

Afinidad

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA

SECCIONES

Legislación	164
Artículos Generales	167
Información General	234
Novedades Técnicas	236
Noticias de Empresas	237

Nº 553



AIQS

ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ

ÍNDICE DE ANUNCIANTES

BANCO SANTANDER C.P.

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, NUJOCUR, EPOXIDUR,
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

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. Queralt Teixidó, S.I.

CONSEJO DIRECTIVO

J.M. Castelló Mestanza
J. Árboles Muntadas

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.....	164-166
Análisis del ciclo de vida de la curtición de piel bovina en Italia y España , por Bruno Notarnicola, Rita Puig, Andrea Raggi, Pere Fullana, Giuseppe Tassielli, Camillo De Camillis, Antoni Rius.....	167-180
Una aproximación práctica para el diseño de un proceso de reciclado de polímeros mediante disolución por Gutierrez, C, García M.T., Gracia, I., de Lucas, A., Rodríguez, J. F.....	181-188
Caracterización y aplicación de lignina de Paulownia obtenida mediante un proceso de autohidrólisis y deslignificación NaOH/antraquinona , por López, F., Zamudio, M.A.M., De Alva. H.E., Pérez, A., García, J.C., Gracia-Morales, M., Martín-Alfonso, J.E.....	189-194
Copolimerización injertada de almidón con poli(acrilonitrilo) y acetato de vinilo mediante radicales libres en solución: síntesis y caracterización , por José Alonso Dena-Aguilar, Juan Jáuregui-Rincón, Adrián Bonilla-Petriciolet, Iliana Ernestina Medina-Ramírez, Jorge Romero-García.....	195-202
Visión global sobre la planificación de procesos discontinuos , por Yaillet Albornas Carvajal, Meilyn González Cortés, Julio Pedraza Gárciga, Erenio González Suárez.....	203-209
Fragmentación primaria en la combustión en lecho fluidizado de pellets de serrín , por Mario Matiauda, Juan B. de León Benítez, Erenio Gonzalez Suarez, Nora Freaza, Marta Rivero, Deborah Galpert Cañizares.....	210-214

Síntesis de Monolitos de Carbón activado: análisis comparativo entre las características texturales y energéticas determinadas mediante calorimetría de inmersión , por Diana Paola Vargas, Liliana Giraldo Gutiérrez, Juan Carlos Moreno-Piraján.	215-220
Remoción de sulfuro de dimetilo mediante biofiltración con bagazo de caña inoculado con <i>Hyphomicrobium VS</i> , por Héctor Treto Fernández, Iván Rodríguez Rico1, Josefina Jover de la Prida, Herman Vanlangenhove.	221-225
Efectos de disolvente y la compartimentalización en la fotofísica de 4 - (benzotiazol-2-il)-N, N-diphenylaniline , por Silvana Valdebenito, Renzo Zanocco, Germán Günther, Else Lemp and Antonio L. Zanocco.	226-233
Información General	234-235
Novedades Técnicas	236
Noticias de Empresas	237

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.	164-166
Life cycle assessment of Italian and Spanish bovine leather production systems , by Bruno Notarnicola, Rita Puig, Andrea Raggi, Pere Fullana, Giuseppe Tassielli, Camillo De Camillis, Antoni Rius.	167-180
A practical approximation to design a process for polymers recycling by dissolution , by Gutierrez, C, García M.T., Gracia, I., de Lucas, A., Rodríguez, J. F.	181-188
Characterization and application of lignin from a Paulownia autohydrolysis and NaOH/anthraquinone pulping process , by López, F., Zamudio, M.A.M., De Alva. H.E., Pérez, A., García, J.C., Gracia-Morales, M., Martín-Alfonso, J.E.	189-194
Copolimerización injertada de almidón con poli(acrilonitrilo) y acetato de vinilo mediante radicales libres en solución: síntesis y caracterización , by José Alonso Dena-Aguilar, Juan Jáuregui-Rincón, Adrián Bonilla-Petriciolet, Iliana Ernestina Medina-Ramírez, Jorge Romero-García	195-202
Overview of batch process scheduling , by Yaillet Albernas Carvajal, Meilyn González Cortés, Julio Pedraza Gárciga, Erenio González Suárez.	203-209
Fragmentation in the primary combustion in fluidized bed of sawdust pellets , by Mario Matiauda, Juan B. de León Benítez, Erenio Gonzalez Suarez, Nora Freaza, Marta Rivero, Deborah Galpert Cañizares.	210-214
Synthesis of Activated Carbon Monoliths: A comparative analysis between the textural characteristics and energy determined by immersion calorimetry , by Diana Paola Vargas, Liliana Giraldo Gutiérrez, Juan Carlos Moreno-Piraján.	215-220
Dimethyl sulfide removal by biofiltration cane bagasse inoculated with <i>Hyphomicrobium VS</i> , by Héctor Treto Fernández, Iván Rodríguez Rico, Josefina Jover de la Prida, Herman Vanlangenhove.	221-225
Solvent and compartmentalization effects on the photophysics of 4-(benzothiazol-2-yl)-N,N-diphenylaniline , by Silvana Valdebenito, Renzo Zanocco, Germán Günther, Else Lemp and Antonio L. Zanocco.	226-233
General Information	234-235
News techniques	236
News Enterprises	237

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.....	164-166
Anàlisi del cicle de vida de l'adobament de pell bovina a Itàlia i Espanya , per Bruno Notarnicola, Rita Puig, Andrea Raggi, Pere Fullana, Giuseppe Tassielli, Camillo De Camillis, Antoni Rius.....	167-180
Una aproximació pràctica per al disseny d'un procés de reciclatge de polímers mitjançant dissolució , per Gutierrez, C, García M.T., Gracia, I., de Lucas, A., Rodríguez, J. F.....	181-188
Caracterització i aplicació de lignina de Paulownia obtinguda mitjançant un procés d'autohidròlisis i deslignificació NaOH / antraquinona , per López, F., Zamudio, M.A.M., De Alva. H.E., Pérez, A., García, J.C., Gracia-Morales, M., Martín-Alfonso, J.E.....	189-194
Copolimerització empeltada de midó amb poli(acrilonitril) i acetat de vinil mitjançant radicals lliures en solució: síntesi i caracterització , per José Alonso Dena-Aguilar, Juan Jáuregui-Rincón, Adrián Bonilla-Petriciolet, Iliana Ernestina Medina-Ramírez, Jorge Romero-García.....	195-202
Visió global sobre la planificació de processos discontinus , per Yaillet Albernas Carvajal, Meilyn González Cortés, Julio Pedraza Gárciga, Erenio González Suárez.....	203-209
Fragmentació primària en la combustió en llit fluïditzat de pellets de serradures , per Mario Matiauda, Juan B. de León Benítez, Erenio Gonzalez Suarez, Nora Freaza, Marta Rivero, Deborah Galpert Cañizares.....	210-214
Síntesi de monòlits de carbó activat: anàlisi comparativa entre les característiques texturals i energètiques determinades mitjançant calorimetria d'immersió , per Diana Paola Vargas, Lilliana Giraldo Gutiérrez, Juan Carlos Moreno-Piraján.....	215-220
Remoció de sulfur de dimetil mitjançant biofiltració amb bagàs de canya inoculat amb <i>Hyphomicrobium VS</i> , per Héctor Treto Fernández Iván Rodríguez Rico, Josefina Jover de la Prida, Herman Vanlangenhove.....	221-225
Efectes de dissolvent i la compartimentació fotofísica de 4 - (benzotiazol-2-il)-N, N-diphenylaniline , per Silvana Valdebenito, Renzo Zanocco, Germán Günther, Else Lemp and Antonio L. Zanocco.....	226-233
Informació General	234-235
Novetats Tècniques	236
Notícies d' Empreses	237

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

D.B. Sánchez de Rojas

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

Legislació Espanyola i Comunitària publicada al B.O.E. i D.O.U.E. de febrer a abril 2011

ADITIVOS

DOUE L-64 de 11/03/11 p. 15-24
Reglamento (UE) n° 234/2011 de la Comisión, de 10 de marzo de 2011, de ejecución del Reglamento (CE) n° 1331/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, por el que se establece un procedimiento de autorización común para los aditivos, las enzimas y los aromas alimentarios.

BOE n° 73 de 26/03/11 p. 32131-9
Orden SPI/643/2011, de 21 de marzo, por la que se modifica el anexo del Real Decreto 1466/2009, de 18 de septiembre, por el que se establecen las normas de identidad y pureza de los aditivos alimentarios distintos de los colorantes y edulcorantes utilizados en los productos alimenticios.

BOE n° 76 de 30/03/11 p. 33049-56
Orden SPI/681/2011, de 28 de marzo, por la que se modifican los anexos del Real Decreto 142/2002, de 1 de febrero, por el que se aprueba la lista positiva de aditivos distintos de colorantes y edulcorantes para su uso en la elaboración de productos alimenticios, así como sus condiciones de utilización. (Misceláneos).

ALIMENTACIÓN ANIMAL

DOUE L-59 de 04/03/11 p.1-3
Reglamento (UE) n° 212/2011 de la Comisión, de 3 de marzo de 2011, relativo a la autorización de *Pediococcus acidilactici* CNCM MA 18/5M como aditivo para piensos destinados a gallinas ponedoras (titular de la autorización: Lallemand SAS).

DOUE L-60 de 05/03/11 p. 3-5
Reglamento (UE) n° 221/2011 de la Comisión, de 4 de marzo de 2011, relativo a la autorización de 6-fitasa (EC 3.1.3.26) producida por *Aspergillus oryzae* DSM 14223 como aditivo en los piensos para salmónidos (titular de la autorización: DSM Nutritional Products Ltd, representado por DSM Nutritional

BOE n° 55 de 05/03/11 p.25251-2
Orden PRE/450/2011, de 3 de marzo, por la que se modifica el Anexo del Real Decreto 465/2003, de 25 de abril, sobre las sustancias indeseables en la alimentación animal. products Sp. Z o.o).

ALIMENTACIÓN HUMANA

DOUE C-84 de 17/03/11 p. 45-6
Dictamen del Comité Económico y Social Europeo sobre la «Propuesta de directiva del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se modifica la Directiva 2001/112/CE del Consejo relativa a los zumos de frutas y otros productos similares destinados a la alimentación humana» COM(2010) 490 final. (2011/C 84/09).

BOE n° 85 de 09/04/11 p. 36807-9
Real Decreto 462/2011, de 1 de abril, por el que se modifica el Real Decreto 1050/2003, de 1 de agosto, por el que se aprueba la Reglamentación técnico-sanitaria de zumos de frutas y de otros productos similares, destinados a la alimentación humana.

DOUE L-111 de 30/04/11 p. 3-6
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.

DOUE C-102E de 02/04/11 p.1-55
Posición (UE) n° 7/2011 del Consejo en primera lectura con vistas a la adopción de un Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo sobre la información alimentaria facilitada al consumidor y por el que se modifican los Reglamentos (CE) n° 1924/2006 y (CE) no 1925/2006 y se derogan las Directivas 87/250/CEE, 90/496/CEE, 1999/10/CE, 2000/13/CE, 2002/67/CE, 2008/5/CE y el Reglamento (CE) n° 608/2004. Adoptada por el Consejo el 21 de febrero de 2011.

BIOCIDAS

DOUE L-57 de 02/03/11 p. 43
Decisión de la Comisión, de 1 de marzo de 2011, que amplía la validez de la Decisión 2009/251/CE, por la que se exige a los Estados miembros que garanticen que los productos que contienen el biocida dimetilfumarato no se comercialicen ni estén disponibles en el mercado [notificada con el número C(2011) 1174].

BOE n° 82 de 06/04/11 p. 35287-90
Orden PRE/777/2011, de 4 de abril, por la que se incluyen las sustancias activas Dazomet y N, N-dietil-meta-tolua-

mida, en el Anexo I del Real Decreto 1054/2002, de 11 de octubre, por el que se regula el proceso de evaluación para el registro, autorización y comercialización de biocidas.

BOE nº 102 de 29/04/11 p. 43392-4
Orden PRE/1069/2011, de 26 de abril, por la que se incluye la sustancia activa metoflutrina, en el Anexo I del Real Decreto 1054/2002, de 11 de octubre, por el que se regula el proceso de evaluación para el registro, autorización y comercialización de biocidas.

CLASIFICACIÓN, ETIQUETADO Y ENVASADO

DOUE L-83 de 30/03/11 p. 1- 53
Reglamento (UE) nº 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) nº 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas. (CLP)

CONVENIO COLECTIVO

BOE nº 80 de 04/04/11 p. 34642
Resolución de 25 de marzo de 2011, de la Dirección General de Trabajo, por la que se corrigen errores en la de 3 de septiembre de 2010, por la que se registra y publica el Convenio colectivo estatal de perfumería y afines. (STANPA).

ETIQUETA ECOLÓGICA

DOUE L-111 de 30/04/11 p. 22-33
Decisión de la Comisión, de 28 de abril de 2011, por la que se establecen los criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta ecológica de la UE a los detergentes para lavavajillas [notificada con el número C(2011) 2806].

DOUE L-111 de 30/04/11 p. 34-47
Decisión de la Comisión, de 28 de abril de 2011, por la que se establecen los criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta ecológica de la UE a los detergentes para ropa [notificada con el número C(2011) 2815].

EXPORTACIÓN E IMPORTACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS PELIGROSOS

DOUE L-59 de 04/03/11 p. 8-14
Reglamento (UE) nº 214/2011 de la Comisión, de 3 de marzo de 2011, por el que se modifican los anexos I y V del Reglamento (CE) nº 689/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo a la exportación e importación de productos químicos peligrosos.

IVA

DOUE L-77 de 23/03/11 p. 1-22
Reglamento de Ejecución (UE) nº 282/2011 del Consejo, de 15 de marzo de 2011, por el que se establecen disposiciones de aplicación de la Directiva 2006/112/CE relati-

va al sistema común del impuesto sobre el valor añadido. (Refundición)

LÍMITES MÁXIMOS DE RESIDUOS

DOUE L-86 de 01/04/11 p. 1-50
Reglamento (UE) nº 310/2011 de la Comisión, de 28 de marzo de 2011, que modifica los anexos II y III del Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de aldicarb, bromopropilato, clorfenvinfos, endosulfán, EPTC, etión, fentión, fomesafeno, metabenzotiazurón, metidatió, simacina, tetradifón y triforina en determinados productos.

FABRICACIÓN DE MATERIALES Y OBJETOS PLÁSTICOS DESTINADOS A ENTRAR EN CONTACTO CON LOS ALIMENTOS

BOE nº 72 de 25/03/11 p. 31866-7
Orden PRE/628/2011, de 22 de marzo, por la que se modifica el Anexo II del Real Decreto 866/2008, de 23 de mayo, por el que se aprueba la lista de sustancias permitidas para la fabricación de materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos y se regulan determinadas condiciones de ensayo.

MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LOS ACEITES DE OLIVA Y DE LOS ACEITES DE ORUJO DE OLIVA

DOUE L-78 de 24/03/11 p. 69
Corrección de errores del Reglamento (UE) nº 61/2011 de la Comisión, de 24 de enero de 2011, por el que se modifica el Reglamento (CEE) nº 2568/91 relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis.

NORMA DE CALIDAD PARA CAMELOS, CHICLES, CONFITES Y GOLOSINAS

BOE nº 72 de 25/03/11 p. 31843-7
Real Decreto 348/2011, de 11 de marzo, por el que se aprueba la norma de calidad para caramelos, chicles, confites y golosinas.

NORMAS PARA LA VIGILANCIA DEL COMERCIO DE PRECURSORES DE DROGAS ENTRE LA COMUNIDAD Y TERCEROS PAÍSES

DOUE L-61 de 08/03/11 p. 2-4
Reglamento (UE) nº 225/2011 de la Comisión, de 7 de marzo de 2011, que modifica el Reglamento (CE) nº 1277/2005 de la Comisión por el que se establecen normas de aplicación para el Reglamento (CE) nº 273/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre precursores de drogas, y para el Reglamento (CE) nº 111/2005 del Consejo, por el que se establecen normas para la vigilancia del comercio de precursores de drogas entre la Comunidad y terceros países.

NORMAS UNE

BOE nº 53 de 03/03/11 p. 24326-32
Resolución de 8 de febrero 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 enero de 2011.

BOE nº 81 de 05/04/11 p. 35139-44
Resolución de 16 de marzo 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 febrero de 2011.

BOE nº 101 de 28/04/11 p. 43276-82
Resolución de 11 de abril 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 marzo de 2011.

REACH

DOUE L-58 de 03/03/11 p.27-8
Reglamento (UE) nº 207/2011 de la Comisión, de 2 de marzo de 2011, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 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 (derivado pentabromado del éter de difenilo y PFOS).

DOUE L-69 de 16/03/11 p. 3-6
Reglamento (UE) nº 252/2011 de la Comisión, de 15 de marzo de 2011, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 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 I.

DOUE L-69 de 16/03/11 p. 7-12
Reglamento (UE) nº 253/2011 de la Comisión, de 15 de marzo de 2011, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 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 XIII.

DOUE L-101 de 15/04/11 p. 12-13
Reglamento (UE) nº 366/2011 de la Comisión, de 14 de abril de 2011, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 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 (acrilamida).

PRODUCCIÓN Y ETIQUETADO DE LOS PRODUCTOS ECOLÓGICOS

DOUE L-96 de 09/04/11 p. 15-16
Reglamento de Ejecución (UE) nº 344/2011 de la Comisión, de 8 de abril de 2011, que modifica el Reglamento (CE) nº 889/2008, por el que se establecen disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) nº 834/2007 del

Consejo, sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos, con respecto a la producción ecológica, su etiquetado y su control.

REGISTRO GENERAL SANITARIO DE EMPRESAS ALIMENTARIAS Y ALIMENTOS

BOE nº 57 de 08/03/11 p. 26012-9
Real Decreto 191/2011, de 18 de febrero, sobre Registro General Sanitario de Empresas Alimentarias y Alimentos.

CONVENIO COLECTIVO.

BOE nº 69 de 22/03/11 p. 30745-7
Resolución de 8 de marzo de 2011, de la Dirección General de Trabajo, por la que se registra y publica la revisión salarial del XV Convenio colectivo general de la industria química.

Life cycle assessment of Italian and Spanish bovine leather production systems

**Bruno Notarnicola¹, Rita Puig^{2*}, Andrea Raggi³, Pere Fullana⁴,
Giuseppe Tassielli¹, Camillo De Camillis³, Antoni Rius²**

¹Dipartimento di Scienze Geografiche e Merceologiche, Università degli Studi Bari, Via Camillo Rosalba, 53, I-70124 Bari, Italy ²Escola Universitària d'Enginyeria d'Igualada (UPC), EUETII - 'Igalada Leather Technology School', Plaça del Rei, 15, E-08700 Igualada, Spain ³Dipartimento delle Scienze Aziendali, Statistiche, Tecnologiche e Ambientali (DASTA), Università degli Studi 'G. d'Annunzio', Viale Pindaro, 42, I-65127 Pescara, Italy ⁴Grup d'Investigació en Gestió Ambiental (GiGa), Escola Superior de Comerç Internacional, Universitat Pompeu Fabra, Passeig Pujades 1, 08003 Barcelona, Spain

Análisis del ciclo de vida de la curtición de piel bovina en Italia y España

Anàlisi del cicle de vida de l'adobament de pell bovina a Italia i Espanya

Recibido: 12 de febrero de 2011; aceptado: 2 de septiembre de 2011

RESUMEN

El objetivo de la investigación aquí descrita fue estudiar el perfil ambiental de dos sistemas de fabricación de cuero vacuno (el italiano y el español), para identificar sus puntos débiles y para averiguar si las distintas tecnologías y soluciones de gestión cooperativa adoptadas llevan a importantes diferencias ambientales en los dos sistemas analizados. Se analizan los impactos ambientales por medio de la metodología de análisis del ciclo de vida (ACV). A nivel macro-fase, el proceso de curtición resultó ser la fase más ambientalmente significativa en casi todas las categorías de impacto en ambos sistemas. A nivel de las etapas específicas del proceso de curtición, las más impactantes son las etapas de curtición, tintura, recurtición y remojo en el sistema italiano y el remojo, encalado, curtido y recurtido en el español.

