cilexetil is (±)-1-(cyclohexylxycarbonyloxy) ethyl 2 - ethoxy-1 -((2' -(1H-tetrazol-5-ilo)biphenyl-4-yl)methyl)-1H-benzimidazole-7-carboxylate (Figure 1) and this compound is a white crystalline powder with melting point 163 °C. It is insoluble in water and slightly soluble in ethanol ⁽⁵⁾.

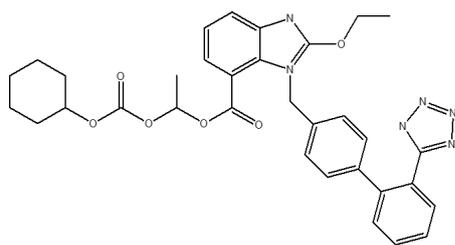


Fig. 1. Structure of candesartan cilexetil

A literature survey reveals several methods for the determination of candesartan cilexetil in pharmaceutical preparations or in biological fluids. The techniques employed include spectrofluorimetry ⁽⁶⁾, liquid chromatography ⁽⁷⁻⁸⁾, HPLC with fluorometric detection ⁽⁹⁻¹⁰⁾, micellar electrokinetic chromatography ⁽¹¹⁾ and mass spectrometry ^(12, 13). A derivative spectrophotometric method was developed by Charoo et al. using methanol-0.35% polysorbate 20 in pH 6.5 phosphate buffer (1:9 v/v) as solvent ⁽¹⁴⁾. Also, Erk reported two methods for the simultaneous determination of candesartan cilexetil and hydrochlorothiazide in pharmaceutical preparations. One, using HPLC with photodiode array detector ⁽¹⁵⁾ and another, based on derivative

spectrophotometry ⁽¹⁶⁾. However, these latter spectrophotometric methods have serious inconveniences originated in solubility issues and/or in complexity of candesartan cilexetil solutions preparation. For this reason, and considering the wide use of spectrophotometers and HPLC in pharmaceutical control laboratories, derivative spectrophotometric and HPLC methods were developed in this work to determine candesartan cilexetil - in an adequate and simple medium - having in mind its application to the content uniformity test.

The development and validation of novel and simple analytical methods is an important issue for the pharmaceutical industry ⁽¹⁷⁾. The validation provides a high degree of confidence in the quality control and production processes of the dosage forms developed ⁽¹⁸⁾. It is a mandatory practice in every laboratory of analysis in order to guarantee the quality of the products manufactured by the pharmaceutical industry ⁽¹⁹⁾.

The analytical techniques developed in this work were validated for its use in routine analysis of the solid pharmaceutical products containing candesartan cilexetil. All the parameters involved in the validation of the analytical methodology ⁽²⁰⁾, including the United State Pharmacopeia (USP 2010) ⁽²¹⁾ and International Conference on Harmonization (ICH 2005) ⁽²²⁾ guidelines were established for this drug.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Instrumentation

The HPLC system consisted of a Waters 600 controller, helium degasser, column thermostat, quaternary pump and a Waters 996 photodiode array detector.

UV-derivative spectrophotometric analysis was achieved on UV- Vis, Unicam UV 2 - 100 Spectrophotometer (Cambridge, U.K.), equipped with 1 cm quartz cells and Vision software provided by the manufacturer. The samples were stirred in Ultrasonic bath, Transonic Digital Elma (Singen, Germany) and centrifuged in Centrifuge Heraeus Labofuge 400 (Hanau, Germany).

Measurements of pH were made with a pHmeter WTW Model pH 537 from Welheim, Germany.

2.2. Reagents and materials

Candesartan cilexetil standard 98.7% purity and excipients mixture (lactose, hydroxypropyl cellulose, polyethylene glycol, cornstarch, croscarmellose sodium, red iron oxide and magnesium stearate, USP grade) were obtained from Saval laboratories S.A. (Santiago, Chile) and used as received. Analytical grade sodium hydroxide reagent in pellets and HPLC gradient grade acetonitrile (99.9%) were purchased from Merck. Trifluoroacetic acid (99%) was supplied from Aldrich. Water was purified and bidistilled from quartz apparatus and passed through a Milli-Q system from Millipore.

Acid and alkaline solutions were prepared with hydrochloric acid and sodium hydroxide from Merck.

2.3. Preparation of standard and stock solutions

Chromatographic method

Stock solutions of candesartan cilexetil for HPLC analysis were prepared by dissolving 50 mg of this compound in 25 mL of acetonitrile to obtain a final concentration of 2 mg mL⁻¹. All working solutions in acetonitrile were prepared daily by dilution of appropriate aliquots of the standard stock solution. These solutions were stored at 5° C and showed to be stable for at least 1 month.

Candesartan cilexetil standard solutions plus excipients were prepared in acetonitrile. 8 (or 16) mg de candesartan cilexetil standard and 324 (or 648) mg excipients were weighed and transferred into a 25 mL volumetric flask with acetonitrile as solvent.

Derivative spectrophotometric method

Candesartan cilexetil stock solutions (400 mg L⁻¹ and 800 mg L⁻¹) in 0.1 M NaOH with or without excipient mixture were prepared from alkaline hydrolysis (0.1 M NaOH) of standard candesartan cilexetil. These solutions were prepared by dissolving appropriate amounts of candesartan cilexetil standard in 30 mL of 0.1 M NaOH solution, transferred to a 100 mL volumetric flask and the volume completed with the same solvent.

Excipients solution: 1630 mg excipient mixture for candesartan cilexetil tablets was transferred to a 100 mL volumetric flask and completed to volume with 0.1 M NaOH. All solutions were stirred in an ultrasonic bath for 10 minutes, light protected, prepared daily and stored in a refrigerator in amber glass vessels.

2.4. Sample fortified preparation

Solutions of candesartan cilexetil standard solution plus excipients were prepared for HPLC and spectrophotometric analysis. All solutions were prepared in a quadruplicate assay.

Chromatographic method

Mixture for 8 mg dose tablets: Aliquots of 10 mL of candesartan cilexetil standard solution plus excipients for HPLC analysis were transferred to 25 mL volumetric flasks with acetonitrile as solvent. After centrifugation at 3500 rev min⁻¹ for 5 minutes, aliquots were taken from supernatant to prepare solutions of 8.00, 11.52, 14.09, 16.01, 20.49 and 23.05 mg L⁻¹ in acetonitrile.

Mixture for 16 mg dose tablets: Solutions of 7.97, 15.94 and 22.95 mg L⁻¹ were prepared with the same procedure previously described.