Las principales diferencias entre los dos sistemas y algunas opciones de mejora se identificaron a tres niveles: el mix energético, el proceso industrial y la gestión de los residuos sólidos. A pesar de la disparidad tecnológica y de gestión de residuos de los dos sistemas, su carga ambiental total apareció bastante similar. Sin embargo, en este trabajo se destacan las diferencias relevantes en las fases, operaciones y sustancias de más carga ambiental.

Las mejoras en ambos sistemas pasan por una optimización del proceso de curtición y por una reducción de los productos químicos utilizados. Se recomienda realizar estudios de inventario de ciclo de vida para los procesos de valorización y eliminación de residuos.

Palabras clave: cuero, industria de curtidos, matadero, Análisis del Ciclo de Vida, ACV, Ecología Industrial.

RESUM

L'objectiu de la recerca aquí descrita era estudiar el perfil ambiental de dos sistemes de fabricació de cuir boví (l'italià i l'espanyol), per identificar els seus punts febles i per esbrinar si les diferents tecnologies i solucions de gestió cooperativa adoptades porten a importants diferències ambientals en els dos sistemes analitzats.

S'analitzen els impactes ambientals per mitjà de la metodologia de l'anàlisi del cicle de vida (ACV). A nivell macro-fase, el procés d'adobament de pells va resultar ser la fase més significativa ambientalment en gairebé totes les categories d'impacte en ambdós sistemes. A nivell d'etapes específiques dins el procés d'adobament, les més impactants són les etapes d'adobament, tintura, readobament i remull en el sistema italià i el remull, calciner, adobament i readobament en l'espanyol.

Les principals diferències entre els dos sistemes i algunes opcions de millora es van identificar a tres nivells: el mix energètic, el procés industrial i la gestió dels residus sòlids. Tot i la disparitat tecnològica i de gestió de residus dels dos sistemes, la seva càrrega ambiental total va sortir bastant similar. No obstant això, en aquest treball es destaquen les diferències rellevants en les fases, operacions i substàncies de més càrrega ambiental.

Les millores en ambdós sistemes passen per una optimització del procés de curtició i per una reducció dels productes químics utilitzats. Es recomana realitzar estudis d'inventari de cicle de vida per als processos de valorització i eliminació de residus.

Paraules clau: pell adobada, escorxador, Anàlisi del Cicle de Vida, ACV, Ecologia Industrial.

*Corresponding author: rita.puig@eei.upc.edu;
Tel: + 34. 938.035.300; Fax: + 34.938.031.589

SUMMARY

The objectives of the research here described were to put in evidence the eco-profiles of two product-systems concerning bovine leather manufactured in Italy and Spain, to identify their hot spots and to find out if the different technologies and cooperative management solutions adopted led to significant environmental differences in the two systems analysed. The environmental impacts of two systems were analysed by means of the life cycle assessment (LCA) methodology. At the macro-phase level, tanning resulted to be the most burdensome phase for almost all impact categories in both systems. At the level of the specific tannery phases, the main hot spots were tanning, dyeing-retaining and soaking in the Italian system, soaking-liming, tanning and re-tanning in the Spanish one.

The main differences between the two systems and a few options for improvement were identified at three levels: energy mix, industrial processes and solid waste management. Despite the technological and waste management dissimilarity of the two systems, their total environmental burdens appeared quite similar. However, relevant differences in the most burdening phases, operations and substances are highlighted in this paper. Improvements in both systems should be aimed at by means of an optimisation of tanning processes and reduction of chemicals use. Further studies dealing with inventories of recovery processes and landfill disposal of wastes are recommended.

Keywords: leather, tanning industry, slaughtering industry, Life Cycle Assessment, LCA, Industrial Ecology

INTRODUCTION

This paper refers to a Life Cycle Assessment (LCA) (Finnveden et al., 2009) that is part of a research programme called 'Cicle Pell: Industrial ecology in the animal-to-leather chain' funded by the EU in the framework of the Interreg III C Community Programme, Regional Framework Operation 'Ecosind'. The main aim of Ecosind was to define the basis for the implementation of a new strategy of industrial sustainable development in the Southern Europe regions (Catalonia, Abruzzo, Tuscany, Peloponnese).

According to the Italian National Statistics Institute in 2004 Italy has been the leading country in the leather sector in Europe and in the World, with 65% of the EU production and 13% of the world one, and with an average production of more than 135 million m² of leather and hides. Italy is followed by Spain with an average production of about 28 million m², which accounts for approximately 13% of the EU production and for about 3% of the world production. However it must be considered that in both countries more than 75% of chrome-tanned leather (commonly referred to as "wet blue") is imported from developing countries. This sector essentially consists of small- and medium-sized enterprises, gathered in districts, each with a specific kind of processing methodology and product destination.

Recently, the European leather industry has been facing a number of challenges, including the massive imports of raw materials from various countries, the size of companies, the increasing competition from the transition economies and developing countries and the environmental impact of the industry itself. In an international context, where the competition of the developing countries in the tradition-

al industrial sectors is becoming stronger and stronger, the survival of the European industrial districts is threatened by low price policies due to low labour costs and to the lack of environmental constraints, which make the delocalisation of processing plants and facilities very attractive from an economic point of view. It is therefore important to study in depth the European (especially Italian and Spanish) leather processes, in order to identify the notable differences and the environmental improvements which could transform constraints into opportunities for improving the environmental performance and competitiveness of the leather enterprises, as well as avoiding the relocation of firms which has already taken place in other sectors.

A number of studies were found on life cycle assessment of leather or leather products, as well as on clean technologies and environmental improvements in the leather industry. The previous LCA studies were aimed at: identifying the hot-spots of the leather production in the cradle-to-gate life cycle (agriculture, cattle rising, slaughtering and tanning) (Milà et al. 1998a); defining the ecolabeling criteria for leather products (Milà et al. 2002); assessing the environmental improvements achieved by specific factories in developing countries (such as Chile or India) with the application of specific best available technologies (Rivela et al. 2004; Kurian et al. 2009). In these studies major attention is given to water and energy consumption, while the inventoried chemicals remain limited in number. Moreover the growing awareness of a high environmental impact of the tanning process has led to the research of new environmentally-friendly processes. Different authors have analysed the characterization of fluxes in large tanning districts (De Nicola et al. 2007; Lofrano et al. 2008) and the technological improvements of the tanning manufacturing cycle (Counts et al. 1996; Tünay et al. 1999; Sundar et al. 2002; Thanikaivelan et al. 2003; Raghava Rao et al. 2003; Sivakumar et al. 2005; Morera et al. 2007; Oral et al. 2007). The aim of this LCA study is manifold: a) to put in evidence the eco-profile of two tanning process life cycles in Italy and Spain from an industrial ecology perspective (Ayres and Ayres, 2002; Korhonen, 2004, Graedel and Allenby, 2010), considering above all the cooperative systems of solid and water waste management; b) to identify their hot spots and the differences in the process performance, as well as to find out if the diversity in the adopted technologies and cooperative management solutions have led to significant environmental differences; c) and, finally, to identify improvement possibilities in the case of two developed countries where environmental regulations are very strict.

METHODS

The LCA methodology has been applied according to the ISO 14040 (ISO, 2006a) and ISO 14044 (ISO, 2006b) standards except for what concerns to comparative assertions intended to be disclosed to the public, as the results are not to be intended for comparison, but just for learning purposes. Several steps of the LCA methodology, as applied to this study, are described below.

Function of the systems, functional unit and reference flow.

Function 1: 'Delivery of chrome-tanned leather for women's shoes through regional slaughtering and tanning in Italy'.

Function 2: 'Delivery of chrome-tanned leather for women's shoes through regional slaughtering and tanning in Spain'.

The function is linked to the surface area of the leather. Therefore, the functional unit should be chosen as the delivery of the surface area of leather needed to make a certain quantity of shoes or the surface area of a typical delivery of leather to a shoe company, etc. The chosen reference flow to which all other flows within the study are normalized was the delivery of 2,000 square feet (or 185.8 m²) of chrome-tanned bovine leather with a thickness of 1.3 mm to be used for the manufacture of woman's shoes, which is equivalent to a leather mass of 200 kg (Grasso et al. 1990).

System boundaries

Both systems include the following phases: production and supply of electric energy, production of the main chemicals, slaughtering, raw hides storage, beam house, tanning, dyeing, finishing, wastewater and solid waste management, and transports. The agricultural phase and cattle-breeding were kept out of the system, as it was defined by the 'Cicle Pell' research project, which was mainly focused on the environmental implications of the slaughtering and tanning processes. The further steps of leather processing and woman's shoes production, as well as the use and disposal life-cycle phases are outside the system boundaries. The systems include all the inputs that cumulatively account for more than 80% of the total mass of the inputs used in the life cycle.

The slaughtering and tanning processes of the Italian foreground system (Guinée, 2002; Bauman and Tillman, 2004) are respectively located in the Abruzzo region and in the tanning district of Santa Croce sull'Arno in Tuscany, while those of the Spanish one in the tanning district of Igualada in Catalonia. The background reference systems (Guinée, 2002; Bauman and Tillman, 2004) are located all over Italy for the Italian system and in Catalonia for the Spanish one, with the exception of chromium ore supply, which comes from South Africa and Russia and chromium sulphate supply which comes from Italy, Germany and Romania.

Data quality

For each process throughout the analysed life-cycles, the collected data refer to the most widespread relevant technologies. The foreground data were obtained from industrial sites and compared with literature data (EC 2003a, EC 2003b, UNIC 2005, Bieankiewicz 2006, Covington 2009), while the background data were mainly taken from literature. In particular, slaughtering data were taken, for the Spanish system, from one slaughterhouse, while, for the Italian system, two slaughterhouses, representative of the Abruzzo region situation, were considered. Tanning data were collected from one tannery in each of the two countries. The input/output balance of slaughterhouses and tanneries was calculated as the average consumption of the specific process in the last available year. As a common assumption, depending on the geographical background of the study, the electricity mix of the Catalan and the Italian systems was considered. The Italian electricity mix was obtained from governmental databases (Map 2004), whilst the Catalan one was adapted from Milà et al, 1998b. The assignment of environmental loads to energy sources was made by using data from ETH database (Frischnecht et al. 1996). Data for auxiliary materials and chemicals were found in the literature and reported in Table 5. Data quality and data consistency analysis were carried out. When only low quality data were found, a sensitivity analysis was carried out whenever possible. The allocation of co-products from slaughtering and tanning was determined by following the causality principle on the

basis of mass and economic criteria (Bauman and Tillman, 2004, ISO 2006a and 2006b).

Impact assessment

The impact assessment method used was the 'problem-oriented' one CML 2000 (Guinée et al., 2000). The impact categories to which the inventory data refer were chosen on the basis of those more burdened by the environmental interventions of the systems. These are the following: primary energy consumption (EC), abiotic resource depletion potential (ADP) global warming potential (GWP), acidification potential (AP), photochemical oxidant creation potential (POCP), human toxicity potential (HTP), fresh aquatic eco-toxicity potential (FAETP), terrestrial eco-toxicity potential (TETP), nitrification potential (NP). The characterisation factors for all the impact categories, with the exception of the energy consumption, were taken from the CML 2000 Guide. For the energy consumption category, the values of primary energy (on a LHV basis) were taken into account.

RESULTS

Life cycle inventory

The inventory is comprised of the following five macro phases of the life cycle: slaughterhouse, storage, tannery, tannery solid waste management, tannery wastewater treatment.

Slaughterhouse

The slaughtering data are referred to one head of cattle with an average live weight of 425 kg for the Spanish system, and 478 kg for the Italian one. The import of raw hides from abroad was taken into account. The two systems respectively include the following phases. Spain: transport of cattle to the slaughterhouse by 16-tonne truck, slaughtering, wastewater treatment and disposal of the related sludge in landfill, disposal in landfill of solid waste; Italy: transport of cattle to the slaughterhouse, slaughtering, wastewater treatment, recovery and disposal of the solid waste.

The average distance travelled by the cattle from the breeding farm to the slaughterhouse is assumed to be 100 km in the Spanish system; in the Italian one the employed means of transport are considered, as well as the different size of the trucks, their load, and the specific distances from the breeding farms to the slaughterhouses. By considering all these variables, the average distance of the Italian system corresponds to 90 km. The slaughtering residues were classified into three categories, according to European Council Regulation 1774/2002 (EC 2002), which specifies health rules concerning animal by-products not destined to human consumption and were treated accordingly. In particular, in the Italian system, for sick organs from slaughtered cattle (Category 1 materials) the phases of transport to the treatment sites, of processing into animal meal and fat and the incineration of these materials were taken into account. For manure and digestive tract content (Category 2 materials), their transport to the sites of spreading nearby the slaughterhouse was considered. Other edible parts (Category 3 solid materials) are directed to rendering plants for material recovery. Blood (Category 3 liquid residue) is sent to treatment plants to be converted into blood meal. The Spanish slaughtering residual waste was considered to be disposed of in landfill due to lack of data on their specific treatment while most of residues is considered edible part and allocated, therefore leaving the system. The allocation of the slaughtering co-products

was managed by following the causality principle on the basis of economic and mass criteria with the following percentage rates: 8% leather, 92% meat and other edible parts. Whereas economic criteria were used, the trend of price variability of the related prices was taken into account. In Table 1 the inputs and outputs concerning the Spanish and Italian slaughterhouses are shown (for further details on the collection of the slaughtering data of the Spanish and Italian systems, see: Milà et al. 1998b, Raggi et al. 2006). In Table 1 the mass could be balanced if the physiological loss from the dead cattle were considered. From the analysis it emerges that the two systems reveal some differences, especially with regards to water consumption, which in the Spanish slaughterhouses is 5 times higher than in the Italian ones. As far as energy use is concerned, the Spanish system shows a 1.3 times higher consumption than the Italian one. There are also some differences in the by-products, as a result of the different method of classification of waste and co-products due to the fact that the data for the two systems refer to different time periods. The Italian one refers to the classification of the European Regulation 1774/2002 which had not yet come into force when the data collection of the Spanish system was carried out. In Table 2 the inputs and outputs of the solid waste treatments are shown. In this Table the mass balance could be reached if the wastewater and the evaporated water in the thermal treatments were considered.

Table 1: Slaughterhouse inputs and outputs in the Spanish and Italian systems (per head of cattle)

		Spain	Italy
Inputs			
Live cattle	kg	425	478
Water	L	840.5	180.4
Natural gas	MJ	56.7	70.0
Diesel	MJ	28.3	-
Fuel oil	MJ	28.3	-
Electric energy	kWh	0.52	4.5
Outputs			
Wastewater	L	840.5	180.3
Sick organs from slaughtered cattle	kg	-	45.4
Manure and digestive tract	kg	31.9	38.6
Other edible parts	kg	71.2	60.8
Residual solid waste	kg	31.9	-
Blood	kg	13.8	20.0
Meat	kg	225.0	248.0
Skin	kg	31.9	35.7

Storage

For both systems, salting was considered as the storage process. The two systems include the following phases: transport from the slaughterhouse to the storage site, storage treatment, input procurement (salt), wastewater treatment, landfill disposal of solid waste. The average distance travelled to transport raw hides from the slaughterhouse to the storage (nearby the tannery) is 100 km for Spain and 50 km for Italy (the Italian slaughtering foreground system was conventionally localized in Abruzzo, because of project constraints; however skins come from local firms in the real situation). The data sources for all the phases are Mila I Canals et al., (1998b) for the Spanish system and industrial plants for the Italian one. Data are very similar for the two systems; in particular, per 1,000 kg of raw salted hides the following inputs and outputs were quantified for

the Spanish and Italian system, respectively: raw hides: 1140 kg and 1160 kg; electric energy: 15.6 kWh and 15.5 kWh; wastewater: 312 L and 237 L ; solid waste: 12 kg and 16.1 kg.

Table 2: Inputs and outputs of industrial plants processing sick organs from slaughtered cattle (Category 1) and other edible parts (Category 3 animal solid residues).

		Cat. 1 plant	Cat. 3 plant
Inputs			
Sick organs from slaughtered cattle	t	20,000	-
Other edible parts	t	-	47,500
Water	m ³	13,000	36,000
Detergents	kg	1,800	11,500
Disinfectants	kg	6,000	5,500
Industrial salt	kg	-	30,000
Electric energy	MWh	1,800	2,500
Natural gas	m ³	550,000	3,300,000
Outputs			
Animal meal	t	7,000	13,775
Animal fat	t	3,000	13,775

Tanning

The considered tanning process is exclusively the one using chromium. The two systems include the following phases: transport of the salted raw hides from the storage site to the tannery, procurement of chemicals, all the tanning phases – soaking, liming, fleshing, splitting, delimiting, pickling/tanning, draining, shaving, re-tanning, neutralization, dyeing/re-tanning/fat-liquoring, pressing, drying, trimming, finishing – wastewater treatment, landfill disposal and/or recovery of solid waste. The average distance travelled to transport the raw hide from the storage to the tannery is 10 km for both systems. The allocation between crusts and leather is the same for both systems with the following percentage: 5.5% crusts, 94.5% leather. Where economic criteria were used, the trend of price variability over time was taken into account. In Figure 1 and Figure 2 the tanning flowcharts of the two systems are shown. By analysing the tanning operations of the Spanish and Italian systems, one can see that the two processes are very similar.

In Table 3 the thermal and electric energy uses for the various phases are reported for both systems (Puig et al. 2005; Notarnicola et al. 2006). From Table 3 one can see that the Italian system requires more thermal energy than the Spanish one; this is due to a lower energy use in the beam house operations but a larger one in the tanning and post-tanning operations. Since thermal energy is mainly used for heating water, its use is linked to the consumption of warm water, which, in the Italian system, is higher in the cited phases. The electric energy use is almost the same in the two systems with small differences in the various phases which derive from different machinery power, drums speed, duration of operations; in both systems the main consumption derives from pickling, tanning, drying and finishing. Water consumption amounts to 21.4 m³ and 16.3 m³ for the Spanish and the Italian system, respectively (Table 4). It is mainly associated with the first phases of beam house; the Italian system uses less water than the Spanish one in the soaking, un-hairing and liming operations (10.4 m³ vs 17.5 m³); on the contrary, the Italian tannery uses much more water in the tan yard and post-tanning operations (5.9 m³ vs 3.9 m³). In particular, the reasons for the different

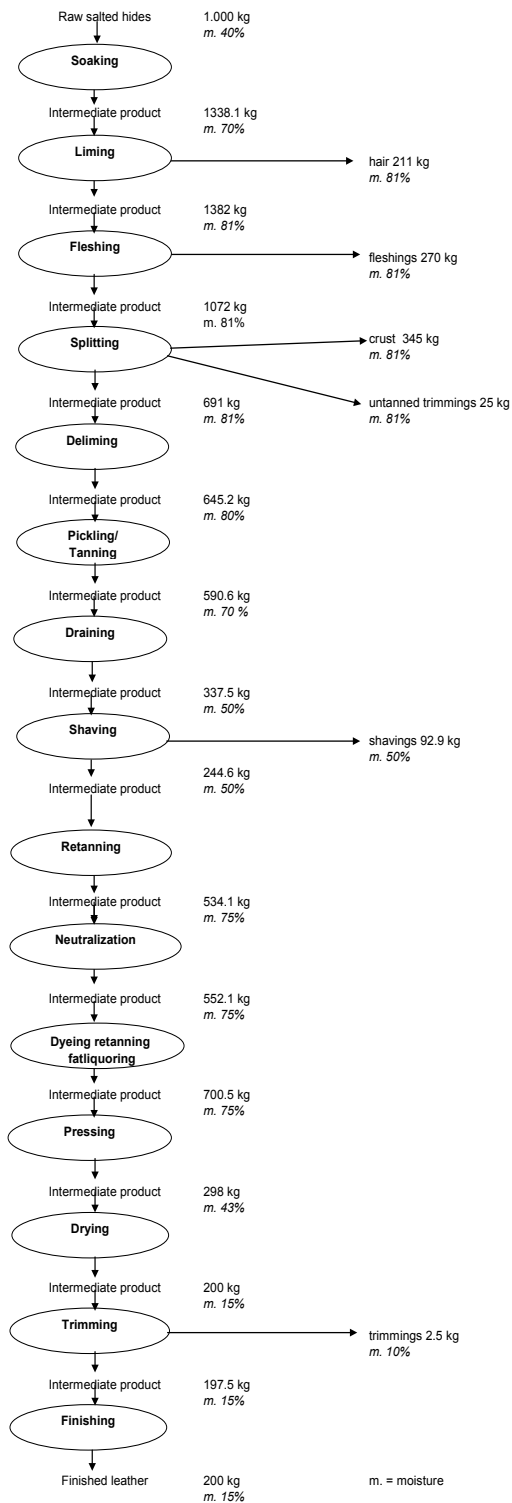


Fig.1: Spanish tanning flowchart

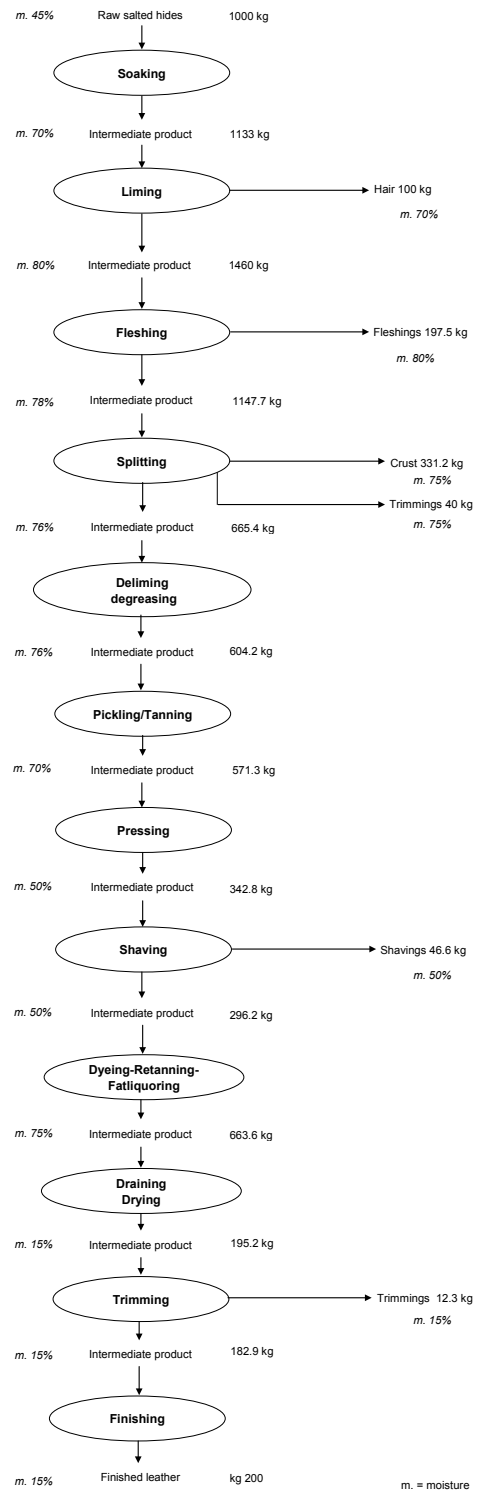


Fig.2: Italian tanning flowchart

water consumption in the two systems are the following: in the soaking phase the Italian tannery spends, for desalting, only 150% water (based on raw skin weight before soaking) vs. 300% of the Spanish one; in the liming phase it uses the same bath coming from soaking and only 300% cold water for the final washing against 600% warm water of the Spanish system; also in delimiting the Italian system spends in general less water and, above all, much less warm water. This explains the higher thermal energy consumption in these phases of the Spanish system. In pick-

ling/tanning operations the Italian tannery spends more cold water for washing; much higher water consumption takes place in the Italian system for neutralization, dyeing, retanning, fatliquoring because of a higher chemicals consumption which needs much more operations of float discharge and consequent water renewal. Moreover the operation temperatures for these phases are on average 35-40 °C in the Spanish system and 55-60 °C in the Italian one, with consequent higher consumption of thermal energy in the latter system. Lastly, the higher moisture percentage

of the product to be sent to drying is the reason for higher thermal energy consumption in this phase in the Italian system. The quantity of discharged wastewater is linked to the fresh water used in processes; consequently the Spanish system releases a higher volume of wastewater.

Table 3: Thermal and electric energy use in the two systems

	Thermal energy (MJ)		Electric energy (kWh)	
	Spain	Italy	Spain	Italy
Soaking	250	228.6	4.11	5.53
Liming	334	--	13.3	10.14
Fleshing	--	--	24.4	14.36
Splitting	--	--	8.66	4.41
De-liming	308	168.7	5.11	7.19
Pickling/tanning	70.8	45.2	21.4	29.31
Draining	--	--	21.4	8.8
Shaving	--	--	15.2	24.35
Re-tanning	69	--	6.17	--
Neutralization	97.4	--	1.51	--
Dyeing/re-tanning/fat-liquoring	124.8	529.3		14.68
			6.92	
Pressing	--	--	21.4	
Drying	418	856	42.3	67.04
Trimming	--	--	7.63	5.41
Finishing	314	485.4	84.1	103.7
Total	1,986	2,313.2	283.61	294.92

The chemicals used in the two systems are reported in Table 5, together with the indication of whether their input/output balance is included in the inventory and the relevant bibliographic data source. In the Italian system, compared to the Spanish one, larger amounts of chemicals are used in all the operations (483 kg vs. 346 kg), above all in the post-tanning and finishing operations. The main emissions to air in both systems derive from the finishing operations and are related to VOCs emitted during solvents use. Since the Italian system uses more chemicals and solvents in this phase, the result is comparatively higher than in the other system. Moreover, for the same reason, the concentration of polluting substances in the Italian wastewater is significantly higher; also the total emissions to water of suspended solids, COD, TKN, sulphides, sulphates, chromium (III) and chlorides is higher than in the Spanish system. As regards the solid waste produced in the two systems we can say that the Spanish tannery produces about 50% more waste than the Italian system (especially: hair, fleshings and shavings).

Table 4: Water balance in the two systems (in L)

Water balance	Spain		Italy	
	IN	OUT	IN	OUT
Soaking	5,000	4,460	3,500	2,860
Liming	7,500	7,150	3,000	2,855
Fleshing	400	432	150	265
Splitting	400	410	330	440
De-liming	4,150	4,111	3,400	3,450
Pickling/tanning	981	1,160	1,660	1,720
Draining	--	245	--	230
Dyeing/re-tanning/fat-liquoring	2,943	2,542	4,000	3,650
Drying	--	397	--	185
Finishing	21	28	210	207
Total	21,395	20,935	16,250	15,862

In Table 6 the summary data of the tanning inputs and outputs of both systems are reported; in this Table the mass balance could be respected if the evaporated water in the drying phase, the salt eliminated during soaking and the quantity of chemicals not fixed in the final product were considered.

Table 6: Tannery main inputs and outputs of the two systems

		Spain	Italy
Input			
Raw salted hides	kg	1,000	1,000
Thermal energy	MJ	1,986	2,313.2
Electric energy	kWh	283.6	294.9
Water	L	21,395	16,250
Auxiliaries	kg	345.7	483.2
Output			
Wastewater	L	20,935	15,862
Hair	kg	211	100
Fleshings	kg	270	197.5
Untanned trimmings	kg	25	40
Shavings	kg	92.9	46.6
Tanned trimmings	kg	2.5	12.3
Tanned leather	kg	200	200
Crust	kg	345	331.2

Tannery solid waste management

The two systems include the following phases: transport of the solid waste to the respective disposal/recovery plants, disposal/recovery treatment, final disposal of the treated solid waste. The respective percentages of disposal/recovery of the different waste fractions produced in the tanning phase by the two systems are reported: both systems send hair to landfill (100%); in Spain the recovery percentages are 94.9% for fleshings, 69.1% for untanned and tanned trimmings, 93.0% for shavings; in Italy the recovery percentages are 99.4% for fleshings and 98.0% for all the other residues (Puig et al. 2003; UNIC 2005). The Italian system shows greater recovery rates compared to Spain for all the waste fractions.

The landfill disposal is characterised by airborne and waterborne emissions. The forecasted temporal horizon for the emissions coming from the landfill is estimated in a surveyable time of 100 years. In this period it is assumed that all the organic matter is degraded in anaerobic conditions. The airborne emissions were stoichiometrically calculated starting from the waste composition and by using the chemical formula reported in Mila I Canals et al. (1998b). Biogas capture and its burning were not considered here; obviously this assumption has an effect on the calculation of GWP, and it should be considered as a limitation. The emissions coming from the landfill are essentially CH₄, NH₃, H₂S and non-fossil CO₂ (Nielsen et al. 1998; Ménard et al 2004; Hauschild et al. 2008; Barcelò et al. 2008). For the calculation of metals emissions to water the composition of the waste reported in Mila I Canals et al. (1998b) was the starting point and then the Finnveden

Table 5: Chemicals used in the tanning phase in the Spanish and Italian systems and their inventory data source

Process	Used chemicals	Quantity		Total quantity per process			Bibliographic data source
		Spanish system	Italian system	Spanish system	Italian system		
soaking	Humectants	4					not included in inventory
	Sodium carbonate	5					Frischnecht et al. (1996)
	Solvay Soda		3				Frischnecht et al. (1996)
	Sodium hydrosulphide	2.5					Ullmann (2000)
	Sodium sulphide		1				Ullmann (2000)
	Synthetic alcohol		1				not included in inventory
	NaOH (50%)	1					BUWAL 250 (1996)
	NaOH (15%)		8	12.5	13	kg	BUWAL 250 (1996)
liming	Polyalcohol	2					not included in inventory
	Polyphosphate	5					not included in inventory
	Sodium hydrosulphide	7.5	10				Ullmann (2000)
	Sodium sulphide	4.5	21.5				Ullmann (2000)
	NaOH (50%)	3					BUWAL 250 (1996)
	Lime	43.5					Frischnecht et al. (1996)
	Hydrate lime		47.5				Frischnecht et al. (1996)
	Enzymes		1				not included in inventory
	Methylamine		8	65.5	88	kg	not included in inventory
deliming	Ammonium sulphate	3.5	16.6				Ullmann (2000)
	Lactic acid	25					not included in inventory
	Surfactant	0.7					not included in inventory
	Soaking agent	3.5					not included in inventory
	Synthetic alcohol		2.0				not included in inventory
	Oxalic acid		2.7				not included in inventory
	Sodium metabisulphite		2.0				not included in inventory
	Enzymes		1.3	32.7	24.6	kg	not included in inventory
pickling/ tanning	NaCl	34.6	46.6				Frischnecht et al. (1996)
	Formic acid	0.84	3.3				Ullmann (2000)
	Sulphuric acid	1.26	9.3				BUWAL 250 (1996)
	CrOHSO4 33% liquid	66.7	86.5				Ullmann (2000)
	Sodium sulphate	9.22					BUWAL 250 (1996)
	Basic agent	13.8	5.7				not included in inventory
	Sodium phosphate		0.7				not included in inventory
	Sodium formate		2.7				not included in inventory
	Sodium acetate		5.7				not included in inventory
	Greasing agent		3.3				Tenside SD (1995); Nicoletti et al. (2001); BUWAL 250 (1996)
	Bactericide		0.7	126.4	164.3	kg	Ullmann (2000)
	retanning	Glutaraldehyde	1.63				
CrOHSO4 33% liquid		30					Ullmann (2000)
Sodium sulphate		4.08					BUWAL 250 (1996)
Formic acid		0.06					Ullmann (2000)
Degreasing agent		0.12		35.9		kg	not included in inventory
neutralization	Aromatic compounds	4.89					not included in inventory
	Neutralising salts	1.22		6.1		kg	not included in inventory
dyeing/ retan-ning/ fatliquoring	Formic acid	17.1					Ullmann (2000)
	Phenolic tannins	9.78					not included in inventory
	Vegetal tannins	9.78	11.8				Ullmann (2000)
	Anionic dye	7.34	20.7				Ullmann (2000)
	Resin	7.34	26.7				Ullmann (2000)
	Filling agent		11.8				not included in inventory
	Synthetic tannins		22.2				not included in inventory
	CrOHSO4 33% liquid		11.8				Ullmann (2000)
	Greasing agent		42.4				Tenside SD (1995); Nicoletti et al. (2001); BUWAL 250 (1996)
	Degreasing agent		3.0				Ullmann (2000)
	Formic acid		13.3				Ullmann (2000)
Penetrating agent		3.0	51.3	166.8	kg	not included in inventory	
finishing	Aniline	1.34	1.0				Ullmann (2000)
	Casein	1.34	3.6				not included in inventory
	Wax	0.9	0.1				not included in inventory
	Acrylic polymer	6.72					Ullmann (2000); APME (1999)
	Dye	0.67					Ullmann (2000); Nicoletti et al. (2002a)
	Lacquer	4.39	2.4				Ullmann (2000)
	Auxiliaries		5.4				not included in inventory
	Pigments		1.6				Spin (1994)
	Resins		6.0				Ullmann (2000)
	Solvents		6.4	15.4	26.5	kg	APME (1999)
			total	345.7	483.2	kg	

model was applied (Finnveden 1996). Trivalent chromium is the main heavy metal released to water. The average distance travelled to transport the waste from the tannery to the landfill is 20 km for both systems.

Fleshing is the main waste in quantitative terms. In both the considered systems the fleshing is directed to the process of hydrolised matter production utilised as organic matrix to formulate customised organic-mineral fertilisers. Due to the lack of specific plant and literature data, only the energy use was estimated for the fleshing processing. The recovery treatment of the other waste in the two systems presents some differences: in the Spanish system the untanned trimmings are processed in order to obtain fertilizers, while regenerated leather is obtained from the shavings and from tanned trimmings. In the Italian system all the remaining tanned and untanned residues are utilised for the production of fertilisers. Both Spanish and Italian data are plant-specific; due to the lack of data for the process of leather regeneration, only the flow of chromium was followed for this process. The quantity of chromium assigned to the system as a release to the environment was calculated as half the input quantity; this is due to the fact that this chromium is embedded in the regenerated leather, therefore it can be considered to be used twice. The average distance travelled to transport the solid waste from the tannery to the treatment plants is 50 km for both systems.

In the light of the previous data and assumptions one can note that the Italian system is characterised by a higher rate of matter recovery from tanning solid waste. This implies two types of environmental (and economic) advantages: firstly, less waste to be disposed of in landfill, which means, consequently, lower emissions of NH_3 and CH_4 due to the anaerobic degradation of the organic component of waste; secondly, the recovery, in an industrial ecology perspective, implies a lower need of virgin raw materials in other productive systems, as fertilisers etc. These results, based on the inputs and outputs of the recovery options included, show that the cooperative management of the solid waste in the district of Santa Croce sull'Arno, with higher recovery rates, permits to reach environmental (and economic) advantages.

Tannery wastewater management

The two systems include the following phases: water collection to be directed to chromium recovery, chromium treatment, water purification, disposal and/or treatment of the purification sludge. The data source for all phases

were Mila I Canals et al. (1998b) for the Spanish system and industrial plants for the Italian one.

In the Spanish system only the tanning water is directed to chromium recovery, while in the Italian one also the re-tanning water is. For this reason the recovery rate is 4% in weight for the Spanish system and 2% for the Italian one.

In both systems the waste water treatment plant is a centralised unit belonging to the district consortium. Both the waste water coming from the tannery which is not directed to chromium recovery and the waste water coming from chromium recovery are directed to the water purification plant. The plants include: a mechanical treatment, whose aims are to separate the solid parts of the different waste releases, to homogenize the waste release, to separate the finest particulates (hair, fibres, lime), and those which are sedimentable; a chemical-physical treatment, with the aim of coagulating and precipitating chromium, iron and the part of hydrocolloids (proteins, tannins, fats); a biological treatment, with the aim of aerobically biodegrading the organic matter still present, which is removed as gelatinous flakes (active sludge).

Sludge with different composition is an outflow from the wastewater treatment plants; in the Spanish system the sludge outflow has a moisture of 80%, in the Italian one it is very liquid with a moisture of 96%.

In the Spanish system, the sewage sludge is disposed of in landfill; the organic component was assumed to be released to the atmosphere, as it had been assumed for the landfilled solid waste. In the Italian system, the purification sludge is directed to an exploitation treatment. The treatment consists of a mechanical dehydration of the liquid waste to obtain a sludge with a 30% of dry substance, which successively undergoes a thermal treatment (drying, pyrolysis and sintering) in order to obtain, finally, an inert material that could be reused in the bitumen and asphalt industry, by mixing it with other elements (Nicoletti et al. 2002b). The sludge part which is not thermally treated is disposed of in landfill. The transport distance of the sludge from the wastewater treatment plant and/or from the sludge treatment site to the landfill is 20 km for both systems.