Derivative spectrophotometric method

Mixture for 8 mg dose tablets: Aliquots of 20 mL of candesartan cilexetil solution plus excipients for spectrophotometric analysis were transferred to 50 mL volumetric flasks and the volumes completed with 0.1 M NaOH solution. After centrifugation at 3500 rev min⁻¹ for 5 minutes, using supernatant, aliquots were taken for preparing solutions of 220.37, 300.47, 381.24, 454.05, 530.90 and 611.50 mg L⁻¹ in 0.1 M NaOH.

Mixture for 16 mg dose tablets: Solutions of 150.50, 350.20 and 530.00 mg L⁻¹ were prepared with the same procedure described.

2.5. Analysis and measurements

Chromatographic method

Aliquots of 20 µL of the standard solutions and samples were injected into the HPLC. Chromolith RP-18e (2 mm macropore, 10 cm × 4.6 mm i.d.) monolithic column from Merck was used as a stationary phase. Standard solution injections were interleaved during injection. The analysis was performed by setting the detector at the maximum of absorption, 251 nm. All experiments were carried out at column temperature of 20°C. The mobile phase was a mixture of (A) aqueous solution of 0.1% trifluoroacetic acid and (B) acetonitrile (50: 50 v/v) in an isocratic elution mode was found to give optimal results. The mobile phase was degassed and filtered by passing through a 0.45 µm pore size membrane filter (Millipore) prior to use. The flow rate of mobile phase was 1.5 mL min⁻¹. The total time of analysis was 12 min. The diode array detector was set to monitor at a wavelength of 251 nm.

Derivative spectrophotometric method

Zero-order absorption spectrum of candesartan cilexetil in 0.1 M NaOH solution was obtained in the UV range 220-320 nm at a scan speed of 1200 nm min⁻¹, data interval 1.0 nm and bandwidth 2 nm. The first derivative spectra were obtained by instrumental electronic differentiation (Savitzky-Golay algorithm on Vision software). In the present method, we employed the absolute difference between the maximum at 246 nm and the minimum at 263 nm ($1D_{246-263}$) expressed in arbitrary units (Figure 3). In the zero-order absorption spectrum, a rather small and unresolved band was observed centered at 251 nm, being unsuitable for analytical use. However, in the first-order derivative absorption spectrum, very clear bands are displayed at 246 nm and 263 nm, appropriate as spectrophotometric signal for a quantitation method of candesartan cilexetil.

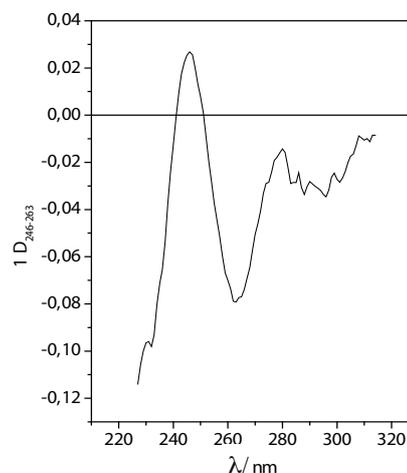


Fig. 2. First derivative spectrum of candesartan cilexetil in 0.1 M NaOH solution (15.84 mg L⁻¹)

2.6. Assay of pharmaceutical forms for content uniformity test

Content uniformity was determined on tablets of unitary dose of 8 and 16 mg from two commercial brands. Ten pharmaceutical forms of each unitary dose and commercial brand were treated and analyzed.

Chromatographic method

Tablet nominal dose 8 mg (or 16 mg) was dissolved in 15 mL of acetonitrile in an ultrasonic bath for 15 minutes at 25°C and adjusted to 25 mL with the same solvent in a volumetric flask. The former solution was centrifuged at 3500 rev min⁻¹ for 5 minutes. The supernatant was filtered through a 0.45 µm membrane filter. Finally, 20 µL were injected in triplicate into the HPLC system for the assessment of drug content uniformity in each tablet.

Derivative spectrophotometric method

A commercially available tablet of candesartan cilexetil 8 mg (16 mg) was transferred to a 50 mL (100 mL) volumetric flask and 20 mL 0.1 M NaOH solution was added. It was shaken in ultrasonic bath for 10 minutes at 25 °C and then the same solvent was added to complete the volume. After shaking, a portion of the content from the flask was centrifuged at 3500 rev min⁻¹ for 5 minutes. A 5 mL aliquot of the supernatant was transferred to a 50 mL volumetric flask and volume completed with 0.1 M NaOH. The $1D_{246-263}$ was measured.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Chromatographic analysis

Several columns were tested and satisfactory results were obtained when separation was performed on Chromolith RP-18e (2 mm macropore, 10 cm × 4.6 mm i.d.) column from Merck.

A series of mobile phases with different composition (nature and volume fraction of the organic eluent modifier, effect of pH and buffer concentration) at different temperatures (15 - 45° C) were also tested. The effect of flow rate on the chromatographic resolution was performed in the range between 0.5 - 2.0 mL min⁻¹; the optimal conditions were obtained with 1.5 mL min⁻¹ using isocratic conditions. The best results were obtained using a mobile phase consisting of acetonitrile - 0.1% trifluoroacetic acid 50.0 / 50.0 (v/v). The asymmetry of candesartan cilexetil peak increased with acetic acid or orthophosphoric acid at the same concentration was used and the retention time increased when mobile includes a buffer pH was increased from pH 3 to 7. The column temperature was set at 20°C because the results obtained showed that temperature does not affect significantly the chromatographic efficiency.

The optimal detection condition was obtained using a photodiode array detector set at 251 nm, corresponding to the maximum absorption wavelength. An inadequate reproducibility of peak area and poor linearity were achieved monitoring at 210 or 271 nm.

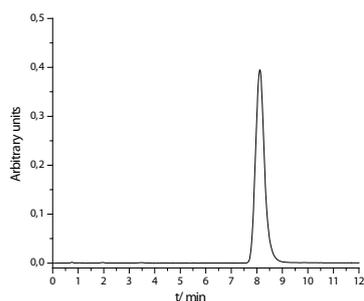


Fig.3. Chromatogram of candesartan cilexetil in acetonitrile monitored at 251 nm

Under these conditions, the retention time of candesartan cilexetil is 8.21 minutes. Figure 3 shows a typical HPLC chromatogram obtained with these optimal conditions.

Chromatographic performance data as retention factor (k') and tailing were calculated. Retention factor (k') was defined as $(t_R - t_0) / t_0$, where t_R is retention time of peak (min) and t_0 is void time (min). In the present method, the void time was 0.83 min. Retention factor in the range of $0.5 < k' < 20.0$ is desired to clearly separate the first peak from void time and to avoid a higher retention time for the last band. Retention factor of 8.89 was found for candesartan cilexetil, indicating a satisfactory separation. Tailing is defined as $W_{0.05} / 2 t_w$, where $W_{0.05}$ is peak width at 5% of peak height (min) and t_w is distance between peak front and peak retention measured at 5% of the peak height (min). The tailing factor for candesartan cilexetil peak was 1.22.