Figure 3 shows the wastewater management flow charts of the two systems (amounts are expressed per functional unit); since the quantity of wastewater discharged is linked to the fresh water used in the processes, the Spanish system releases a higher volume of wastewater due to a higher water consumption. In the wastewater treatment one can note the following differences: the Spanish system produces a higher

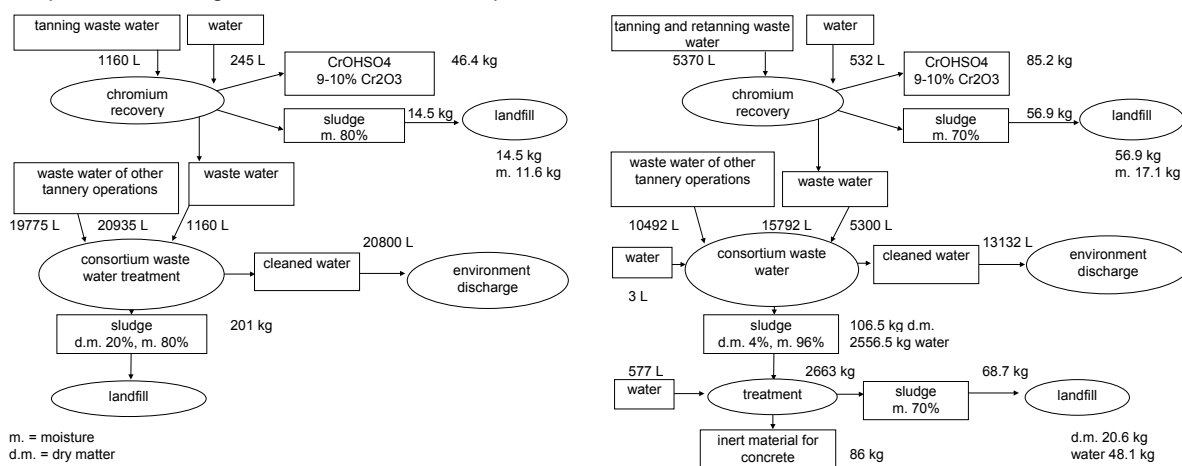


Fig. 3: Spanish (left) and Italian (right) tannery wastewater management

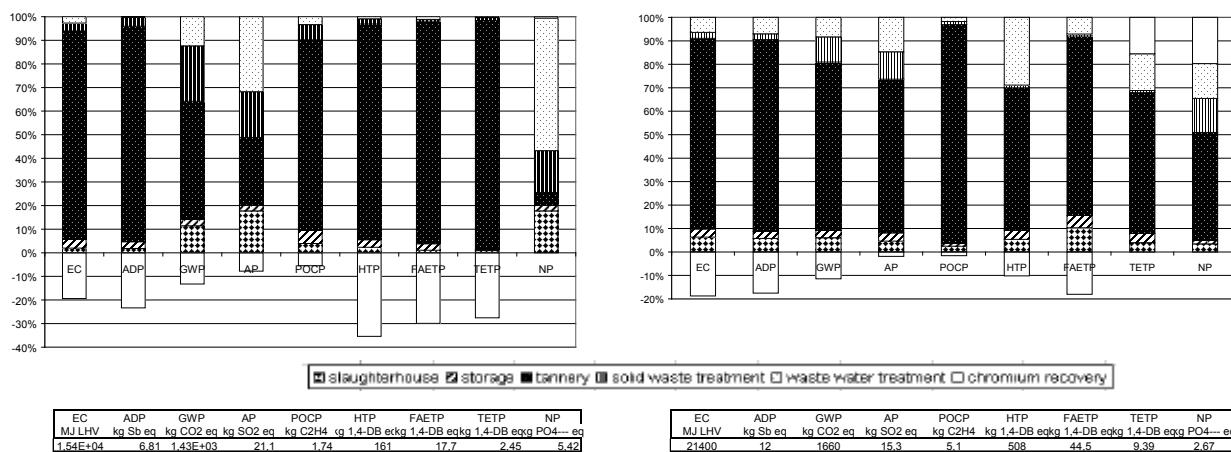


Fig. 4: Characterisation of the Spanish (left) and the Italian (right) system per phase

Table 7: The chemicals supply, energy and other emission factors for the tanning process.

	Spain					Italy				
	Unit	Characterization factor	chemicals supply	energy	other	Unit	Characterization factor	chemicals supply	energy	other
EC	MJ LHV	16,850	68%	32%	0%	MJ LHV	21,427	72%	27%	1%
ADP	kg Sb eq	8.1	81%	19%	0%	kg Sb eq	11.9	75%	24%	1%
GWP	kg CO2 eq	827.6	80%	4%	17%	kg CO2 eq	1,344.5	67%	19%	15%
AP	kg SO2 eq	6.5	88%	4%	8%	kg SO2 eq	10.2	74%	22%	4%
POCP	kg C2H4 eq	1.5	39%	1%	60%	kg C2H4 eq	4.8	18%	4%	77%
HTP	kg 1,4-DB eq	227.5	91%	8%	1%	kg 1,4-DB eq	342.2	67%	32%	1%
FAETP	kg 1,4-DB eq	23.8	84%	16%	0%	kg 1,4-DB eq	41.5	61%	39%	0%
TETP	kg 1,4-DB eq	3.3	95%	5%	0%	kg 1,4-DB eq	5.6	66%	34%	0%
NP	kg PO4--- eq	0.3	82%	7%	11%	kg PO4--- eq	1.2	89%	7%	4%

amount of sludge to be disposed of in landfill; the Italian system is characterised by a higher rate of materials recovery.

Impact assessment

Figure 4 shows the characterisation results for each macro phase of the system life cycle (slaughterhouse, storage, tannery, tannery solid waste management, tannery wastewater treatment, chromium recovery) together with the total characterization amount. In both systems, tanning is the most burdening phase in almost all the impact categories (with the exception of AP and NP only in the Spanish system), while the impact of slaughterhouse and storage is low. The chromium recovery leads to an environmental credit in both systems. In both systems, the tanning impact is mainly due to the chemicals supply, and to a lesser extent to the energy load, as can be noted from Table 7, where the impact percentages of chemicals supply, energy and other emission factors for the tanning process are shown. Among the raw materials for tanning, the most relevant ones in all the impact categories are basic chromium sulphate ($\text{CrSO}_4^+\text{:OH}$) and formic acid (HCOOH) for the Spanish system, and basic chromium sulphate and greasing agents for the Italian one. This is an important element to be considered; with the inclusion in the inventory of the inputs that cumulatively account for more than 80% of the total mass of the inputs used, it can be noted that the chemicals supply is the main responsible for environmental burdens

while energy use plays a secondary role. Chemicals are also responsible for the impact during their use phase because they cause a higher demand for water treatment and higher emissions to air, such as solvents in finishing which contribute for respectively 60% and 77% to the Photochemical Oxidation Potential in the Spanish and Italian system.

In order to deepen the evaluation profile of the two systems, an analysis was carried out, in which the environmental impacts of all the activities related to tanning were directly related to the single tanning operation to which they are functional. Therefore, the impact of the chemicals procurement or of the energy used in the different operations was completely attributed to the relevant phases; the impact of the treatment of wastewater coming from a given tanning phase was completely attributed to that phase; the impact of chromium recovery was assigned to those phases which generate chromium discharge into water; the impact of solid waste treatment was assigned to those phases which produce solid waste. The impact of slaughtering and storage was attributed to soaking. In this way it was possible to correlate the results coming from possible environmental improvements occurring in tannery (i.e. water or energy use reductions, or solid waste addressed to recovery rather than to disposal) directly to the single tannery phase where the improvement is introduced.

Table 8: Characterisation of the Spanish system per tannery phase

	Energy consumption	Abiotic depletion	Global warming	Acidification	Photo-chemical Oxidation	Human toxicity	Fresh aquatic ecotoxicity	Terrestrial ecotoxicity	Nutrition
soaking	11%	10%	22%	31%	12%	12%	11%	4%	30%
liming	8%	7%	31%	30%	9%	7%	9%	7%	36%
fleshing	6%	5%	5%	4%	1%	3%	1%	2%	6%
splitting	1%	0%	2%	2%	0%	1%	1%	1%	3%
de-liming	3%	4%	3%	2%	1%	2%	2%	1%	7%
pickling/ tanning	15%	16%	10%	10%	5%	27%	21%	33%	5%
draining	2%	0%	0%	0%	0%	0%	1%	0%	0%
shaving	1%	0%	3%	4%	1%	0%	1%	0%	3%
re-tanning	17%	21%	11%	8%	4%	37%	29%	32%	2%
neutralization	1%	1%	1%	0%	0%	0%	1%	0%	0%
dyeing/ re-tanning/ fat-liquoring	14%	20%	6%	4%	13%	4%	10%	10%	5%
pressing	2%	0%	1%	1%	0%	0%	1%	0%	1%
drying	6%	5%	2%	1%	1%	3%	4%	1%	0%
trimming	1%	0%	1%	1%	0%	0%	0%	0%	1%
finishing	14%	10%	4%	1%	52%	5%	9%	9%	1%
Total characterization load	15,385	6.81	1,433	21.1	1.74	161	17.7	2.45	5.42
Unit	MJ LHV	kg Sb eq	kg CO2 eq	kg SO2 eq	kg C2H4	kg 1,4-DB eq	kg 1,4-DB eq	kg 1,4-DB eq	kg PO43- eq

Table 9: Characterisation of the Italian system per tannery phase

	Energy consumption	Abiotic depletion	Global warming	Acidification	Photochemical Oxidation	Human toxicity	Fresh aquatic ecotoxicity	Terrestrial ecotoxicity	Nutrition
soaking	16%	15%	15%	13%	5%	20%	23%	13%	9%
liming	6%	5%	17%	15%	4%	10%	6%	5%	16%
fleshing	3%	3%	3%	2%	0%	2%	2%	2%	1%
splitting	1%	1%	1%	1%	0%	2%	1%	1%	1%
de-liming	5%	5%	5%	7%	1%	12%	4%	6%	6%
pickling/ tanning	30%	31%	26%	31%	5%	32%	29%	31%	15%
draining	1%	1%	1%	1%	0%	1%	1%	1%	0%
shaving	2%	2%	2%	2%	0%	2%	3%	2%	1%
dyeing/ re-tanning/ fat-liquoring	16%	19%	12%	16%	8%	4%	6%	25%	45%
drying	8%	7%	8%	5%	1%	6%	10%	5%	1%
trimming	0%	0%	0%	1%	0%	0%	1%	0%	0%
finishing	13%	12%	10%	7%	74%	9%	15%	9%	2%
Total characterization load	21,400	12	1,660	15.3	5.1	508	44.5	9.39	2.67
Unit	MJ LHV	kg Sb eq	kg CO2 eq	kg SO2 eq	kg C2H4	kg 1,4-DB eq	kg 1,4-DB eq	kg 1,4-DB eq	kg PO43- eq

The results of this approach are reported in Tables 8 and 9. In both systems some phases result in negligible impact in all the considered impact categories. In the Spanish system the phases of splitting, draining, shaving, neutralization, pressing, trimming result negligible. Other phases result less burdening: fleshing, with a maximum 6% contribution to EC and NP, delimiting with a maximum 7% contribution to NP, and drying with a maximum 6% contribution to EC. The most burdening phases in the Spanish system are: soaking, liming, pickling/tanning, re-tanning, dyeing, fat-liquoring, and finishing.

As far as the Italian system is concerned, the negligible phases are fleshing, splitting, draining, shaving and trimming.

The phases with a minor impact are: delimiting, with a maximum 12% contribution only to HTP and drying, with a maximum 10% contribution to FAETP. The most burdening phases are: soaking, liming, pickling, tanning, dyeing, re-tanning, fat-liquoring, finishing.

It is possible to note some similarities between the two systems. In fact, the tanning phases with higher or lower impacts are substantially the same in the two systems, even if they have a different impact profile (different impact categories involved, different impact percentages). The less burdening phases are obviously the ones without thermal energy consumption, without chemicals use and with a modest water consumption; on the contrary, the most burdening phases result the ones with higher energy, chemicals and water consumptions and the consequent wastewater treatment.

DISCUSSION

The results relative to the inventory and to the impact assessment shown up to now obviously depend on the data used in the two systems; they basically are environmental data of the processes and system data related to the material and energy flows. In order to make the results consistent with the aim of the study, an analysis of data quality and data consistency was carried out.

Data quality control and system consistency control showed that some elements are uncertain in both systems. Most of these uncertainties do not affect the foundations of the analysis: the absence of data related to the treatment of the fleshing (other than energy use, which was estimated) does not substantially affect the environmental burden of the system. Therefore, the absence of this data is reckoned as not relevant. The same argumentations can be extended to the data related to the treatment of slaughtering solid waste recovery in the Spanish system, which were not collected, and to the data related to the recovery of untanned trimmings and shavings in the Spanish system.

From the application of the above-mentioned model, it emerged that the most uncertain element was the estimation of emissions from the landfill disposal of waste water treatment sludge and the solid waste which is generated by the slaughtering and tannery processes. As far as these emissions are concerned, a sensitivity analysis was carried out, in order to assess the reliability of the results obtained. Landfill emissions were changed as follows:

-CH₄, NH₃ and H₂S emissions were lowered by 10%;

-it was assumed that metal emissions to soil account for 100% of the metals contained in landfill disposed waste.

CONCLUSIONS

The Italian and Spanish tanning systems were analysed in parallel by means of the LCA methodology in order to identify the hot spots and to find where the environmental performance can be improved. The most important hot spots of the two systems are:

1) At the macro phase level (slaughterhouse, storage, tannery, tannery solid waste management, tannery wastewater treatment, chromium recovery): for both systems, the tannery is the most burdening phase in almost all the impact categories (with the exception of AP and NP, only in the Spanish system).

2) At the level of the tannery phases, in decreasing order of importance: tanning, dyeing-retaining and soaking in the Italian system, and soaking-liming, tanning and re-tanning in the Spanish one are the most sensitive phases.

3) At the level of tannery chemicals: basic chromium sulphate is the key impacting chemical, in both systems in all the impact categories.

4) At the level of gaseous emissions: NH₃ and CH₄ from landfill, VOC from the finishing operations, plus energy related emissions are relevant hot spots.

5) At the larger life-cycle level: energy use plays a relevant role in both systems.

Going through the differences between the two systems and the identification of the options for improvement, three levels can be identified: energy mix, industrial processes, solid waste management. The first one really affects the results since the Catalan mix is completely different from the Italian one. The strong share of nuclear in the Catalan mix of course accounts for the difference. Options for improvement should be directed to an increased use of renewable energy sources, especially in the Italian system. The differences in the processes are many, related to energy and water use, chemicals and auxiliaries used, solid waste produced, etc.; sometimes they are negligible, sometimes more important, but this result is in line with what was expected: even if the two technologies are very similar and coherent, they of course feature different product mixtures, water and energy uses, emissions etc., aspects which have been widely discussed. A rationalisation in the energy and water uses during the processes seems to be adoptable in both the systems.

The third difference is the one relative to the exploitation of the solid waste. The Italian system has shown a higher rate of material recovery from solid waste compared to the Spanish system due to a higher adoption of cooperative environmental management solutions occurring in Santa Croce sull'Arno district. This implies two types of environmental (and economic) advantages: the first is related to the lower quantity of waste disposed of in landfill, which means, consequently, lower emissions of NH₃ and CH₄ due to the anaerobic degradation of the organic component of waste; the second is related to the recovery of matter that, from an industrial ecology perspective, implies a lower need of virgin raw materials in other productive systems as, for instance, fertilisers. On this point options for improvement on the basis of the Italian experience could be followed in the Spanish system. The availability of more data on the recovery processes (mass balances, amount of residues going to landfill during the recovery process, energy and water use and chemicals used) would lead to a better comparison of the environmental improvements of the different options.

Finally we can state that all the technological and waste management differences encountered in the two systems have not led to relevant differences, in absolute terms, of the total environmental burden of the systems - which appear quite similar - but to relevant differences in the most burdening phases, tanning operations and substances. In any case, by considering the actual situation of two manufacturing methods in two developed countries in which the strategies of cooperative waste management are already adopted, the environmental impact of wastewater and solid waste treatments are modest in most of the impact categories; moreover this situation can only marginally be improved upon, since high waste recovery rates, in many cases above 90%, and systems of wastewater stream separation for chromium recovery have been already considered, even if this separation could be extended to other tanning phases. It could be stated that the cooperative management of outputs is already showing its positive effects on the environment, already included in the results of this study. If the Spanish and Italian tanning systems would like to further reduce their environmental impact, they should focus on the optimisation of the single tanning operations and in particular on a rational use of chemicals, which result to be the main responsible for the system environmental burden, both in the supply and in the use phase. The numerous experimental processes, proposed to overcome this problem, should be economically viable in order to obtain at the same time environmental and economic advantages so that the linked manufacturing cost reduction could allow the survival of companies in the market without the need for plant relocation.

RECOMMENDATIONS AND PERSPECTIVES

As discussed above, the tanning improvements in the Spanish and Italian systems should be searched in the processes optimisation and the reduction of chemicals use. First of all, closed-loop systems or, at least, systems for water consumption reduction and a rationalised waste treatment could be introduced (Bódalo et al. 2005; Saravanabhavan et al. 2005; Rodrigues et al. 2008; Jian et al. 2008; Kanagaraj et al. 2008). Moreover many process innovations aiming at chemicals use reduction should be considered, following different pathways: reuse of baths containing chemicals (Nazer Dima et al. 2006; Santos et al. 2007), improvements in the adsorption of chemicals (Sivakumar et al. 2001; Bacardit et al. 2008), proposal of new products (Suresh et al. 2001; Dayanandan et al. 2003), proposal of new processes (Aravindhan et al. 2007; Saravanabhavan et al. 2007; Morera et al. 2008; Saravanabhavan et al. 2008; Sivakumar et al. 2009; Valeika et al. 2009). As regards the models and data used in the present study, the availability of more data on the recovery processes (mass balances, amount of residues going to landfill during the recovery process, energy and water use and chemicals used) would lead to a better comparison of the environmental improvements of the different options. Moreover, from the data quality checks it emerged that the most uncertain element concerns the estimation of the emissions from the landfill disposal of both the wastewater treatment sludge and the solid wastes which are generated by the slaughtering and the tannery processes. Further studies dealing with inventories of recovery processes of tanning

and slaughtering residues and with the landfill disposal of slaughtering and tannery solid wastes are recommended.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study is part of the research project called 'Cicle Pell: Industrial ecology in the animal-to-leather chain', and the Authors gratefully acknowledge the economic support provided by the EU, the Italian Government and the Region Abruzzo, Italy, in the framework of the Interreg III C Community Programme, Regional Framework Operation 'Ecosind'.

The Authors would like to thank Marco Raugeri for having carefully revised the text of this paper. Any left errors or mistakes are obviously attributable to the Authors.