3.2. Selectivity, alkali and acid degradations

Selectivity is the capacity of the method to accurately measure the analyte response in the presence of potentially interfering sample components (excipients or degradation

products) or by studying the absence of any interference in same chromatographic run. In this work selectivity was evaluated by exposing of the amount of candesartan cilexetil to stress conditions, such as HCl (0.1 and 1.0 mol L⁻¹) and NaOH (0.1 and 1.0 mol L⁻¹) in aqueous solutions for 5, 10, 30 and 60 minutes at room temperature. The theoretical final concentration was 8 mg L⁻¹.

All acid solutions prepared were turbid, which accounts for the insolubility of candesartan cilexetil in this medium. Moreover, all alkali solutions were soluble and have a similar absorption spectrum with minimal variation of the measured signal. However, the chromatogram of alkaline solutions shows the total disappearance of the peak corresponding to candesartan cilexetil and the appearance of two peaks of degradation products (Figure 4). This result shows the determination by derivative spectrophotometric method of alkaline hydrolysis product of candesartan cilexetil.

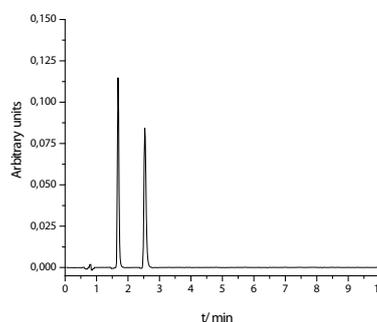


Fig.4. Chromatogram of alkaline hydrolysis products of candesartan cilexetil in 0.1 M NaOH monitored at 251 nm

3.3. Linearity and range

The HPLC and derivative spectrophotometric methods were validated using the following performance criteria: linearity and linear range, sensitivity, intra-assay and inter-assay precision, accuracy, limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ).

The linearity, linear range and sensitivity were established through the calibration curve obtained by triplicate analysis of candesartan cilexetil at nine concentration levels in acetonitrile solutions. Linearity was demonstrated over the concentration range of 152.4 - 750 mg L⁻¹. The linear equation was obtained by least-squares linear regression analysis of the peak area of analyte standard in arbitrary units versus concentration (mg L⁻¹):

$$\text{Area candesartan cilexetil (A.U.)} = 21441 \times \text{conc. candesartan cilexetil (mg L}^{-1}\text{)} + 112049 \quad (1)$$

The correlation coefficient of the linear standard curve was 0.9997. The sensitivity is the slope of the calibration graph (21441 ± 7838 A.U. L mg⁻¹).

The linearity of the spectrophotometric response for candesartan cilexetil solutions in 0.1 M NaOH was tested in nine concentrations and $1D_{246-263}$ was measured for each solution. The results showed good linearity in the range of 1.12 to 25.34 mg L⁻¹ with a correlation coefficient equal to 0.9994. The standard deviation of slope is 3.05×10^{-5} and standard deviation of intercept is 4.60×10^{-4} .

Linear regression equation is:

$$1D_{246-263} \text{ (A.U.)} = 6.52 \times 10^{-3} \text{ conc. candesartan cilexetil (mg L}^{-1}\text{)} + 3.58 \times 10^{-3} \quad (2)$$

3.4. Precision

The intra and inter day precision expressed as the relative standard deviation (RSD) of peak area and retention time were evaluated for HPLC method. The analyses were performed using ten solutions. Each solution was analyzed in triplicate. Table 1 shows typically determined values obtained for a formulation with 217 mg L⁻¹ of candesartan cilexetil, the mean retention time, area response and the corresponding relative standard deviations. Relative standard deviations of retention times and area response for intra and inter day assay are 0.7 %, indicating a good instrument reproducibility for this method.

Table 1. Reproducibility of retention times and peak areas of the candesartan cilexetil (217 mg L⁻¹)

Sample	Retention time (min)	Area response (A.U)
1	8.16	4760723
2	8.19	4795876
3	8.27	4763792
4	8.17	4783541
5	8.21	4770487
6	8.27	4720875
7	8.31	4787393
8	8.17	4711103
9	8.15	4738902
10	8.23	4701753
Mean value	8.21	4753445
RSD (%)	0.7	0.7

For the UV derivative method, the precision was determined in solutions of 16 mg L⁻¹. These solutions were prepared from supernatant solutions obtained of candesartan standard solution plus excipients. Relative standard deviation was 0.76 % (n=10) while the precision of the spectrophotometric measurement was 0.19 %.

3.5. Accuracy

The accuracy of the methods was evaluated from recovery assays. Thus, known aliquots of standard candesartan cilexetil solutions were spiked into their corresponding excipients mixture (candesartan cilexetil solution plus excipients). Tables 2 and 3, summarizes the results from accuracy experiments for 8 and 16 mg dose tablets, respectively.

The values obtained by the proposed HPLC method for 8 mg at six different concentrations levels show a recovery between 99.7 and 99.8% with <1.0 % R.S.D. For 16 mg, percentage recovery was 99.3, 100.1 and 100.0.0% for 150.5, 350.2 and 530.0 mg L⁻¹, respectively.

Accuracy for spectrophotometric method, evaluated at different concentrations gave mean recovery percentage of 98.9 % (Table 2 and Table 3) which agrees with the criteria previously mentioned. The slope and the intercept of the linear regression equation of actual concentration (x) versus found concentration (y) were 0.9829 and 0.093, respectively, with a correlation coefficient 0.9996. Parameters, slope and intercept do not significantly differ from 1 and 0, respectively, at the 95 % confidence interval, indicating that systematic errors were not observed.¹⁴ Therefore the excipients used in the preparation of the pharmaceutical form (lactose, hydroxypropyl cellulose, polyethylene glycol, cornstarch, croscarmellose sodium, iron oxide and magnesium stearate) do not interfere in the determination.

Table 2. Recovery results of candesartan cilexetil in mixture for 8 mg dose tablets

Actual mg L ⁻¹	Found ^a		Recovery ^a	
	mg L ⁻¹	RSD	%	RSD
HPLC method				
220.37	220.11 ± 1.96	0.9	99.8 ± 0.9	0.9
300.40	299.04 ± 2.65	0.9	99.7 ± 0.9	0.9
381.24	380.32 ± 2.43	0.6	99.8 ± 0.6	0.6
454.05	452.97 ± 3.72	0.8	99.8 ± 0.8	0.8
530.90	529.34 ± 3.93	0.7	99.7 ± 0.7	0.7
611.50	609.95 ± 4.92	0.8	99.7 ± 0.8	0.8
Derivative spectrophotometric method				
8.00	7.93 ± 0.16	2.0	99.0 ± 2.0	2.0
11.52	11.43 ± 0.18	1.6	99.2 ± 1.6	1.6
14.09	13.90 ± 0.08	0.6	98.6 ± 0.6	0.6
16.01	16.02 ± 0.03	0.2	100.1 ± 0.2	0.2
20.49	19.96 ± 0.39	2.0	97.4 ± 2.0	2.0
23.05	22.89 ± 0.34	1.5	99.5 ± 1.5	1.5

^a mean ± standard deviation of four determinations

Table 3. Recovery results of candesartan cilexetil in mixture for 16 mg dose tablets

Actual mg L ⁻¹	Found ^a		Recovery ^a	
	mg L ⁻¹	RSD	%	RSD
HPLC method				
150.50	149.34 ± 0.89	0.7	99.3 ± 0.7	0.7
350.20	348.29 ± 1.73	0.5	99.5 ± 0.5	0.5
530.00	530.09 ± 1.29	0.2	100.0 ± 0.2	0.2
Derivative spectrophotometric method				
7.97	7.94 ± 0.11	1.4	99.5 ± 1.3	1.4
15.94	15.98 ± 0.17	1.1	100.2 ± 1.1	1.1
22.95	23.27 ± 0.20	0.9	101.4 ± 0.9	0.9

^a mean ± standard deviation of four determinations

3.6. Limits of detection and quantification

The limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) were separately determined at the signal-to-noise ratios of 3 and 10, respectively, measured at the approximate retention time of the corresponding to candesartan cilexetil peak. Using HPLC method, a detection limit of 0.45 mg L⁻¹ was observed and 1.34 mg L⁻¹ was determined for quantitation limit. Moreover, limit of quantitation was estimated for the spectrophotometric method, obtaining value of 1.12 mg L⁻¹.

3.7. Content uniformity

Content uniformity was determined tablets of unitary dose of 8 and 16 mg from two commercial brands in accordance with the requirements of USP for tablets. Ten pharmaceutical forms of each unitary dose and commercial brand were analyzed by both methods described above. The acceptance limit for drug content uniformity set by USP is 85%-115% and RSD less than 6%.

The amount of candesartan cilexetil was obtained by interpolation on calibration curve. However for derivative spectrophotometric method is necessary to consider the dilution factor.

mg candesartan cilexetil / dosage form =

$$(3)$$

Slope : calibration curve $1D_{246-263}$ versus Candesartan cilexetil concentration ($mg L^{-1}$)

Intercept : calibration curve $1D_{246-263}$ versus Candesartan cilexetil concentration ($mg L^{-1}$)

Dilution factor:

d = 0.5 for 8 mg dose tablet

d = 1.0 for 16 mg dose tablet

Results from assay of candesartan cilexetil tablets are shown in Table 4. The amounts found of this drug from 8 mg tablets (tablet A) by HPLC and derivative methods were 7.95 ± 0.10 and 7.81 ± 0.10 mg, respectively. Also, the values found for 16mg tablets (tablet C) are satisfactory.

In summary, the results obtained by both methods are relatively similar.

Table 4. Content uniformity in tablets of two commercial brands (A and B) for two nominal dose Tablets 8 mg (A and B) and tablets 16 mg (A)

Tablet	Tablet A		Tablet B		Tablet C	
	mg / tablet Declared	mg/ tablet Found	mg/ tablet Found	mg / tablet Declared	mg/ tablet Found	mg/ tablet Found
HPLC method						
1	8	8.03	7.78	16	8.00	
2	8	7.98	7.85	16	8.01	
3	8	7.95	7.87	16	7.87	
4	8	8.01	7.93	16	7.93	
5	8	7.79	7.78	16	7.78	
6	8	8.00	7.86	16	7.86	
7	8	8.02	7.90	16	7.90	
8	8	7.75	7.79	16	7.79	
9	8	7.91	7.92	16	7.92	
10	8	8.02	7.85	16	8.03	
mean		7.95 ± 0.10	7.85 ± 0.09		16.00 ± 0.10	
RSD		1.3	1.1		0.6	
Derivative spectrophotometric method						
1	8	7.65	7.80	16	16.37	
2	8	7.83	7.84	16	16.40	
3	8	8.01	7.55	16	15.65	
4	8	7.87	7.51	16	16.59	
5	8	7.67	7.80	16	15.66	
6	8	7.62	7.74	16	15.97	
7	8	7.78	7.61	16	15.95	
8	8	7.84	7.56	16	15.79	
9	8	7.96	7.65	16	16.50	
10	8	7.90	7.64	16	15.55	
mean		7.81 ± 0.13	7.67 ± 0.13		16.04 ± 0.39	
RSD		1.7	1.5		2.4	

4. CONCLUSIONS

Two simple and fast methods were developed and validated for determining candesartan cilexetil in pharmaceutical forms, where it present as a single active. The methods described in this work yield a linear, reproducible, sensitive, selective and precise response by using instrumentation currently available in control laboratories.

The HPLC method used an isocratic mobile phase and was operated with diode array detector at 251 nm.

The derivative spectrophotometric method proposed is rapid, clean, efficient and used 0.1 M NaOH, solution where candesartan cilexetil is completely soluble.

These methods present an optimal recovery and can be used to be applied for the content uniformity test in accordance with the analytical quality parameters established by The United States Pharmacopoeia (USP) and International Conference on Harmonization (ICH) guidelines.