BIBLIOGRAPHY

1. APME (1999) Ecoprofiles of chemicals and polymers. APME, Brussels.
2. Aravindhan R, Saravanabhavan S, Thanikaivelan P, Ragava Rao J, Nair B U (2007) A chemo-enzymatic pathway leads towards zero discharge tanning. *J Cleaner Prod* 15(13-14), 1217-1227
3. Ayres R.U., Ayres L. (2002) A Handbook of Industrial Ecology. Edward Elgar, Cheltenham
4. Bacardit A, Morera J M, Ollé L, Bartoli E, Borrás D (2008) High chromium exhaustion in a non-float tanning process using a sulphonic aromatic acid. *Chemosphere*. 73(5) 820-824
5. Barcelò D, Petrovic M (2008) Emerging contaminants from industrial and municipal waste removal technologies. Springer, Berlin
6. Bauman H., Tillman A.M. (2004) The Hitch Hiker's Guide to LCA. Studentlitteratur, Lund
7. Bieankiewicz K J (2006) Physical chemistry of leather making. Krieger, Malabar
8. Bódalo A, Gómez J L, Gómez E, Hidalgo A M, Alemán A (2005) Viability study of different reverse osmosis membranes for application in the tertiary treatment of wastes from the tanning industry. *Desalination*. 180(1-3) 277-284
9. BUWAL 250 (1996) Ökoinventare für Verpackungen, Schriftenreihe Umwelt 250, Bern
10. Counts M W, Thompson J A, Lavoie J, Aleksejczyk R (1996) Wet treatment of leather hides. *J Cleaner Prod* 4(2), 131
11. Covington A D (2009) Tanning chemistry - The Science of Leather. Royal Society of Chemistry, Cambridge
12. Dayanandan A, Kanagaraj J, Sounderraj L, Govindaraju R, Rajkumar G S (2003) Application of an alkaline protease in leather processing: an ecofriendly approach. *J Cleaner Prod* 11(5) 533-536
13. De Nicola E, Meriç S, Della Rocca C, Gallo M, Iaccarino M, Manini P, Petruzzelli D, Belgiorno V, Cheggour M, Di Gennaro A, Moukrim A, Tünay O, Pagano G (2007) Wastewater toxicity of tannin- versus chromium-based leather tanneries in Marrakesh, Morocco. *Arch Environ Contam Toxicol* 53, 321-328
14. EC (2002) Regulation (EC) No 1774/2002 of the European Parliament and of the Council of 3 October 2002 laying down health rules concerning animal by-products not intended for human consumption, *Official Journal of the European Communities*, L 273, 10.10.2002, 1-95

15. European Commission (2003a) Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hide and Skins
16. European Commission (2003b) Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Draft Reference Document on Best Available Techniques in the slaughterhouses and Animal by-products Industries
17. Finnveden G (1996) Solid waste treatment within the framework of Life Cycle Assessment. Metals in municipal solid waste landfills. *Int J LCA* 1 (2), 74-78
18. Finnveden, G., Hauschild, M.Z., Ekvall, T., Guinée, J., Heijungs, R., Hellweg, S., Koehler, A., Pennington, D. and Suh, S. (2009) Recent developments in life cycle assessment, *Journal of Environmental Management*, 91(1), 1-21
19. Frischknecht et al (1996) Öko-inventare von Energiesystemen, 3rd edition, ETH-ESU (in German)
20. Graedel T.E., Allenby B.R. (2010) *Industrial Ecology and Sustainable Engineering*. Pearson
21. Grasso G, Santoprete G, Del Pezzo L (1990) L'industria della concia e del cuoio, Giappichelli, Turin (in Italian)
22. Guinée J B, Gorrée M, Heijungs R, Huppes G, Kleijn R, Wegener Sleeswijk A, Udo de Haes H A, de Bruuijn J A, van Duin R, Huijbregts M A J (2000) Environmental Life Cycle Assessment. An operational Guide to ISO standard. Centre of Environmental Science (CML), Leiden University, Leiden
23. Guinée J.B. (2002) Handbook on life cycle assessment: operational guide to the ISO standards, Kluwer, Dordrecht
24. Hauschild M, Olsen S I, Hansen E, Schmidt A (2008) Gone...but not away - addressing the problem of long-term impacts from landfills in LCA, *Int J LCA*, 13: 547-554
25. ISO (2006a) ISO 14040:2006 -- Environmental management -- Life cycle assessment -- Principles and framework, International Organization for Standardization, Geneva
26. ISO (2006b) ISO 14044:2006 -- Environmental management -- Life cycle assessment -- Requirements and guidelines, International Organization for Standardization, Geneva
27. Jian S, Wenyi T, Wuyong C (2008) Ultrasound-accelerated enzymatic hydrolysis of solid leather waste. *J Cleaner Prod* 16(5), 591-597
28. Kanagaraj J, Chandra Babu N K, Mandal, A B (2008) Recovery and reuse of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution. *J Cleaner Prod* 16(16), 1807-1813
29. Korhonen J. (2004) Theory of industrial ecology. *Progress in Industrial Ecology, an International Journal*, 1(1.3), 61-88
30. Kurian J, Nithya N (2009) Material flows in the life cycle of leather. *J Cleaner Prod* 17(7), 676-682
31. Lofrano G, Aydin E, Russo F, Guida M, Belgiorno V, Meriç S (2008) Characterization, fluxes and toxicity of leather tanning bath chemicals in a large tanning district area (IT). *Water Air Soil Pollut: Focus* 8: 529-542
32. MAP, Ministero Attività Produttive (2004) Bilancio energetico nazionale, available at <http://dgerm.sviluppoeconomico.gov.it> (in Italian)
33. Ménard J F, Lesage P, Deschênes L, Samson R (2004) Comparative life cycle assessment of two landfill technologies for the treatment of municipal solid waste, *Int J LCA*, 9 (6), 371-378
34. Milà L, Domènech X, Rieradevall J, Fullana P (2002) Use of Life Cycle Assessment in the procedure for the establishment of environmental criteria in the Catalan eco-label of leather. *Int J LCA* 7 (1), 39-46
35. Milà LI, Domènech X, Rieradevall J, Fullana P, Puig R, (1998a) Application of the life cycle assessment to footwear, *Int J LCA*, 3 (4), 203-208
36. Milà LI, Rieradevall J, Domènech X, Fullana P, Puig R (1998b) Anàlisi del cicle de vida de la pell. Aplicació a la definició dels criteris per a la concessió de l'ecoetiqueta. Bellaterra
37. Morera J M, Bacardit A, Ollé L, Bartoli E, Borrás D (2007) Minimization of the environmental impact of chrome tanning: a new process with high chromium exhaustion. *Chemosphere*. 72 (11) 1728-1733
38. Morera J M, Bacardit A, Ollé L, Bartoli E, Borrás D (2008) Minimization of the environmental impact in the unhairing of bovine hides. *Chemosphere*. 72 (11) 1681-1686
39. Nazer Dima W, Al-Sa'ed Rashed M, Siebel Maarten A (2006) Reducing the environmental impact of the unhairing-liming process in the leather tanning industry. *Journal of Cleaner Production* 14(1) 65-74
40. Nicoletti G M, Notarnicola B, Tassielli G (2001) Comparative LCA of virgin olive oil vs. seed oils. The International Conference LCA in Foods, Goteborg, Sweden, 25-27 April 2001.
41. Nicoletti G M, Notarnicola B, Tassielli G (2002b) Comparative LCA of flooring materials: ceramic vs. marble tiles. *J Cleaner Prod*, 10 (3), 283-296
42. Nicoletti G. M., Notarnicola B., Tassielli G (2002a) LCA of beech manufactured products. *Int J LCA*, 7 (3), 189
43. Nielsen P H, Hauschild M (1998) Product specific emissions from municipal solid waste landfills. *Int J LCA* 3 (3), 158-168
44. Notarnicola B, Puig R, Raggi A, Tarabella A, Petti L, Rius A, Tassielli G, De Camillis C, Mongelli I, (2006) LCA of Italian and Spanish bovine leather production systems in an industrial ecology perspective. The 5th Australian Conference on Life Cycle Assessment, Melbourne, 22-25 November 2006
45. Notarnicola B., Puig R., Raggi A., Fullana P., Tassielli G., Tarabella A., Petti, L., De Camillis C., Mongelli I (2007) LCA of Italian and Spanish bovine leather production systems in an industrial ecology perspective. In: R. Puig., B. Notarnicola, A. Raggi (eds). *Industrial Ecology in the Cattle-to-Leather Supply-Chain*. Franco Angeli, Milan, pp. 32-68.
46. Oral R, Meriç S, De Nicola E, Petruzzelli D, Della Rocca C, Pagano G (2007) Multi-species toxicity evaluation of a chromium-based leather tannery wastewater. *Desalination*. 211 (1-3) 48-57
47. Puig R, Notarnicola B, Raggi A, Rius A, Tarabella A, Tassielli G (2005) Ecosind Cicle Pell: first LCA-based results. Proceedings of Life Cycle Management 2005 "Innovation by Life Cycle Management", Barcelona, Spain, September 5-7, 2005. Vol II, 524-529
48. Puig R, Olalla S, Rius A, Martí E, Soler J, Cervantes G (2003) Document d'alternatives de millora del sector adober a Catalunya. Projecte Cicle, Escola Universitària d'enginyeria tècnica industrial d'Igualada (EUETII-UPC), Igualada, Spain
49. Raggi A, Notarnicola B, Puig R, Tarabella A, De Camillis C, Martí E, Mercuri L, Pagliuca G, Petti L, Tassielli G (2006) Slaughtering processes in the framework of the animal-to-leather chain: LCA results, Proc. Seventh

-
- International Conference on EcoBalance, Tsukuba, Japan, 14-16 November 2006, 671-674
49. Raghava Rao J, Chandrababu N K, Muralidharan C, Nair B U, Rao P G, Ramasami T (2003) Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing. *J Cleaner Prod* 11(5), 591-599
 50. Rivela B, Moreira MT, Bornhardt C, Méndez R, Feijoo G (2004) Life Cycle assessment as a tool for the environmental improvement of the tannery industry in developing countries. *Env Sci Technol*, 38 (6), 1901-1909
 51. Rodrigues M A S, Amado F D R, Xavier J L N, Streit K F, Bernardes A M, Ferreira J Z (2008) Application of photo-electrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. *J Cleaner Prod* 16(5), 605-611
 52. Santos L M, Gutterres M (2007) Reusing of a hide waste for leather fatliquoring. *J Cleaner Prod* 15(1) 12-16
 53. Saravanabhavan S, Raghava Rao J, Unni Nair B (2008) A potential new commercial method for processing leather to reduce environmental impact. *Environ Sci Pollut Res* 15: 293-295
 54. Saravanabhavan S, Raghava Rao J, Unni Nair B, Ramasami T (2007) An eco-efficient rationalized leather process. *J Chem Technol Biotechnol* 82: 971-984
 55. Saravanabhavan S, Thanikaivelan P, Raghava Rao J, Unni Nair B (2005) A one-bath chrome tanning together with wet-finishing process for reduced water usage and discharge. *Clean Techn Environ Policy* ;: 168-176
 56. Sivakumar V, Chandrasekaran F, Swaminathan G, Rao PG (2009): Towards cleaner degreasing method in industries: ultrasound-assisted aqueous degreasing process in leather making. *J Cleaner Prod.* 17(1), 101-104
 57. Sivakumar V, Rao P G (2001) Application of power ultrasound in leather processing: an eco-friendly approach. *J Cleaner Prod* 9(1), 25-33
 58. Sivakumar V, Sundar V J, Rangasamy T, Muralidharan C, Swaminathan G (2005) Management of total dissolved solids in tanning process through improved techniques. *J Cleaner Prod* 13(7), 699-703
 59. SPIN (1994) Pigment productie, BilthovenSundar V J, Raghava Rao J, Muralidharan C (2002) Cleaner chrome tanning – emerging options. *J Cleaner Prod* 10(1), 69-74
 60. Suresh V, Kanthimathi M, Thanikaivelan P, Raghava Rao J, Unni Nair B (2001) An improved product-process for cleaner chrome tanning in leather processing. *J Cleaner Prod* 9(6), 483-491
 61. Tenside Surfactants Detergents (1995) A Life-Cycle Inventory for the Production of Olechemical Raw Materials, Hirsinger, Munich, Germany.
 62. Thanikaivelan P, Raghava Rao J, Nair B U, Ramasami T (2003) Approach towards zero discharge tanning: role of concentration on the development of eco-friendly liming-reliming processes. *J Cleaner Prod* 11(1), 79-90
 63. Tünay O, Kabdasli I, Orhon D, Cansever G (1999) Use and minimization of water in the leather tanning processes. *Water Sc and Tech.* 40 (1), 237-244
 64. Ullman's Encyclopedia of industrial chemistry (2000) Sixth edition, Wiley-VCH, Electronic release
 65. Unione Nazionale Industria Conciaria (2005) Rapporto ambientale 2004, Milan (in Italian).
 66. Valeika V, Beleska K, Valeikiene V, Kolodzeiskis V (2009) An approach to cleaner production: from hair burning to hair saving using a lime-free unhairing system. *J Cleaner Prod* 17(2), 214-221
-

Una aproximación práctica para el diseño de un proceso de reciclado de polímeros mediante disolución

Gutierrez, C^b, García M.T.^a, Gracia, I.^a, de Lucas, A.^a, Rodríguez, J. F.^{b,*}

^aDepartamento de Ingeniería Química. ^bInstituto de Tecnología Química y del Medioambiente (ITQUIMA). Universidad de Castilla-La Mancha. Facultad de C. C. Químicas. Avda. Camilo José Cela 12, 13071 Ciudad Real, Spain.

A practical approximation to design a process for polymers recycling by dissolution

Una aproximació pràctica per al disseny d'un procés de reciclatge de polímers mitjançant dissolució

Recibido: 12 de noviembre de 2010; Aceptado: 28 de julio de 2011

RESUMEN

La cantidad de residuos plásticos producidos en los últimos años se ha visto incrementada debido a la variedad de usos y las buenas propiedades que éstos presentan. Por este motivo, es necesario ofrecer soluciones que permitan un reciclaje adecuado a cada tipo de residuo, siguiendo con las normativas vigentes. Entre las alternativas desarrolladas se encuentran el reciclado mecánico, químico y la incineración, sin embargo, estos métodos cuentan con determinados inconvenientes que dificultan su aplicación. Para solventar éstos, se propone el tratamiento de los residuos mediante disolución, lo que implica la selección adecuada del mejor disolvente, con el objetivo de tratar la máxima cantidad de plástico posible. Esta selección se desarrolla siguiendo una serie de modelos teóricos que permiten el cálculo del parámetro de solubilidad (d), y su interpretación a través de distintos métodos gráficos que permiten seleccionar de manera sencilla los disolventes más adecuados. Por último, también se muestran estrategias de cálculo para conocer las condiciones de operación que vienen definidas por una concentración y temperatura críticas, que limitan la región en la que la disolución permanece estable, y por tanto, es posible realizar el proceso de reciclado.

Palabras clave: Residuos plásticos, parámetros de solubilidad, condiciones de operación.

SUMMARY

In the last years, plastic wastes have increased as a consequence of their wide uses and properties. By this reason, solutions to promote plastics recycling are necessary to assure compliance with current legislation. Different alternatives are known, such as mechanical and chemical recycling and incineration; nevertheless, these methods present several disadvantages to be applied. In this work, the treatment of plastic wastes by dissolution is proposed as an adequate choice. The solvent selection is a crucial step to carry out the process with the aim of manage maximum amount of wastes. This selection is based on

different theoretical model, that provide values of the solubility parameter (d) which are interpreted by graphical methods. Finally, operating conditions can be calculated following strategies to define critical temperature and concentration which limit the stable region of the dissolution, and therefore, the proper conditions to carry out the recycling process.

Keywords : Plastic wastes, solubility parameters, operating conditions.

RESUM

La quantitat de residus plàstics produïts en els últims anys s'ha vist incrementada a causa de la varietat d'usos i les bones propietats que presenten. Per aquest motiu, cal oferir solucions que permetin un reciclatge adequat a cada tipus de residu, seguint amb les normatives vigents. Entre les alternatives desenvolupades es troben el reciclatge mecànic, químic i la incineració, però, aquests mètodes presenten determinats inconvenients que dificulten la seva aplicació. Per solucionar aquests inconvenients, es proposa el tractament dels residus mitjançant dissolució, el que implica la selecció adequada del millor disolvent, amb l'objectiu de tractar la màxima quantitat de plàstic possible. Aquesta selecció es desenvolupa seguint una sèrie de models teòrics que permeten el càlcul del paràmetre de solubilitat (δ), i la seva interpretació a través de diferents mètodes gràfics que permeten seleccionar de manera senzilla els disolvents més adequats. Finalment, també es mostren estratègies de càlcul per conèixer les condicions operatives que vénen definides per una concentració i temperatura crítiques, que limiten la regió en la qual la dissolució roman estable, i per tant, és possible realitzar el procés de reciclatge.

Paraules clau: Residus plàstics, paràmetres de solubilitat, condicions d'operació

*Corresponding author: juan.rromero@uclm.es;
Phone: +34926295300/6345; Fax: +34926295256

1. INTRODUCCIÓN

Los plásticos están presentes en todos los ámbitos de la sociedad y en sectores tan variados como la agricultura, la industria, la medicina o el transporte, por las buenas propiedades que presentan: versatilidad, durabilidad, ligereza, etc. De forma paralela a su producción, la cantidad de residuos se ha visto incrementada, por lo que en los últimos años, ante la imposibilidad de asumir los mismos, se hace cada vez más patente la necesidad de una gestión mejorada de éstos. Por lo general, no existen imposiciones legales que determinen la aplicación de una u otra alternativa de gestión a un residuo determinado, aunque sí una recomendación normativa sobre el orden de prioridad entre ellas, en la que la regeneración, es la definida por la normativa europea como prioritaria (Directiva 91/156/CEE).

Por tanto, el desarrollo de una tecnología que permita el reciclaje integral de los residuos plásticos, es una contribución fundamental para la reducción del impacto medioambiental de éstos, además de ser un objetivo tecnológico prioritario para las grandes compañías productoras de materias primas.

Las dos principales vías para el tratamiento de este tipo de residuos son la recuperación de energía y el reciclado mecánico. La valorización energética se realiza mediante incineración de los residuos, aunque cuenta con una fuerte oposición social y una legislación que limita la emisión de CO₂. En cuanto al reciclado mecánico, a pesar de ser una técnica muy utilizada, los productos obtenidos son generalmente más caros que el plástico virgen y se requiere que el residuo de partida sea muy "limpio" y de alta calidad (Sadrmohaghegh y col., 1983; Scoot, 1999).

Debido a los inconvenientes citados, en los últimos años se están desarrollando métodos basados en el tratamiento con disolventes. Esta técnica además, de proporcionar un polímero de alta calidad (Kampouris y col., 1987, 1988; Noguchi y col., 1998 parte 1,2,3) posee otra ventaja frente a los procesos anteriores ya que también puede tratar plásticos "sucios" mediante el uso de un disolvente selectivo. Además, si este tratamiento de disolución de los plásticos se hiciese en el mismo punto de recogida, se minimizarían los costes de transporte, ya que mediante el proceso de disolución se consigue reducir el volumen de los mismos en 1/100.

Son muchos los disolventes potenciales que pueden utilizarse (Miller-Chou y Koenig, 2003), aunque normalmente se han usado compuestos aromáticos como el xileno, el benceno y el tolueno. Concretamente, Poulakis y Paspapyrides (1997) han usado el xileno y la acetona para reciclar residuos de polipropileno (PP), comprobando que las propiedades del polímero no se ven afectadas tras varios ciclos de reciclado. Recientemente, Koderá y col. (2005) han desarrollado un proceso para el reciclaje de poliestireno (PS) hasta el nivel de unidad de demostración, en el que se utilizan disolventes derivados de la pirólisis de los propios residuos de poliestireno, para reducir el volumen de plástico. Sin embargo, la utilización de este tipo de disolvente conduce a la obtención de un poliestireno de baja calidad que se degrada térmicamente en presencia de catalizador.

En los últimos años y con objeto de desarrollar tecnologías medioambientalmente aceptables se están desarrollando nuevos procesos que utilizan disolventes no tóxicos, entre los que se encuentran los aceites terpénicos, que presentan una elevada capacidad de disolver los residuos sin mermar las características del polímero recuperado (Noguchi y col., 1998, parte 1, 2, 3; Hattori y col., 2008; García y col., 2008, 2009a, 2009b).