BIBLIOGRAPHY

1. E. Melian; B. Jarvis. *Drugs*, 62, 787-816, 2002.
2. H. Siragy. *The American Journal of Cardiology*, 84, 3-8, 1999.
3. E. Michelson; S. Oparil; J. Levine; C. Zuschke; A. Gradman; E. Ripley; D. Jones; J. Hardison; D. Cushing; R. Prasad. *The American Journal of Cardiology*, 84, 289-293, 1999.
4. H. Gavras. *American Journal of Hypertension*, 13, S25-S30, 2000.
5. A. Al Sou'od; A. Al Omaria; M. Al Omarib; A. Adnan; A. Badwand. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 54, 503-509, 2011.
6. A. Sakur; H. Fael. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 4, 60-63, 2010.
7. U. Khan; S. Qutab; S. Razzaq; M. Ashfaq; Z. Shuja. *Acta Chromatographica*, 19, 119-129, 2007.
8. A. Peepliwal; C. Bonde1; K. Mohanraj. *Acta Pharmaceutica Scientia*, 52, 247-253, 2010.
9. H. Stenhoff; P. Lagerström; C. Andersen. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 731, 411-417, 1999.
10. L. Gonzalez; J. Lopez; R. Alonso; R. Jimenez. *Journal of Chromatography A*, 949, 49-60, 2002.
11. S. Hillaert; W. Van den Bossche. *Journal of Chromatography A*, 979, 323-333, 2002.
12. (A. Pruvost; G. Wuerzner; E. Ezana; M. Levi. *Journal of Chromatography B*, 877, 919-926, 2009.
13. S. Singh; S. Mehta; R. Shah; R. Priyadarshi. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 52, 345-354, 2010.
14. N. Charoo; M. Bashira; E. Abdallaa; K. Haj Alia. *Analytical Letters*, 42, 2232-2243, 2009.
15. N. Erk. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 26, 2581-2591, 2003.
16. N. Erk. *Pharmazie*, 58, 796-800, 2003.
17. G. Clarke. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 12, 643-652, 1994.
18. E. Van Bockstaele; I. Taverniers; M. De Loose. *Trends in Analytical Chemistry*, 23, 535-552, 2004.
19. (P. Hubert; E. Rozet; A. Ceccato; C. Hubert; E. Ziemons; R. Oprean; S. Rudaz; B. Boulanger. *Journal of Chromatography A*, 1158, 111-125, 2007.
20. G. Shabir. *Journal of Chromatography A*, 987, 57- 66, 2003.
21. The United State Pharmacopeia, USP 33-NF 28. US Convention, INC, Twinbrook Parkway, Rockville, MD, Uniformity of dosage units, 905, 2010.
22. Guidelines prepared within the International Conference on Harmonization (ICH) of technical requirements for the registration of pharmaceuticals for human use. *Validation of analytical procedure: Text and methodology Q2 (R1)*, 1-13, 2005.

INFORMACIÓN GENERAL

INFORMACION DE CURSOS, CONGRESOS, SIMPOSIUMS

ALIMENTACIÓN

FIC 2012 FOOD INGREDIENTS CHINA, Shanghai 20-22 March 2012, Shanghai World Expo Exhibition & Convention Center

FIC 2012 will once again be the focus of food industry. The largest and most authoritative international show on food additives & ingredients industry in Asia: over 1000 exhibitors from more than 20 countries build a strong and reliable platform for communication and create more opportunities for companies' development against the economic crisis.

Focusing on leading companies and displaying the latest products and techniques: manufacturers taking up 90% of exhibitors and excellent export-oriented companies show the frontiers of product and technology and the prospect of the development trend.

More information: www.chinafoodadditives.com/d_e.htm

BTA 2012 Barcelona Tecnologías de la Alimentación La feria se celebra Fira Barcelona Del 15 al 18 de mayo 2012

Bta. -Barcelona tecnologías de la alimentación- constituye uno de los principales encuentros europeos de maquinaria y soluciones tecnológicas para la industria alimentaria. Gracias al modelo "tres salones, una feria", Bta. agrupa bajo un mismo techo los sectores Tecnocárnica, Tecnoalimentaria e Ingretectno presentando así una oferta completa y transversal.

Una de las principales virtudes de Bta. radica en su vocación de servicio y la capacidad de adecuarse a las demandas del sector. Tras la positiva experiencia de 2009, el salón vuelve a celebrarse simultáneamente con Hispack -Salón Internacional del Embalaje consolidando un modelo de éxito que cubre todas las necesidades tanto de la oferta como de la demanda, y ofreciendo una propuesta de más valor para el expositor. Esta alianza estratégica atraerá más de 50.000 profesionales de todo el mundo

Más información: www.bta-bcn.com/

ENERGIAS SOLARES

SMARTSURFACES2012

06-09 March 2012, Alexandre Hotel, Dublin, Ireland

SmartSurfaces2012: From Light to Life is a unique conference, bringing together leading scientists and engineers from around the world to discuss the latest advances in surfaces for application in solar and biosensor technologies. Surfaces underpin these key technologies and the highly productive multidisciplinary approach to surface research is the impetus for this focal conference. The ability to manipulate surfaces offers the possibility of tailoring devices for current engineering and scientific needs and of producing new materials to meet challenges in the energy and biomedical fields

More Information: www.smartsurfaces2012.ie/

FARMACIA

17ª EDICIÓN DE FCE PHARMA Y FCE COSMETIQUE. Del 29 al 31 de mayo 2012, Transamerica Expo Center (TEC), Sao Paulo, Brasil

La FCE Pharma es un punto de referencia para la industria farmacéutica en América Latina. Presenta congresos, seminarios y conferencias dedicados a los profesionales del sector, además de novedades y tendencias del mercado. Porque FCE Pharma es el único evento exclusivo que presenta soluciones y tecnología para desarrollar nuevos productos, en la que su empresa encontrará: Materias primas, embalajes, equipos, subcontratación, prestación de servicios
Más Información: www.fcepharma.com.br/es/index.php?pgID=home&mi=001000000000

CONGRES INTERNACIONAL SFSTP 2012 MONTPELLIER

Del 06 al 07 de junio 2012. Recinto ferial del Parc des Expositions de Montpellier

En Congres International SFSTP 2012, se hará un balance de todos los aspectos técnicos y económicos, específicos a los genéricos, además de responderse a las preguntas acerca de las limitaciones industriales, los reglamentos específicos, los biosimilares, la propiedad intelectual, usamos los especialistas para cada una de estas áreas y solicitó la participación de nuestras autoridades.

En Congres International SFSTP 2012 se presentarán y debatirán, sobre las últimas novedades del sector.

Por último indicar que este evento contará con la participación de las mejores empresas y profesionales del sector, de ahí que sea un evento de inexcusable asistencia para ellos debido a su importancia.

Más Información: www.sfstp.org/sommaire.php?lang=fr

MEDIO AMBIENTE Y ENERGIAS RENOVABLES

15ª EDICIÓN DE GENERA 2012, Feria internacional de energía y medio ambiente.

Del 23 al 25 de mayo 2012. Ifema Madrid

Se reafirma como la plataforma de referencia para el sector de las energías renovables y la eficiencia energética.

Las distintas y numerosas JORNADAS TÉCNICAS, organizadas por las principales organizaciones y entidades de la industria, ofrecerán una visión muy amplia de la actualidad de los diferentes campos integrantes en el sector de las energías renovables y la eficiencia energética. Por su parte, el FORO GENERA será una vez más el espacio elegido por las empresas para explicar sus novedades y servicios.

Cabe destacar la GALERÍA DE LA INNOVACIÓN, un escaparate para el I+D+i sectorial, con un amplio elenco de las propuestas más vanguardistas en materia de eficiencia energética, energías renovables y protección del medio ambiente.

Más Información: www.ifema.es/ferias/genera/default.html

2012 GLOBE.

14-16 March 2012, Convention Centre Vancouver, Canada.

GLOBE 2012 will be the 12th event in one of the world's largest and longest-running series dedicated to the business of the environment. Every two years, the world gathers in Vancouver for three days of thought-leading sessions presented by world-renowned sustainability experts, for the opportunity to see leading-edge environmental innovations, and to participate in unparalleled global networking opportunities.