Debido a la gran variedad de polímeros con estructuras y propiedades físicas y químicas, muy distintas, es difícil establecer un disolvente universal para todos ellos, además la información experimental disponible en bibliografía es escasa y está limitada a un rango muy bajo de sistemas polímeros/disolventes.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, el objetivo principal de este trabajo es presentar una metodología sencilla que permita la selección de un disolvente óptimo, y determinar los parámetros necesarios para el diseño de un proceso de reciclado de polímeros de forma viable y medioambientalmente sostenible. Para ello, se utilizará el criterio del parámetro de solubilidad de Hildebrand, presentando distintos métodos para su cálculo. Además, se establecerán los límites de operación (concentración crítica) a través de las propiedades termodinámicas del sistema, que definirán el rango de trabajo del proceso de reciclado.

1.1 Parámetros de solubilidad

El proceso de disolución de un polímero está regido por la energía libre de mezcla:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad [1]$$

dónde ΔG_m es la energía libre de Gibbs de mezcla, ΔH_m es la variación de la entalpía de mezcla, T es la temperatura y ΔS_m es la variación de la entropía de mezcla. En este proceso, la contribución entrópica es siempre negativa, por lo que el valor de entalpía es el que marca el signo de la energía libre de Gibbs. Hildebrand y Scott (1950) y Scatchard (1949) relacionaron la entalpía con los parámetros de solubilidad a través de la densidad de energía cohesiva (CED), que es la energía necesaria para romper los enlaces intermoleculares por unidad de volumen, como muestra la expresión [2] dónde V_{mix} es el volumen de la mezcla, ΔE_i^v es la energía de vaporización de la especie i , V_i es el volumen molar de la especie i , ϕ_i es la fracción volumétrica de la especie i en la mezcla, ΔE es la energía de cohesión, V es el volumen molar, ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura.

Debido a la relación establecida entre el parámetro de solubilidad y δ , los líquidos con parámetros de solubilidad similares dan lugar a $\Delta G < 0$. Por tanto, los polímeros se disolverán en aquellos disolventes, cuyos parámetros de solubilidad sean lo más parecidos a los suyos.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que esta aproximación tan sólo es válida para disoluciones ideales, en las que las moléculas no cuentan con enlaces polares, puentes de hidrógeno, ni otras interacciones específicas. Hansen (2007) amplió el concepto de parámetro de solubilidad, para lo que propuso que éste fuera el resultado de la contribución de los enlaces intermoleculares que

$$\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - R \cdot T}{V}} = \sqrt{\frac{V_{mix} \cdot \left(\sqrt{\frac{\Delta E_1}{V_1}} - \sqrt{\frac{\Delta E_2}{V_2}} \right)^2 \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 - R \cdot T}{V}} \quad [2]$$

componen las moléculas, como se muestra a través de la expresión [3]:

$$\delta_{total}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad [3]$$

Cada término hace referencia a las distintas interacciones, así δ_d corresponde con las fuerzas no polares, también conocidas como de dispersión; δ_p es el término que representa a las fuerzas polares, producidas por dipolos permanentes y por último δ_h hace referencia a las interacciones moleculares por puentes de hidrógeno, que aunque son más débiles que los enlaces covalentes, tienen mayor importancia que las interacciones dipolo-dipolo. De igual modo que los δ_{total} para el polímero y el disolvente deben ser parecidos para que la disolución se produzca de manera espontánea, cuando se consideran parámetros de solubilidad parciales, debe haber similitud entre cada uno de los términos correspondientes al polímero y al disolvente.

2. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD

Los parámetros de solubilidad no están disponibles para todos los disolventes, además generalmente poseen una importante dispersión, por lo que es interesante comenzar por presentar los métodos de cálculo de los mismos. Estos métodos se clasifican en dos grandes grupos, los métodos aproximados y los de contribución de grupos, como se muestran en la Tabla 1.

Métodos aproximados.

El cálculo del parámetro de solubilidad a través de métodos aproximados ofrece un valor orientativo (Vanghan, 1985), pues se basa en la relación entre éste y algunas propiedades del compuesto estudiado, como son la temperatura de ebullición, el índice de refracción o la tensión superficial. Siguiendo las expresiones anteriores, se han calculado los parámetros de solubilidad para distintos disolventes utilizados habitualmente en procesos de disolución de polímeros (Tabla 2).

Tabla 1. Métodos de cálculo de los parámetros de solubilidad

Método	Autores	$\delta_{d,p,h}$	Basado en	Válido para	Parámetros de solubilidad totales y parciales	
Aproximados	Vanghan (1985)	No	Temperatura de ebullición, peso molecular, densidad, tensión superficial, volumen molar, constante dieléctrica, momento dipolar y energía de cohesión.	Disolventes	$\delta = \sqrt{\frac{23,7 \cdot T_B + 0,2 \cdot T_B^2 - 2950 - 1,986 \cdot T}{MW/\rho}}$ $\delta = 4,1 \cdot \left(\frac{\gamma}{V^{1/3}}\right)^{0,43}$ $\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{E}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - R \cdot T}{V}}$	$\delta_d = 2,24 + 53 \cdot X - 58 \cdot X^2 + 22 \cdot X^3$ $\delta_p = \sqrt{\frac{12108 \cdot (e-1) \cdot (n^2+2) \cdot u^2}{V^2 \cdot (2e+n^2)}}$ $\delta_{total}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2$
	Hildebrand (1950)	No	Energía de vaporización molar y volumen molar.	Disolventes	$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}}$	
	Small (1953)	No	Constante de atracción molar y volumen molar.	Disolventes	$\delta_{total} = \sqrt{\frac{\Delta E_V \cdot V_i}{V_i^2}} = \frac{\sum F_i}{V_i} = \frac{\rho_i \cdot \sum F_i}{MW}$	
Contribución de grupos	Hoflyzer y Van Krevelen (1976)	Sí	Constante de atracción molar para fuerzas de dispersión y polares, energía de vaporización y volumen molar.	Disolventes	$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}$ $\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V}$ $\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}}$	
	Hoy (1985)	Sí	Fuerza de atracción total, volumen molar, temperatura crítica de Lydersen, peso molecular y densidad.	Disolventes	$\delta_{total} = \frac{F_t + 277}{V}$ $\log(\alpha) = 3,39066 \cdot \frac{T_B}{T_{CR}} - 0,15848 - \log\left(\frac{MW}{\rho}\right)$ $\frac{T_B}{T_{CR}} = 0,567 + \sum_z \Delta_T - \left(\sum_z \Delta_T\right)^2$ $\delta_d = \sqrt{\delta_{total}^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2}$ $\delta_p = \delta_{total} \cdot \sqrt{\frac{\sum_z F_p}{\alpha \cdot \sum_z F}}$ $\delta_h = \delta_{total} \cdot \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\alpha}}$	
				Polímeros	$\bar{n} = \frac{0,5}{\Delta^{(p)}}$ $\alpha^{(p)} = \frac{777 \cdot \Delta^{(p)}}{V}$ $\delta_d = \sqrt{\delta_{total}^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2}$ $\delta_p = \delta_{total} \cdot \sqrt{\frac{1}{\alpha^{(p)}} \cdot \frac{F_p}{F_t + 277/\bar{n}}}$ $\delta_{total} = \frac{F_t + 277}{V}$ $\delta_h = \delta_{total} \cdot \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\alpha}}$	

Tabla 2. Parámetros de solubilidad calculados a partir de métodos aproximados.

Disolvente	δ_{total}^a (MPa ^{1/2})	δ_{total}^b (MPa ^{1/2})	δ_{total}^c (MPa ^{1/2})	δ_{total}^d (MPa ^{1/2})	δ_{total}^e (MPa ^{1/2})	δ_{total}^f (MPa ^{1/2})
Acetona	18,81±1,12	18,15±1,78	12,18±7,76	19,81±0,12	20,16±0,23	-
Tolueno	18,15±0,02	18,12±0,04	13,33±4,84	18,30±0,13	17,79±0,37	19,11±0,95
Cinamaldehído	22,98±0,87	20,25±3,59	15,13±8,71	17,39±6,45	-	22,65±1,19
Metanol	25,96±3,65	18,90±10,71	16,27±13,33	28,47±1,14	31,74±2,13	-
Anisol	14,81±4,65	18,31±1,15	13,67±5,79	16,68±2,78	18,98±0,48	14,21±5,25

a) Calculado mediante la temperatura de ebullición, el peso molecular y la densidad.

b) Calculado mediante la tensión superficial y el volumen molar.

c) Calculado mediante la constante dieléctrica, el momento dipolar y el índice de refracción.

d) Calculado mediante la valores de entalpía de vaporización recogidos en bibliografía

e) Calculado mediante valores de entalpía de vaporización obtenidos de un simulador comercial (HYSYS®)

f) Calculado mediante la valores de entalpía de vaporización con la expresión $\Delta H_{vap} = T_B^2 + 23,7 \cdot T_B - 2950$ [4]

Como se observa en la Tabla 2 hay una importante dispersión, especialmente en el caso de los parámetros de solubilidad calculados a partir de la constante dieléctrica, el momento dipolar y el índice de refracción, ya que al participar un mayor número de variables, el error global es la suma de todos los errores parciales que se cometen al determinar cada uno de los parámetros. Por este motivo, surgen como alternativa los métodos de contribución de grupos para el cálculo de los parámetros de solubilidad, tanto globales como parciales.

Métodos de contribución de grupos

Algunos autores, como Hildebrand y Small han desarrollado métodos basados en la contribución atómica de grupos para realizar el cálculo del parámetro de solubilidad total de manera más rigurosa. Estos métodos consisten en dividir una molécula en sus grupos funcionales, suponiendo que cada grupo se comporta de un mismo modo, independientemente de la molécula a la que pertenecen (Torrente, 2008).

El método de Hildebrand se basa en la suposición de que el parámetro de solubilidad se relaciona con la densidad de energía cohesiva (CED) como se mostró en la expresión [2]. Es válido para disoluciones formadas por moléculas cuya polaridad es baja, aunque se ha usado en otros casos obteniendo resultados aceptables debido a la anulación de errores.

En bibliografía (Brandrup, 1999) se encuentran los datos tabulados de la energía de vaporización por mol DE_v , para cada grupo atómico, así como su volumen molar, por lo que el parámetro global de solubilidad, se calcula como el cociente entre ambos.

Por otro lado, el método de Small se basa en medidas de entalpía de vaporización y en variables como la CED, el volumen molar y las constantes de atracción molares para determinar el parámetro de solubilidad total.

Para el cálculo de los parámetros de solubilidad parciales, Hoftzyer y Van Krevelen, (1976) también han desarrollado los métodos de contribución de grupos, en los que las variables que participan son determinadas experimentalmente para los distintos grupos funcionales. Siguiendo el método propuesto se lleva a cabo el cálculo del parámetro de solubilidad, tanto total como parcial, para el caso del cinamaldehído.

Otro método que permite el cálculo de los parámetros de solubilidad parciales fue desarrollado por Hoy (Brandrup, 1999), que introdujo el concepto de material "camaleónico" que es aquel que adopta el carácter del entorno que lo rodea. Hoy determina parámetros no polares, polares e interacciones por puentes de hidrógeno, mediante un método semiempírico, a partir del conocimiento del parámetro de solubilidad total. Además, este método también se ha definido para el cálculo de los parámetros de solubilidad de polímeros amorfos, a través de expresiones muy similares a las usadas para el caso de los disolventes, como se mostró en la Tabla 1. Aplicando ambos métodos a los disolventes citados, se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 4.

Para evaluar la solubilidad de los polímeros en los disolventes seleccionados, también es necesario conocer los parámetros de solubilidad de éstos, que se obtienen a partir de datos experimentales recogidos en bibliografía, o aplicando el método de Hoy, como se ha citado anteriormente (Tabla 5).

Tabla 3. Determinación estructural de cinamaldehído siguiendo el método de Hoftzyer y Van Krevelen.

Grupos	$F_d (J^{1/2} \cdot cm^{3/2}/mol)$	$F_p (J^{1/2} \cdot cm^{3/2}/mol)$	$E_{hi} (J/mol)$
-CHO	470	800	4500
(2) -CH=	200	0	0
Fenilo	1430	110	0
$\delta_{total} (MPa^{1/2})$	$\delta_d (MPa^{1/2})$	$\delta_p (MPa^{1/2})$	$\delta_h (MPa^{1/2})$
21,10	19,06	6,69	6,11

Tabla 4. Cálculo de parámetro de solubilidad de distintos disolventes a partir de métodos de contribución de grupos.

Disolvente	Hoftzyer & Van Krevelen				Hoy			
	$\delta_d (MPa^{1/2})$	$\delta_p (MPa^{1/2})$	$\delta_h (MPa^{1/2})$	$\delta_{total} (MPa^{1/2})$	$\delta_d (MPa^{1/2})$	$\delta_p (MPa^{1/2})$	$\delta_h (MPa^{1/2})$	$\delta_{total} (MPa^{1/2})$
Acetona	15,39	10,49	5,22	19,34±0,59	14,03	10,73	15,56	23,54±3,61
Tolueno	17,41	1,03	0	17,44±0,73	17,44	8,45	7,21	20,68±2,51
Cinamaldehído	19,06	6,69	6,11	21,10±2,75	15,80	12,10	10,26	22,39±1,45
Metanol	15,55	12,34	22,22	29,80±0,19	13,31	14,35	31,31	36,93±7,32
Anisol	17,93	3,82	5,25	19,08±0,38	16,82	10,15	9,14	21,67±2,21

Tabla 5. Parámetros de solubilidad obtenidos en bibliografía (Billmeyer, 1984).

Polímero	$\delta_{total} (MPa^{1/2})$	$\delta_{calculado} (MPa^{1/2})$	Polímero	$\delta_{total} (MPa^{1/2})$	$\delta_{calculado} (MPa^{1/2})$
Poli(etileno)	16,16	35,10	Poli(tereftalato de etilenglicol)	21,89	26,47
Poli(estireno)	17,60	23,93	Nylon-66	27,83	26,65
Poli(metacrilato de metilo)	18,62	24,56	Poli(acrilonitrilo)	31,51	40,38
Poli(cloruro de vinilo)	19,44	33,58			

Hay que resaltar que existen una gran variedad de referencias debido a todas las características que participan en la formación del polímero, como son el peso molecular, el índice de polidispersidad, la isomería, las microconformaciones y el grado de entrecruzamiento (Bernardo y Vesely, 2007), como se observa en la Tabla 5.

Una vez conocidos los parámetros de solubilidad parciales para cada disolvente, hay que seleccionar cuáles de ellos son los más apropiados para disolver cada uno de los polímeros, ya que no existe un disolvente universal para todos ellos. Hay que considerar que aquellos que tengan una polaridad baja, se disolverán mejor en los disolventes cuyo δ_p y δ_h sean menores. Por el contrario, los polímeros que presentan grupos polares en su estructura, se solubilizarán en los disolventes que tengan mayores valores de δ_p y δ_h (García y col., 2009a).

3. MÉTODOS GRÁFICOS PARA LA SELECCIÓN DEL DISOLVENTE IDÓNEO

Para determinar qué disolvente es el más apropiado para disolver un determinado polímero, se han desarrollado distintos métodos gráficos.

El primero de ellos fue desarrollado por Crowley y col. (1967). En este método se representan en un diagrama tridimensional los tres componentes del parámetro de solubilidad total, tanto del disolvente como del polímero, de tal modo que los mejores disolventes son aquellos cuyo localizador está más cercano al polímero. En la Figura 1 se ha representado el caso concreto del PS con los disolventes evaluados anteriormente y cuyos parámetros de solubilidad se han recogido en la Tabla 4.

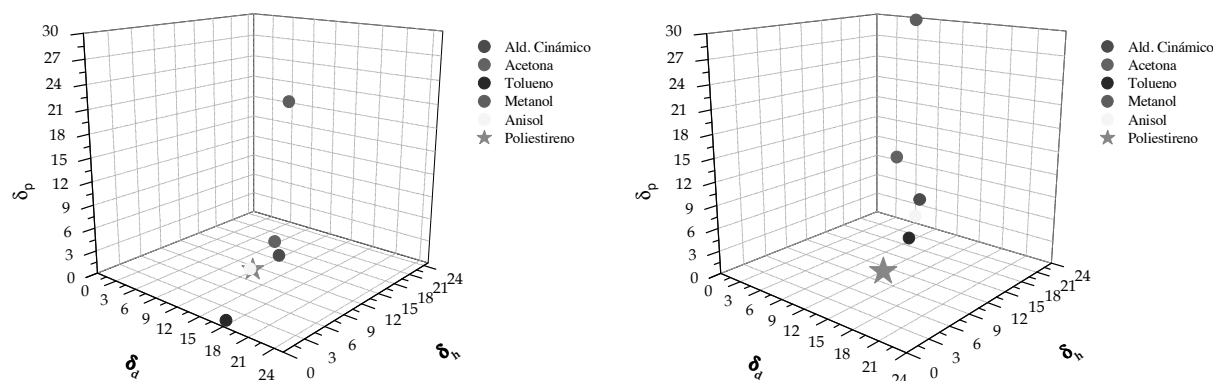


Figura 1. Método gráfico desarrollado por Crowley y col. (1967) a partir de los valores calculados con el método de Hoftzyer & Van Krevelen (izqda.) y Hoy (dcha.).

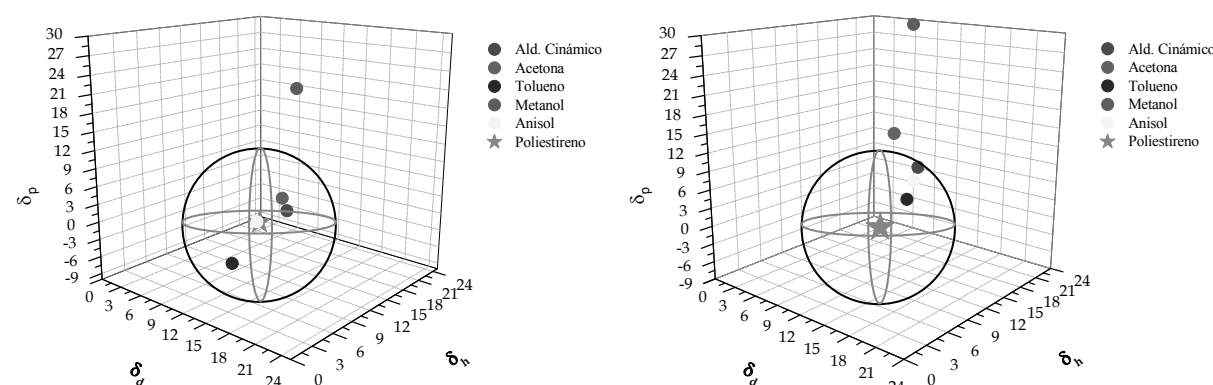


Figura 2. Método gráfico desarrollado por Hansen y col. (2007) a partir de los valores calculados con el método de Hoftzyer & Van Krevelen (izqda.) y Hoy (dcha.).

De acuerdo con la Figura 1 se observa que los disolventes más adecuados para disolver el PS son el anisol y el tolueno, por el contrario, el metanol es el menos recomendable. Para determinar cuantitativamente cómo de cercano debe estar el localizador del disolvente al del polímero, Hansen (2007) desarrolló un nuevo método. Consiste en una representación tridimensional de los parámetros de solubilidad, a la que se incorpora una esfera, cuyo centro corresponde con el parámetro de solubilidad del polímero y cuyo radio se llama *radio de interacción*, R_o .

Para el cálculo de la distancia entre cualquier disolvente y el centro de la esfera, se define el *radio de alcance* (R_a) que se calcula a través de la expresión [5]:

$$R_a^2 = 4 \cdot (\delta_{D,p} - \delta_{D,s})^2 + (\delta_{P,p} - \delta_{P,s})^2 + (\delta_{H,p} - \delta_{H,s})^2 \quad [5]$$

Pues bien, todos aquellos disolventes cuyo parámetro de solubilidad se localicen dentro de la esfera son buenos disolventes y los que no, son disolventes poco recomendables, como se representa en la Figura 2.

Además, mediante este método se establece un criterio numérico a través del número RED (diferencia de energía relativa) definido como el cociente entre la distancia al centro de la esfera y el radio de interacción del polímero. De esta forma, un número de RED igual a 0, implica que no hay diferencia de energía entre el polímero y el disolvente, por el contrario cuando el número de RED es igual o cercano a 1, se encuentra en el límite de la solubilidad y a medida que va aumentando, el polímero se hace cada vez más insoluble en el disolvente. En la Tabla 6 se muestra el valor de dicho parámetro para el caso de los disolventes estudiados y el poliestireno.

Tabla 6. Parámetro de RED según el método de Hansen.

Disolventes	RED ^a	RED ^b
Acetona	0,634	1,152
Tolueno	0,472	0,384
Cinamaldehído	0,281	0,817
Metanol	1,545	2,335
Anisol	0,037	0,596

a) Parámetros de solubilidad calculados con el método de Hořtzyer & Van Krevelen.

b) Parámetros de solubilidad calculados con el método de Hoy.

4. LÍMITES DE OPERACIÓN: CONCENTRACIÓN CRÍTICA

Una vez conocidos qué disolventes son los más adecuados para desarrollar el proceso de reciclaje de un polímero mediante disolución, es especialmente importante delimitar las condiciones en las que la región homogénea es estable, ya que es en esta zona en la que se puede llevar a cabo el proceso evitando la separación de fases. Esta región está caracterizada por una concentración crítica, dependiente de la temperatura.

En cualquier caso, esta separación de fases tiene lugar cuando el coeficiente de actividad a dilución infinita (Ω_1^∞) supere un determinado valor, así:

- $\Omega_1^\infty < 6$: buena miscibilidad.
 - $6 \leq \Omega_1^\infty < 8$: miscibilidad intermedia, el sistema puede evolucionar hacia la separación de fases.
 - $8 \leq \Omega_1^\infty$: miscibilidad pobre, los componentes sólo son miscibles en un rango de concentración limitada; este rango será menor a medida que aumenta Ω_1^∞ .
- Es decir, cuando el coeficiente de actividad a dilución infinita presenta un valor superior a 6, la disolución ha alcanzado la concentración crítica, por lo que comenzaría a producirse la precipitación del polímero. Para su cálculo se utiliza la expresión desarrollada por Flory-Huggins (1941):

$$\ln \Omega_1^\infty = 1 - \frac{MW_1}{MW_2} + MW_1 \cdot \alpha_{12} \quad [6]$$

dónde α_{12} se calcula a partir del modelo de Holten-Anderson (1998).

$$\ln \alpha_{12} = \ln \Omega_1 \cdot w_1 = \ln w_1 + 1 - \frac{w_1}{x_1} + MW_1 \cdot \alpha_{12} \cdot w_2^2 \quad [7]$$

$$\alpha_{12} = \gamma_1 \cdot x_1 = \Omega_1 \cdot w_1 \rightarrow \Omega_1 = \gamma_1 \cdot \frac{x_1}{w_1} \quad [8]$$

Para el cálculo de las variables anteriores, también se utiliza el modelo de Flory-Huggins:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + 1 - \frac{\Phi_1}{x_1} + X_{12} \cdot \Phi_2^2 \quad [9]$$

dónde γ_1 es el coeficiente de actividad molar del disolvente, Φ_1 es la fracción volumétrica del disolvente¹, Φ_2 es la fracción volumétrica del polímero, x_1 es la fracción molar del disolvente y X_{12} es el parámetro de interacción de Flory-Huggins, que mide la compatibilidad entre el disolvente y el polímero independientemente de su concentración. Para disoluciones con un comportamiento alejado

¹ Las fracciones volumétricas y molares tanto del disolvente como del polímero, se calculan a partir de los datos de solubilidad obtenidos experimentalmente.

de la idealidad, como es el caso de las disoluciones poliméricas, este parámetro se calcula siguiendo la expresión:

$$X_{12} = \alpha \cdot \frac{V}{R \cdot T} \cdot [(\delta_{D,d} - \delta_{P,d})^2 + 0,25 \cdot (\delta_{D,p} - \delta_{P,p})^2 + 0,25 \cdot (\delta_{D,h} - \delta_{P,h})^2] \quad [10]$$

dónde α es una variable de ajuste conocida como parámetro de interacción (Lindvig y col, 2002).

Para calcular el límite de la región homogénea, basta con resolver el modelo de Flory-Huggins asignando a Ω_1^∞ el valor de 6.

5. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA

De acuerdo con la teoría de Flory-Huggins (Flory, 1941; Huggins, 1941) que describe el equilibrio termodinámico a presión constante para mezclas polímero-disolvente, la energía libre por unidad de volumen, se calcula siguiendo la expresión:

$$\left[\frac{\Delta G_m}{R \cdot T} \right] = \left(\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right) \quad [11]$$

Los dos primeros términos que se encuentran a la derecha del signo igual de la expresión reflejan la entropía de mezcla, que es siempre negativa (Eastwood y col., 2005). El último término representa la entalpía de mezcla (ΔH_m) que se puede calcular mediante la expresión:

$$\Delta H_m = \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad [12]$$

Como ya se ha comentado, el término X_{12} expresa la interacción entre dos moléculas diferentes, este parámetro será positivo cuando no se produzca la mezcla (Icoz, 2007), por lo que, cuanto menor sea su valor, mejor será la solubilidad. Se ha establecido una relación lineal entre X_{12} y la inversa de la temperatura [10], así, cuando ésta aumenta, la solubilidad se ve favorecida (Kim y col, 1998; Ovejero y col, 2007), independientemente del polímero y el disolvente estudiados (figura 3).

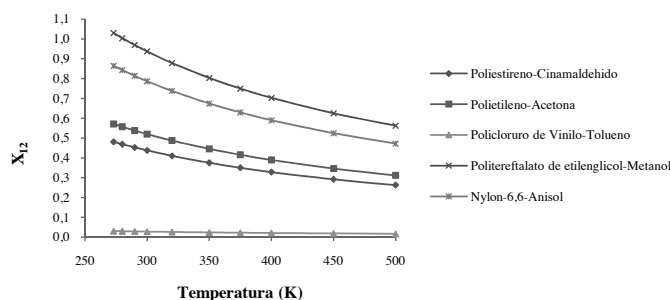


Figura 3. Evolución del parámetro de Flory-Huggins con la temperatura.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que en las disoluciones poliméricas que presentan miscibilidad parcial, se distinguen dos límites, la temperatura crítica de la disolución superior (UCST) y la inferior (LCST) (Jiang y col., 2003; Imre y col., 2004). Cuando se superan éstos, surgen problemas de operación debido a la precipitación del polímero.

Hay tres métodos para el cálculo de la temperatura crítica, como se recoge en la Tabla 7.

El método de Holten-Anderson y Eng (1988) es una particularización del modelo de Flory-Huggins, que se considera válido para disoluciones poliméricas en el rango de

Autores	Expresiones para el cálculo de la temperatura crítica
Holten-Andersen y col. (1988)	$\Omega_1^\infty(T) = 3,669 \cdot \left[\frac{\Omega_1^\infty(T_0)}{3,669} \right]^{T_0/T}$
Imre y Van Hook (2001)	$UCST = 2 \cdot \left[\frac{(\delta_{d,P} - \delta_{d,D})^2 + \delta_{p,P}^2 - 2 \cdot \psi_{P-D}}{R} \right] \cdot \left[\frac{V_P \cdot V_D}{(\sqrt{V_P} \cdot \sqrt{V_D})^2} \right]$ $\psi_{P-D} = 0,396 \cdot \delta_{p,P}^2 \quad (\text{Sólo hidrocarburos})$
Gharagheizi y col. (2009)	$\theta(UCST)[K]$ $= 1525,4392(\pm 82,6631) + 178,1497(\pm 47,5914) \cdot X4A_P$ $+ 73,1814(\pm 10,5220) \cdot IVDE_P - 801,022(\pm 189,2475) \cdot SPAM_P$ $- 1225,8276(\pm 130,9757) \cdot FDI_P + 324,0948(\pm 29,4254) \cdot K_{SP}$ $+ 121,3236(\pm 10,6136) \cdot BELm7_D - 70,0030(\pm 16,7255) \cdot Mor16u_D$ $- 45,78383(\pm 11,58647) \cdot Mor11m_D - 12,077(\pm 1,87561) \cdot H - 051_D$

Tabla 7. Métodos de cálculo de la temperatura crítica.

Tabla 8. Comparación del método de Gharagheizi y Sattari (2009) con los datos experimentales para distintos sistemas polímero/disolvente.

Polímero	Disolvente	UCST experimental (K)	UCST predicción (K)	Error (%)
Polietileno	Anisol	426,65 ^a	414,49	2,85
Polipropileno	Dibenciléter	456,40 ^a	438,86	3,84
Poliestireno	Ciclohexano	306,51 ^b	282,77	7,74
Poli(metacrilato de metilo)	Acetonitrilo	314,00 ^c	272,29	13,28

a. Nakajima, A. y col., 1966.

b. Siporska, A. y col., 2003.

c. Cowie, J. y col., 1976.

temperaturas de 0 a 125 °C, ya que a temperaturas superiores, Ω_1^∞ no sigue una función continua. La simplificación que propone este método es:

$$\alpha = \frac{0,3}{MW_1} + \frac{W_1}{T} \quad [13]$$

Mediante la expresión anterior, se observa la influencia de la temperatura en el equilibrio a través del parámetro de interacción α , que es el resultado de las contribuciones entálpicas y entrópicas. A partir de la expresión anterior y relacionándolo con el coeficiente de actividad a dilución infinita se obtiene:

$$\frac{\delta\Omega_1^\infty}{\delta T} = -\Omega_1^\infty \cdot \frac{\ln\Omega_1^\infty - 1,3}{T} \xrightarrow{\text{Integrando}} \Omega_1^\infty(T) = \Omega_1^\infty(T_0)^{T_0/T} \cdot \exp \left[1,3 \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad [14]$$

La reorganización de esta última expresión conduce a la citada en la Tabla 7, en la que la temperatura crítica ($T^{\text{crítica}}$) se calcula siguiendo el mismo criterio que para las concentraciones, igualando Ω a 6, que es el valor al que comienza a producirse la separación de fases y calculando la temperatura a la que tiene lugar.

Otro método para la estimación de la temperatura crítica a partir de correlaciones, es el desarrollado por Imre y Van Hook (2001) basado en los parámetros de solubilidad parcial, los volúmenes molares y la densidad de energía inducida (ψ_{P-D}). El último de los métodos comentados se basa en el uso de descriptores moleculares, cinco de los cuales pertenecen al polímero y cuatro al disolvente en cuestión. Los descriptores moleculares correspondientes al polímero se obtienen a partir de bibliografía (Gharagheizi y Sattari, 2009) y los referentes a los disolventes mediante el uso del software libre DRAGON® basado en la estructura molecular de cada componente.

Mediante el método de los descriptores moleculares, es posible obtener temperaturas críticas (UCST) para todos los disolventes, lo que supone una mejora frente al método

de Flory, aunque hay que tener en cuenta que el error promedio de este método es del 6,12%.

Tabla 8. Comparación del método de Gharagheizi y Sattari (2009) con los datos experimentales para distintos sistemas polímero/disolvente.

6. CONCLUSIONES

El tratamiento de residuos plásticos mediante disolución, es una de las alternativas de gestión más baratas, eficaces y dinámicas, puesto que permite tratar distintos tipos de polímeros a través de la selección adecuada del disolvente. Para determinar cuáles son los más apropiados, se ha planteado una metodología basada en el cálculo de los parámetros de solubilidad, a través de métodos aproximados o de contribución de grupos, junto con métodos gráficos. Por último, para delimitar el rango de operación al que llevar a cabo el proceso de reciclaje, se calculan la concentración y la temperatura críticas a través de modelos teóricos, como el de Flory-Huggins o semiempíricos, como el de Imre y Van Hook ó Gharagheizi y col.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Sadrmohaghegh, C.; Scott, G.; Setudeh, E. (1983). Recycling of mixed plastics. American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry 24, 426-427.
2. Scoot, G. (1999). Polymers and the environment. The Royal Society of Chemistry. ISBN: 0-85404-578-3.
3. Kampouris, E.M.; Papaspyrides, C.D.; Lekakou, C.N. (1987). A model recovery process for scrap polystyrene foam by means of solvent systems. Conservation and Recycling 10, 315-319.

4. Kampouris, E.M.; Papaspyrides, C.D.; Lekakou, C.N. (1988). Model process for the solvent recycling of polystyrene. *Polymer Engineering Science* 28, 534-537.
5. Noguchi, T.; Miyashita, M.; Inagaki, Y.; Watanabe, H. (1998). A new recycling system for expanded polystyrene using a natural solvent. Part 1. A new recycling technique. *Packaging Technology Science* 11, 19-27.
6. Noguchi, T.; Inagaki, Y.; Miyashita, M.; Watanabe, H. (1998). A New Recycling System for Expanded Polystyrene using a Natural Solvent. Part 2. Development of a Prototype Production System. *Packaging Technology Science* 11, 29-37.
7. Noguchi, T.; Inagaki, Y.; Miyashita, M.; Watanabe, H. (1998). A New Recycling System for Expanded Polystyrene using a Natural Solvent. Part 3. Life Cycle Assessment. *Packaging Technology Science* 11, 39-44.
8. Miller-Chou, B.A.; Koenig, J.L. (2003). A review of polymer dissolution. *Prog. Polym. Sci.* 28, 1223-1270.
9. Poulakis, J.G.; Papaspyrides, C.D. (1997). Recycling of polypropylene by the dissolution/precipitation technique: I. A model study. *Resources, Conservation and Recycling* 20, 31-41.
10. Kodera, Y.; Ishihara, Y.; Kuroki, T.; Ozaki, S. (2005). Solvo-CycleProcess: AIST's New Recycling Process for Used Plastic Foam Using Plastics-Derived Solvent. *Proc. ISFR 2005, Karlsruhe*.
11. Hattori, K.; Naito, S.; Yamauchi, K.; Nakatani, H.; Yoshida, T.; Saito, S.; Aoyama, M. (2008). Solubilization of Polystyrene into monoterpenes. *Advances in polymer technology* 27, 35-39.
12. Garcia, M. T.; Rodriguez, J.F.; Lucas, A.; Gracia, I.; Duque, G. (2008). Expanded Polystyrene Wastes Recycling by Using Natural Solvents and Supercritical CO₂ for Solvent Recovery, en *REWAS 2008: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technologies*, ED. TMS, Mexico, pgs. 1821-1828. ISBN: 978-0-87339-726-1.
13. Garcia, M. T.; Duque, G.; Gracia, I.; Lucas, A.; Rodriguez, J.F. (2009). Recycling Extruded Polystyrene by Dissolution with Suitable Solvents. *Journal Material Cycles and Waste Management* 11, 2-5.
14. Garcia, M. T.; Gracia, I.; Duque, G.; Lucas, A.; Rodriguez, J.F. (2009). Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process. *Waste Management* 29, 1814-1818.
15. Hildebrand, J.H.; Scott, R.L. (1950). The solubility of non-electrolytes. 3^a edición. Ed. Reinhold, Nueva York.
16. Scatchard, G. (1949). Equilibrium in non-electrolytes mixtures. *Chemical Reviews* 44, 7-35.
17. Hansen, C.M. (2007). Hansen Solubility parameters. A user's handbook. 2^a edición. ISBN: 0-8493-7248-8.
18. Vanghan, C. (1985). Using solubility parameters in cosmetics formulation. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 36, 319-333.
19. Small, P.A. (1953). The equilibrium between methyl methacrylate and its polymer. *Transactions of the Faraday Society* 49, 441-447.
20. van Krevelen D.W., Hoftyzer P.J. (1976). Properties of Polymers. Correlation with Chemical Structure. Amsterdam: Elsevier.
21. Hoy, K.L. (1985). Tables of solubility parameters. Solvent and coatings materials research and development Department, Union Carbide Corporation.
22. Torrente, M.C. (2008). Estudio de la solubilidad del kerogeno de pizarras bituminosas de Puertollano (Ciudad Real) en distintos fluidos supercríticos. Universidad de Salamanca.
23. Brandrup, J. (1999). *Polymer Handbook* (4^a edición). John Wiley & Sons. ISBN: 0-471-16628-6.
24. Billmeyer, F.W. (1984). *Textbook of Polymer Science* (3^o edición). John Wiley & Sons. ISBN: 0-471-03196-8.
25. Bernardo, G.; Vesely, D. (2007). Equilibrium solubility of alcohols in polystyrene attained by controlled diffusion. *European Polymer Journal* 43, 938-948.
26. Crowley, J. D.; Teague, G.S.; Lowe, J.W. (1966). A three dimensional approach to solubility. II. *J. Paint. Technol.* 38, 269-280.
27. Holten-Andersen, J.; Eng, K. (1988). Activity coefficients in polymer solutions. *Progress in organic coatings* 16, 77-97.
28. Lindvig, T.; Michelsen, M.L.; Kontogeorgis, G.M. (2002). A Flory-Huggins model based on the Hansen solubility parameters. *Fluid Phase Equilibria* 203, 247-260.
29. Flory, P. (1941). Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Phys. Chem.* 8, 660-661.
30. Huggins, M. (1941). Solutions of long-chain compounds. *J. Phys. Chem.* 9440.
31. Eastwood, E. V.; Viswanathan, S.; O'Brien, C.P.; Kumar, D.; Dadmun, M.D. (2005). Methods to improve the properties of polymer mixtures: optimizing intermolecular interactions and compatibilization. *Polymer* 46, 3957-3970.
32. Icoz, D. K. (2007). Examination of the validity of the Flory-Huggins solution theory in terms of miscibility in dextran system. *Carbohyd. Polym.* 68, 59-67.
33. Kim, N.H.; Won, Y.S.; Choi, J.S. (1998). Partial molar heat of mixing at infinite dilution in solvent/polymer (PEG, PMMA, P(ET-VA)) solutions. *Fluid Phase Equilibria* 146, 223-246.
34. Ovejero, G. P.; Pérez, P.; Romero, M.D.; Guzmán, I.; Díez, E. (2007). Solubility and Flory-Huggins parameters of SBES poly(styrene-b-butene/ethylene-b-styrene) triblock copolymer, determined by intrinsic viscosity. *Eur. Polym. J.* 43, 1444-1449.
35. Jiang, S.; An, L.; Jiang, B.; Wolf, B.A. (2004). Temperature and pressure dependence of phase separation of *trans*-decahydronaphthalene/polystyrene solution. *Chemical Physics* 298, 37-45.
36. Imre, A.R.; Bae, Y.C.; Chang, B.H.; Kraska, T. (2004). Semiempirical method for the prediction of the theta (Lower Critical Solution Temperature) in Polymer Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 237-242.
37. Imre, A.R.; Van Hook, W.A. (2001). The effect of branching of alkanes on the liquid-liquid equilibrium of oligostyrene/alkane systems. *Fluid Phase Equilibria* 187, 367-372.
38. Gharagheizi, G.; Sattari, M. (2009). Prediction of the θ (UCST) of Polymer Solutions: A Quantitative Structure-Property Relationship Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 9054-9060.
39. Nakajima, A.; Fujiwara, H.; Hamada, F. (1966). Phase relationships and thermodynamic interactions in linear polyethylene-diluent systems. *J. Polym. Sci. A-2*, 4, 507.
40. Siporska, A.; Szydłowski, J.; Rebelo, L.P.N. (2003). Solvent H/D isotope effects on miscibility and theta-temperature in the Polystyrene-Cyclohexane system. *Phys. Chem. Phys.*, 5, 2996.
41. Cowie, J.M.G.; McEwen, I.J. (1976). Influence of microstructure on the Upper and Lower Critical Solution Temperatures of Poly(methyl methacrylate) solutions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 72, 526.