Business leaders, corporate executives, NGOs, and government policymakers from around the world will meet in Vancouver, to explore corporate sustainability, clean energy, climate change, emissions management, sustainable finance, and greener cities. A number of special sessions will also be offered, addressing: green jobs, water, sustainable retail, and the future of the auto industry.

More Information: <http://2012.globeseries.com/home.aspx>

ACHEMA 2012

30th International Exhibition Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology.

18-22 June 2012, Exhibition grounds of Messe Frankfurt GmbH

Renewable energy generation and mobile applications depend on innovative technologies for energy storage. TheACHEMA Special Show 2012 presents the latest technological trends and concepts. In combination with the scientific congress and closely interlinked with the whole range of process technologies on display, it offers a unique setting for the discussion of integrated and innovative solutions.

More information: <http://achema-content.dechema.de/index.php?selectedArea=1&selectedItem=1&spkz=E>

PETROQUÍMICA

EIGHTEENTH SPE, IMPROVED OIL RECOVERY SYMPOSIUM 2012

14-18 April 2012, Renaissance Hotel, Tulsa Oklahoma

The SPE Improved Oil Recovery Symposium features the latest enhanced recovery techniques that are moving from the research labs into the fields. In its 18th year, the symposium offers applied science and best practices in technical presentations, posters, and plenary sessions. This event is supported by the SPE Mid-Continent Section.

More information: www.speior.org

QUÍMICA

CHEMSPEC EUROPE 2012 BARCELONA

13-14 June 2012, Gran Via Exhibition Center

Barcelona will host the 27th Chemspec Europe which will see over 400 exhibiting companies from around the globe and in excess of 5,000 attendees.

Some of the world's largest suppliers of fine and specialty chemicals and associated products and services can be found at Chemspec Europe. With many attendees representing manufacturing and consumer companies servicing multiple industries, Chemspec Europe provides the perfect opportunity to connect with visitors from not just Europe but around the world.

There's something special about Chemspec Events that exhibitors and visitors enjoy above all other shows. Chem-

spec Europe offers a manageable and pleasant trade show experience for all. With a focused range of exhibits, easily identifiable zones and villages, a relaxed informal atmosphere with quality 'face time', there is no more direct or attractive place for taking orders.

More information: www.chemspecevents.com/europe/index.php

CHEMICAL DEVELOPMENT & SCALE-UP IN THE FINE CHEMICAL & PHARMACEUTICAL INDUSTRIES

19-21 June 2012, Radisson Blu Hotel, Copenhagen

Chemical process development is generally not taught as part of degree courses in higher education; the conversion of a synthetic route used for making milligram or gram quantities of a chemical into a process for manufacturing multi-kilogram and tonne quantities is typically learnt "on the job" by chemists in industry. For many years, little chemical development work was published in the literature, until the establishment of the Organic Process R & D journal by Dr Trevor Laird (Founder of Scientific Update). Even now, "tricks of the trade" are handed down within individual company organisations, and it can be difficult to gain an awareness of what is involved in chemical development, and of the skills and techniques required to efficiently scale up chemical processes. .

More Information: www.scientificupdate.co.uk/training/scheduled-courses/details/144-Chemical-Development-and-Scale-Up-in-the-Fine-Chemical-and-Pharmaceutical-Industries.html

SUPERFICIES Y PINTURAS

O&S- TECNOLOGÍA INDUSTRIAL TRADE FAIR FOR SURFACE TREATMENTS & COATINGS

12-14 June 2012, Messe Sturgart

The concept of O&S is as simple as it is successful: All branches of industry. All types of materials. One show. Your potential customers can find all the available surface treatment solutions at a single venue: electroplating, cleaning and pre-treatment of surfaces, painting technology, industrial plasma surface treatment, nanotechnology, textile materials, equipment for measuring, testing and analysis, and much more besides. This makes O&S the ideal marketplace for any company that wants to showcase its surface treatment solutions and materials as an integral part of the product processing sequence.

More information: www.ounds-messe.de

PLASTIC PIPER XVI

XVI INTERNATIONAL PLASTIC PIPER

24-26 Setember 2012, Barcelona

The main programe will comprise more than 100 presentations covering technical and marketing issues relating to the design and development, testing, installation and operation of plastic pipes systems. Papers will offer solutions to technical and engineering issues using plastic pipes systems, and also identify market and business opportunities for further growth in the use of plastic pipes.

Next year marks the eightieth anniversary since the first PVC pipe was made in Germany in 1932. Throughout the world, plastics continue to displace traditional pipe materials and the latest developments in this technology will be very much in evidence at this global conference.

More information: www.ppxvi.org/news.php

NOVEDADES TECNICAS

New online guide through the research maze A comprehensive directory of research societies and institutions, universities and industry associations on chemurope.com and bionity.com goes live

By adding a comprehensive directory of research societies and institutions, universities, industry associations and public authorities, CHEMIE.DE Information Service® has expanded its scope of information for the chemical, biotech, pharma and analytics industries on its internet portals chemurope.com and bionity.com. Users can now call upon information on several thousand organisations as well as content linked to these, such as news items, events and job ads.

More information: <http://www.chemie.de/>

Consola central de mando Preh: El lubricante Krytox® de altas prestaciones evita que se generen ruidos

Tan solo una pequeña cantidad del lubricante de elevadas prestaciones DuPont™ Krytox® es capaz de evitar los ruidos producidos por los componentes de plástico y goma de la carrocería y del interior del vehículo durante los desplazamientos. Los aceites y grasas no son tan solo fáciles y rápidos de aplicar sino que además se comportan extremadamente bien ante el calor extremo y las temperaturas polares – invisiblemente, sin secarse o generar gases, y sin atacar a los plásticos o gomas. Un ejemplo reciente del uso eficiente de Krytox® lo tenemos en las guías que se utilizan en la consola central del sistema de control mandos fabricado por Preh GmbH (www.preh.com) para dos utilitarios de una gran firma automovilística americana. Antes de su montaje en la fábrica de Méjico, el proveedor de sistemas sumerge las guías en una solución de Krytox®. Al evaporarse el disolvente, la delgada película Krytox® que permanece en la superficie de estas guías evita que se produzcan ruidos durante la conducción.

Más información: www.dupont.com

MagForce AG Announces Treatment of Recurrent Glioblastoma Patient with NanoTherm® Therapy

MagForce AG (FSE:MF6), a leading medical technology company focusing on nanomedicine in oncology, announced today the treatment of a recurrent glioblastoma patient with the company's NanoTherm® therapy. The first part of the therapy (instillation of the nanoparticles) was carried out at the University Giessen and subsequent steps (nanoparticle activation and the accompanying radiotherapy) were performed at the Charité University Medical Center Berlin. Based on an individual patient agree-

ment, the treatment costs are being covered by a German state insurance company.

Glioblastoma is the most common and most aggressive malignant primary brain tumor in adults. Recurrent glioblastoma is the reoccurring growth following treatment of the primary tumor.

MagForce AG is a leading medical technology company focusing on nanomedicine in oncology. The company's proprietary procedure, NanoTherm® therapy, enables the targeted treatment of solid tumors through the intratumoral generation of heat via activation of magnetic nanoparticles. NanoTherm®, NanoPlan®, and NanoActivator(TM) are components of the therapy and have received EU-wide regulatory approval as medical devices for the treatment of brain tumors. MagForce, NanoTherm, NanoPlan and NanoActivator are trademarks of MagForce AG in selected countries

More information: www.magforce.com

CELSIUS y sus Skids dominan la temperatura de los procesos químico-industriales

La entidad francesa CELSIUS, especialista en el diseño y fabricación de unidades industriales destinadas a la ingeniería de procesos químicos, anuncia el lanzamiento en el mercado español de su gama de SKIDS o módulos compactos de energía para el reglaje de temperatura de los reactores de síntesis.

Algunos sectores punteros como el farmacéutico, médico, cosmético (perfumes y aromas), e incluso el de las tintas especiales necesitan en sus procesos controlar y regular la temperatura, la presión, la seguridad del sistema, así como las posibles reacciones exotérmicas.

Los módulos de energía de CELSIUS son la solución más eficaz para lograr estas condiciones, ya que no solo son capaces de alcanzar muy rápidamente la temperatura de reacción, sino también de regularla con gran precisión, y supervisar al máximo la seguridad de una reacción exotérmica.

Sean cuales sean los reactores, filtros-secadores o secadores empleados en operaciones de mezclado, disolución, destilación, cristalización, reacciones líquido-líquido, líquido-gas o líquido-sólido, los SKIDS de CELSIUS pueden variar la temperatura del proceso entre -25°C y +160°C, o incluso desde -100° hasta + 220°C.

Más información: <http://www.ubifrance.com/es/Posts-3867-CELSIUS-y-sus-Skids-dominan-la-temperatura-de-los-procesos-quimico-industriales>

NOTICIAS DE EMPRESAS

Dow y Saudi Aramco anuncian una joint venture para impulsar el crecimiento downstream a través de un proyecto químico a escala global

The Dow Chemical Company (NYSE: DOW) y Saudi Arabian Oil Company (Saudi Aramco) anuncian que los consejos de administración de ambas compañías han aprobado la constitución de una joint venture destinada a construir y operar un complejo químico totalmente integrado y a escala mundial en Jubail Industrial City, en Arabia Saudita. La autorización para la nueva joint venture, denominada "Sadara Chemical Company", es el resultado de un exten-

so estudio de viabilidad del proyecto y de los esfuerzos invertidos en el diseño preliminar e ingeniería básica que se iniciaron en 2007.

Este complejo abarca 26 unidades de producción fundamentadas en el dominio especializado de Saudi Aramco en gestión y ejecución de proyectos, y en muchas de las tecnologías industriales de Dow. Será una de las mayores plantas químicas integradas del mundo y la más grande que se haya construido hasta ahora en una sola fase. El complejo poseerá capacidad de craqueo flexible y producirá más de tres millones de toneladas métricas de pro-

ductos químicos de alto valor añadido y plásticos de alto rendimiento, beneficiándose de mercados en rápido crecimiento en los sectores de energía, transporte, infraestructura y productos de consumo.

Más información: www.dow.com.

Grupo INFORPRESS incorpora la cuenta de ROS ROCA al portfolio de su departamento de Corporate

El Grupo Inforpress sigue creciendo y consolidándose con la incorporación de nuevas empresas a su portfolio de clientes. La multinacional leiridana ROS ROCA ha depositado su confianza en la consultora para potenciar y aportar valor a su presencia en los medios especializados del sector. Inforpress gestionará desde su departamento de Corporate las relaciones con los medios así como las nuevas estrategias comunicativas de la empresa.

El Grupo ROS ROCA es actualmente la única compañía mundial en ofrecer soluciones integrales para la gestión y tratamiento de residuos, así como para el transporte y redistribución de gas en todas sus tipologías. Por otra parte, esta compañía a través de la empresa del Grupo, "Ros Roca Environment", también fabrica equipos de recogida y limpieza, y desarrolla proyectos de ingeniería aplicada para el tratamiento de residuos, que luego pueden transformarse en energía renovable.

Más información: www.inforpress.es

La tecnología punta de Air Products ha sido seleccionada para crear el primer centro flotante de Gas Natural Licuado (GNL) dentro del proyecto de Shell en Australia

Air Products, líder mundial en el suministro de tecnología y equipamiento de gas natural licuado (GNL), ha sido seleccionado para proveer con su propia bobina de convertidor de calor de GNL criogénico a la primera instalación flotante de GNL, que estará ubicada en Browse Basin, a las afueras de la costa noroeste de Australia. El pasado mes de mayo, Shell anunció que finalmente había decidido invertir para llevar a cabo el proyecto de la instalación flotante de GNL. Air Products ya había trabajado en el proyecto inicial mediante un acuerdo con las empresas Technip y Samsung Heavy.

Shell ubicará su instalación flotante de GNL a unos 200 kilómetros de la costa, convirtiéndose ésta en la instalación flotante más grande del mundo con 486 metros de largo. Las plantas flotantes de GNL ofrecen la posibilidad de contar con las instalaciones de licuefacción directamente sobre los yacimientos de gas marinos, evitando así la necesidad de recurrir a largas tuberías o a infraestructuras terrestres. Esta innovadora alternativa a las plantas tradicionales de GNL en tierra proporciona una oferta comercial más atractiva y más sensible con el medioambiente, que permite rentabilizar los yacimientos de gas marinos.

Más información: www.airproducts.com

Evonik invests in highly promising electronics market. Production in Rheinfelden of ultra-pure hexachlorodisilane for chips with high storage density. Technology platform for the production of silicon compounds to be further strengthened .

Essen, Germany-based Evonik Industries has begun building a second hexachlorodisilane (HCDS) production facility in Rheinfelden, a city in Germany's Baden region. Production is scheduled to begin in the second half of 2012. Hexachlorodisilane, a raw material containing silicon, is

used by the semiconductor industry to manufacture inexpensively and efficiently, among other things, memory chips with extremely high storage densities. Known as "flash memory," these chips can be found in devices such as smart phones, digital cameras, MP3 players, or USB sticks. Solid state drives consisting of flash memory chips instead of the standard hard drives are also increasingly used in computers.

"By building this new production facility, we're striving to further bolster our already strong position as a provider of key raw materials for the electronics industry," comments Dr. Thomas Haeblerle, Evonik's Executive Board member with responsibility for the segment Resource Efficiency. Evonik markets hexachlorodisilane under the Siridion® HCDS brand. "We believe that hexachlorodisilane has promising market prospects and are planning to supply it in particular to Asia's semiconductor industry," adds Thomas Hermann, Head of the Inorganic Materials Business Unit.

More Information: www.evonik.com

El presidente de la Fundación Fòrum Ambiental y Presidente de Ros Roca ha inaugurado el ciclo de conferencias "Hablando de sostenibilidad en un nuevo marco global"

El presidente de la Fundación Fòrum Ambiental i y Presidente de Ros Roca, Ramon Roca; el Conseller de Territori i Sostenibilitat de la Generalitat de Catalunya, Lluís Recoder; y la Directora de la Obra Social de Catalunya Caixa, Marta Lacambra, han inaugurado el ciclo de conferencias "Hablando de sostenibilidad en un nuevo marco global", organizadas por la Fundación Fòrum Ambiental y la Obra Social de Catalunya Caixa y celebradas en el Auditori de La Pedrera.

Por su parte, el conseller Recoder ha apelado a la responsabilidad de las empresas y de los particulares con las políticas medioambientales de los ayuntamientos y de la Generalitat.

Después del acto de obertura, Ramon Roca ha presentado la conferencia "Post-crisi econòmica y financiera: un nuevo marco para las políticas económicas y de sostenibilidad mundiales", a cargo de Antón Costas, Catedrático de Política económica de la UB y Coordinador del Observatori Energia i Canvi Climàtic del Cercle de Economia.

Durante la conferencia se ha tratado el contenido de un futuro diferente dibujando el nuevo marco para las políticas económicas y de sostenibilidad mundiales para combatir el pesimismo al que evoca este concepto actual.

El ciclo de conferencias es un punto de reflexión sobre temas actuales como la crisis, el cambio ambiental global o el cambio de dimensión de los escenarios de vida. Es un forum de debate en el que se tratan aspectos relacionados como el cambio de reglas explícitas e implícitas del mundo actual, la necesidad de enfrentar retos como el cambio climático, la contaminación del medio, o el agotamiento de recursos que sustentan el actual modelo económico mundial.

Más Información: www.forumambiental.org/sostenibilitat/sostenibilitat01.html

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

AFINIDAD accepts review articles, original papers (experimental reports as well as theoretical studies) and short communications on all aspects of chemical engineering, process engineering, chemistry and biotechnology.

TYPES OF PAPER

1. Full Papers should include a *summary of 100-200 words and 3-6 key words*. They should be divided into sections and should normally *not exceed 10 printed pages*. Each manuscript should have less than 10 original figures and tables.
2. Review Papers and articles of general interest related to chemistry are written and presented by scientists invited by the Editorial Board. The length of this type of article will depend upon the subject.
3. Short Communications should provide a concise statement of a preliminary report or significant research contribution, should include a summary of *not more than 50 words* and should normally not exceed 4 printed pages, containing no more than 2 figures or tables. They will have publication priority.
4. Letters to the editor should either be on a topic of scientific concern or give comment upon recently published articles and should not exceed 2 printed pages.

SUBMISSION OF MANUSCRIPT

The original manuscript should be sent to the Editor of AFINIDAD by e-mail: afin@iqs.es

AFINIDAD
Asociación de Químicos e Ingenieros
del Instituto Químico de Sarriá
Vía Augusta, 390
08017 Barcelona, Spain

Authors will receive, by e-mail, an immediate acknowledgement of receipt of their paper, followed within 6 months by notification of acceptance or rejection after peer evaluation. Authors will be informed of the reasons should an article be turned down, but not be given the referee's name.

Galley proofs will be sent to the author to whom correspondence is to be directed (marked on the manuscript with an asterisk) by e-mail. These should be returned within the dates specified, otherwise publication might be delayed.

Offprints are sent to authors by e-mail in PDF format.

GUIDELINES FOR MANUSCRIPT PREPARATION

Articles must be in English, Spanish or Catalan typed double-spaced throughout on pages of DIN A-4 size leaving a margin of 2.5 cm. on each side. All pages must be numbered. Authors who are less familiar with the English language should seek assistance from proficient colleagues in order to produce manuscripts that are grammatically and linguistically correct.

Full Papers and Short Communications should conform to the format found in international chemistry journals

and include: Title and authors, Abstract, Key words, Description, Results, Acknowledgements and References.

Title and authors: The title should head the manuscript and should be concise and carefully formulated. Abbreviations and trade names should be avoided. The title should be followed by the first names and surnames of the authors, and address(es) of the laboratory where the work was carried out. Mark with an asterisk (*) the author to whom correspondence should be addressed.

Abstract and key words: The abstract should summarize the contents of the paper and should state the major findings and conclusions of the article. Any of the three official languages can be used. A list of key words in alphabetical order should be added in order to assist in abstract listing and index production.

Description: The main text should contain the following items in the sequence given:

– **Introduction:** This brief statement should describe the importance of the work in relation to the field, remaining problems, your hypothesis and the objective of the study. Indicate what has been achieved.

– **Materials and Methods:** This section should provide sufficient information to enable other investigators to repeat the work.

– **Results and Discussion:** This section should include all tables, graphs and illustrations necessary to understand the study. Results should be presented as concisely as possible.

– **Conclusion:** Authors must state the main conclusions of the research and give a clear explanation of their importance and relevance.

– **References:** References should be listed, in the order in which they are cited in the text, at the end of the article. Abbreviation should conform to the Chemical Abstracts Sources Index (CASSI). Papers that are unpublished but have been accepted by a journal may be cited with the journal's name followed by «in press». In all other cases reference must be made to «unpublished work» or «personal communication».

– **Acknowledgements:** Acknowledgements of financial support, advice or other kinds of assistance should be made at the end of the paper. Acknowledgements should be kept to a minimum.

– **Units, nomenclature, formulae, graphs and mathematical equations:** The use of *Système International d'Unités (SI)* is recommended. IUPAC standards should be observed. Known and accepted scientific abbreviations may be used, and special abbreviations should be defined when first mentioned. Equations, formulae and graphs may be marked with Arabic numerals in parentheses.

– **Figures and tables:** Figures should be submitted on disc and hard copy, printed in black and white, and drawn in indian ink on good quality paper. Black and white photographs are accepted. Coloured photographs will be considered in exceptional cases. The numbers and letters should be legible after the reduction of the original paper. The figure legends and tables footnotes should be typewritten on a separate sheet.

Authors should take care to assure the illustrations are received in good condition.