Caracterización y aplicación de lignina de Paulownia obtenida mediante un proceso de autohidrólisis y deslignificación NaOH/antraquinona

López, F.¹, Zamudio, M.A.M.¹, De Alva, H.E.², Pérez, A.¹, García, J.C.¹, Gracia-Morales, M., Martín-Alfonso, J.E.¹

¹Chemical Engineering Department, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Avda. 3 de marzo s/n. 21071 Huelva, Spain. ²Master studies and Research Section. Technological Institute of Ciudad Madero. J. Rosas y J. Ureta s/n. Col. Los Mangos. 89440. Ciudad Madero, Tamaulipas (Mexico)

Characterization and application of lignin from a Paulownia autohydrolysis and NaOH/anthraquinone pulping process

Caracterització i aplicació de lignina de Paulownia obtinguda mitjançant un procés d'autohidrólisis i deslignificació NaOH / antraquinona

Recibido: 11 de febrero de 2011; revisado: 5 de julio de 2011; aceptado: 29 de julio de 2011

RESUMEN

Tradicionalmente la lignina se aprovecha energéticamente pero cada vez más se buscan nuevas aplicaciones como la fabricación de composites con propiedades físico-mecánicas iguales o superiores al polímero original. En este trabajo, se caracterizan diferentes tipos de lignina obtenidas por deslignificación alcalina del clon trihíbrido de Paulownia fortunei x tomentosa x elongata y separadas por evaporación o en medio ácido y se utilizan para la obtención de composites con ácido poliláctico.

La utilización de un proceso de autohidrólisis previo a la deslignificación alcalina ha proporcionado una fase líquida residual (licor negro) con una mayor cantidad de lignina extraída (11.9% más que sin autohidrólisis previa) y un mayor poder calorífico (14822 kJ/kg) que si no se hubiese utilizado dicha etapa de autohidrólisis. El análisis termogravimétrico muestra una importante influencia del proceso de autohidrólisis previo en la consecución de unas fracciones residuales del proceso de deslignificación mucho más puras en lignina, desprovistas de productos de degradación de los polisacáridos y de otros constituyentes de la materia prima.

El análisis dinámico mecánico de composites con cantidades de lignina entre el 12.5% y el 30% muestra un aumento del módulo elástico o de almacenamiento (E') y de la estabilidad térmica del material que llegan a ser asimilables a las propiedades de resistencia mecánica del plástico puro de ácido poliláctico, con un 30% en peso de lignina en la formulación del composite.

Palabras clave: Lignina, composites, ácido poliláctico, autohidrólisis, biomasa

SUMMARY

Traditionally, Lignin is takes energy but increasingly searching for new applications as making composites with physical and mechanical properties equal or exceed the original polymer. In this paper, we characterize different types of lignin obtained by alkaline delignification trihíbrido clone Paulownia fortunei x tomentosa x elongata and separated by evaporation or in acid and are used for the production of polylactic acid composites.

Using an autohydrolysis process prior to alkaline delignification has provided a residual liquid phase (black liquor) with a greater amount of lignin extracted (11.9% more than without autohydrolysis required) and a higher calorific value (14,822 kJ / kg) if he had not used that autohydrolysis stage. Thermogravimetric analysis shows a significant influence of prior autohydrolysis process in achieving a residual fractions delignification process much more pure lignin, devoid of degradation products of polysaccharides and other constituents of the raw material.

Dynamic mechanical analysis of composites with lignin amounts between 12.5% and 30% showing an increase of elastic or storage modulus (E') and the thermal stability of material that become assimilated to the properties of mechanical strength pure plastic polylactic acid with 30% by weight of lignin in the formulation of the composite.

Keywords: Lignin, composites, polylactic acid, autohydrolysis, biomass

*Corresponding author: aperez.munoz@diq.uhu.es;
Tel.: +34.959.219.999; FAX: +34.959.219.983

RESUM

Tradicionalment la lignina s'aprofita energèticament però cada vegada més es busquen noves aplicacions com la fabricació de compòsits amb propietats físico-mecàniques iguals o superiors al polímer original. En aquest treball, es caracteritzen diferents tipus de lignina obtingudes per deslignificació alcalina del clon trihíbrid de *Paulownia fortunei x tomentosa x elongata* i separades per evaporació o en medi àcid i s'utilitzen per a l'obtenció de compòsits amb àcid polilàctic.

La utilització d'un procés de autohidròlisis previ a la deslignificació alcalina ha proporcionat una fase líquida residual (licor negre) amb més quantitat de lignina extreta (11.9% més que sense autohidròlisis prèvia) i més poder calorífic (14.822 kJ / kg) que si no s'hagués utilitzat aquesta etapa de autohidròlisis. L'anàlisi termogravimètrica mostra una influència important del procés de autohidròlisis previ, en l'assoliment d'unes fraccions residuals del procés de deslignificació molt més pures en lignina i desproveïdes de productes de degradació dels polisacàrids i d'altres constituents de la matèria primera.

L'anàlisi dinàmic mecànic de compòsits amb una quantitat de lignina entre el 12.5% i el 30% mostra un augment del mòdul elàstic o d'emmagatzematge (E') i de l'estabilitat tèrmica del material que arriben a ser assimilables a les propietats de resistència mecànica del plàstic pur d'àcid polilàctic, amb un 30% en pes de lignina en la formulació del compòsits.

Paraules clau: Lignina, compòsits, àcid polilàctic, autohidròlisis, biomassa

INTRODUCCIÓ

La lignina es, després de la cel·losa i la hemicel·losa, uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza. Está presente, fundamentalmente, en la pared celular. Es un heteropolímero amorfo constituido por tres unidades diferentes de fenilpropano (alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico) que se entrelazan entre sí mediante diferentes tipos de enlaces [1]. La principal función de la lignina en el vegetal es proporcionar soporte estructural, impermeabilidad y resistencia contra agentes microbianos y estrés oxidativo. Se trata de un heteropolímero amorfo, insoluble en agua y ópticamente inactivo. Todo ello hace de la lignina un polímero muy resistente a la degradación [2].

De entre las posibilidades de deslignificación, podemos encontrar las ligninas obtenidas en procesos a la sosa que son significativamente diferentes a las obtenidas en los procesos que utilizan azufre (kraft,). Estas ligninas, obtenidas en los procesos kraft, presentan bajos pesos moleculares (700 Da), son insolubles en agua y tienen bajos niveles de contaminantes en azúcares y cenizas. Las ligninas obtenidas en los procesos al sulfito (lignosulfonatos) presentan pesos moleculares que oscilan entre 4.000-150.000 Da, son solubles en agua y van acompañados de diversos productos de degradación (azúcares) [3]. Entre las ligninas disponibles en el mercado, las ligninas a la sosa, son únicas en el sentido de que son libres de azufre, lo que les proporciona ventajas sobre las ligninas kraft en aplicaciones en las que la estabilidad térmica es un requisito y la volatilidad de las emisiones sulfurosas indeseables [4,5]. Los ácidos carboxílicos de lignina a la sosa tienen la funcionalidad de un dispersante de tipo policarboxilato.

El uso más extendido de la lignina es su aprovechamiento energético, pero cada vez más se tiende a la obtención de otros productos de mayor valor añadido. Estos usos alternativos apenas representa entre el 1 y el 2% de las aplicaciones como paneles, dispersantes, carbón activo, adhesivos, tableros, surfactantes, usos veterinarios (anti-diarréicos y curas de la colibacilosis), usos médicos (cáncer de colon, enfermedades gástricas, enfermedades de la piel y antibióticos) [6].

La lignina residual después de procesos de hidrólisis ácida o autohidròlisis puede utilizarse como materia prima para la producción de fenol, benceno, tolueno, xileno y otros compuestos aromáticos mediante procesos de hidrocraqueo o relacionados. Es importante la valorización de esta fracción para hacer rentable la explotación de la biomasa lignocelulósica y de ahí que la mayoría de los autores, postulen esquemas de "biorrefinería" o de hidrólisis de la biomasa en dos etapas [7,8].

Por otro lado, se plantea la utilización de un proceso de autohidròlisis previo a la deslignificación del material lignocelulósico, que está libre de cargas químicas y es un proceso medioambientalmente respetuoso [9-11]. Está demostrado que la autohidròlisis acelera la deslignificación de los procesos alcalinos posteriores [9-12], aunque solo en un determinado rango de condiciones de operación. Si se utilizan tratamientos severos de autohidròlisis decrece la solubilidad posterior de la lignina probablemente por reacciones de repolimerización y formación de nuevos enlaces [13-14].

En este marco general un proceso de fraccionamiento en dos etapas puede considerarse como la mejor opción. Un primer paso de hidrólisis en condiciones poco rigurosas y un segundo paso de deslignificación de la fase sólida postautohidròlisis [9].

En este trabajo se han obtenido y caracterizado diferentes tipos de lignina obtenidas por autohidròlisis y/o deslignificación alcalina del clon trihíbrido de *Paulownia fortunei x tomentosa x elongata* y separadas por evaporación o en medio ácido y evaluado su uso potencial para la fabricación de composites con ácido poliláctico.

METODOLOGÍA

Obtención y caracterización de la lignina

Se ha utilizado un clon trihíbrido de *Paulownia elongata x fortunei x tomentosa* procedente de una plantación de 3 años en Extremadura (suroeste de España) y suministrado por la empresa Vicedex Europa. La madera se astilló y se seleccionó un tamaño de astilla de menos de 5 mm de grosor para el que no se habían observado limitaciones difusionales en estudios preliminares. Las muestras se secaron al aire, se homogeneizaron en un único lote y almacenaron en lugar seco. Los contenidos en lignina de la materia prima y de lignina soluble de la materia prima y de las pastas celulósicas obtenidas tras el proceso de deslignificación se determinaron de acuerdo a las normas Tappi 222 om-06 y Tappi 250 Wd-96, respectivamente.

El proceso de deslignificación utilizado fue un proceso alcalino NaOH/antraquinona que operó bajo las siguientes condiciones: concentración de NaOH: 20% sobre materia seca; tiempo de operación: 120 min; temperatura de operación: 171 °C; relación sólido/líquido: 1/12 y concentración de antraquinona: 0.1%. Fue llevado a cabo en un reactor MK-SYSTEMS con recirculación de lejías, 10 L de

capacidad y una presión de consigna de 15 kg/cm². El reactor consta de un circuito de recirculación de lejías con refrigeración externa de las mismas y una manta eléctrica externa de calefacción. Tras la cocción, la lejía negra enriquecida en lignina fue separada por filtración.

El proceso de autohidrólisis previo se llevo a cabo en régimen isoterma a una temperatura de 187 °C durante 15 min. Fue llevado a cabo en un reactor Parr de alta presión de 2L de capacidad con calefacción externa y control interno de temperatura mediante serpentín y electroválvulas para la apertura/cierre del agua de refrigeración [15].

La separación de la lignina de la lejía negra se abordó mediante dos metodologías:

pH = 6 Se adiciona ácido sulfúrico al 0.5% hasta llegar a un pH = 6 para obtener un precipitado de lignina que posteriormente se seca en estufa a 60 °C.

pH = 10 La lignina se obtiene directamente de la lejía negra del proceso de deslignificación mediante secado en estufa a 40 °C. Cabe esperar una lignina contaminada con impurezas de azúcares, ácidos urónicos, resinas, fomas, aceites, etc., pero con la ventaja de no haber tenido que utilizar ácido sulfúrico [16-17].

El poder calorífico de la lignina y otros materiales fue determinado de acuerdo a la norma CEN/TS 14918:2005 para biocombustibles sólidos en un calorímetro Isoperibólico automático Parr 6300. El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en un analizador TA Instrument Q50, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en el rango de 50 °C a 600 °C y con un flujo de nitrógeno de 100 ml/min. [18].

Obtención y caracterización composites de ácido poliláctico-lignina

Se obtuvieron composites, por casting, de ácido poliláctico, que actúa como matriz, y lignina, que actúa como refuerzo del polímero. Se utilizó diclorometano como diluyente. La reacción se realizó disolviendo 3.5 g de ácido poliláctico en 40 ml de dicloro metano, calentándolo a una temperatura de 40°C y cuando el ácido poliláctico se ha disuelto totalmente se adicionan 0.5, 1.0 ó 1.5 gramos de lignina Klason. Se mezcla perfectamente y se retira del calentamiento, vaciándose a una caja de petri, se deja enfriar y se solidifica a temperatura ambiente. Se obtienen así probetas de composite PLA-lignina de 12.5, 22.2 y 30.0% de lignina [19].

El análisis dinámico mecánico de las probetas se llevo a cabo en el equipo 2980 TA Instruments utilizando una mordaza del tipo tensión de película, en un rango de temperatura de 25 °C a 150 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, a 1 Hz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comparación de la lignina residual tras deslignificación alcalina sin y con autohidrólisis previa

El proceso de deslignificación alcalina llevado a cabo con o sin una autohidrólisis previa ha marcado una diferencia importante cuantitativa en el contenido en lignina en la fase líquida (licor residual). Tras el proceso de deslignificación alcalina convencional (D), el contenido en lignina Klason en la pasta ha sido de un 9.17% (0.03) y tras el proceso de deslignificación alcalina con autohidrólisis previa (A+D), de un 7.20% (0.20). En la materia prima, el contenido en lignina fue de un 23.76% (0.85). Ello implicaría

un contenido de lignina Klason un 11.9% mayor en la fase líquida residual del proceso A+D. El contenido en lignina soluble ha sido mayor en el caso del proceso D, 0.015% (0.002) que tras un proceso de autohidrólisis, (A+D) 0.0005 (0.00002), pero en ambos casos esta fracción apenas puede considerarse significativa para ser utilizada en alguna aplicación industrial. Podría indicarse esta circunstancia de una mejor deslignificación del proceso A+D como una primera ventaja del mismo respecto al proceso D en cuanto a la obtención de una lignina menos contaminada con restos de polisacáridos y más homogénea.

El poder calorífico superior a volumen constante en base seca de la lignina residual ha sido sustancialmente inferior al de la materia prima (20335 kJ/kg). Para el caso de la lignina obtenida mediante el proceso A+D y secado a 40°C y a pH 10 este valor fue de 14822 kJ/kg. Para el proceso D y secado a 40°C y a pH 10, el poder calorífico fue de 13273 kJ/kg. Pese a que el mayor poder calorífico de la materia prima indica el mayor valor energético de la fracción de polisacáridos que el de la fracción polifenólica, los resultados obtenidos del poder calorífico de la lignina residual tras un proceso de deslignificación alcalina con y sin autohidrólisis cabe interpretarlos como que la lignina posee un mayor poder calorífico que la fracción de hemicelulosas mayoritariamente extraídas en la fase líquida postautohidrólisis y que los productos derivados de la celulosa presentes en la fase líquida de la deslignificación, son productos degradados que han perdido buena parte de la energía contenida en el polímero celulósico original. Todo ello confiere a la fracción de lignina obtenida en el proceso A+D una segunda ventaja o valor añadido respecto a la obtenida en el proceso D, en cuanto a una mayor capacidad de obtención de energía si se destinase esta fracción a una combustión convencional. Estos valores del poder calorífico son inferiores a los de biocombustibles sólidos como los de maderas duras o blandas (entre 18200 y 20500 kJ/kg aproximadamente [20-21]), pero asimilables a los de algunos materiales residuales como la paja de cebada (15700 kJ/kg [18,22]) o incluso superiores al poder calorífico de algunos materiales, determinados en este trabajo, como residuos de árboles frutales (12884 kJ/kg), residuos de jardinería (13724 kJ/kg), residuos de fruta (13421 kJ/kg), residuos agrícolas (13421 kJ/kg) o lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas (11790 kJ/kg). En la figura 1 se muestra el análisis de degradación térmica de la lignina (análisis termogravimétrico -TGA-) obtenida por ambos procesos A+D y D y separada en las diferentes condiciones de pH indicadas en el apartado metodológico. Adicionalmente, se ha realizado un proceso de separación de la lignina a pH 6 a tras un proceso de deslignificación convencional (D) con una extracción de sustancias volátiles previa al análisis termogravimétrico. Puesto que la fracción de lignina que se está evaluando, tras ambos procesos, no puede considerarse pura, habrá que considerar el análisis bajo la óptica de la presencia de compuestos adicionales como derivados de hemicelulosas, resinas, ceras, grasas, clorofila, aceites, gomas, etc. Se observa una primera zona bien definida, entre 50 y 100 °C, con una bajada, porcentual en peso, regular, de entre un 3 y un 5%, que se corresponde con una pendiente positiva continua en la gráfica derivada y que correspondería a la pérdida de humedad del material. Entre 100 y 200 °C aparecen 2 grandes picos tanto para el proceso A+D como el D de la lignina obtenida mediante el proceso de evaporación a 40 °C y pH 10. La diferencia entre estas

dos curvas y las correspondientes a las de la lignina separada a pH 6 tanto para el proceso A+D como el D, indica una importante presencia del conjunto de impurezas o compuestos no polifenólicos indicados. El tratamiento con ácido a pH 6 proporciona pues una separación y purificación importante de la fracción de lignina obtenida por ambos procesos. Además la importante diferencia entre los picos obtenidos en esta región para ambos tipos de lignina (secada a 40 °C y pH 10) indica un importante efecto en cuanto a la pureza de la lignina obtenida mediante el proceso A+D respecto a al proceso D. La mayor área del pico en este caso, hay que achacarla a la presencia de compuestos presentes en la materia prima más lábiles a la temperatura y que han sido eliminados de manera relevante en la etapa de autohidrólisis. En una tercera zona entre 200 y 350 °C aproximadamente, se observa una diferenciación clara entre los procesos D y A+D, mucho más acusada que la diferenciación debida a los procesos de separación de la lignina utilizando o no el medio ácido para su separación. La mayor estabilidad de las curvas derivadas del peso para las ligninas separadas del proceso A+D es indicativa, de nuevo, de la mayor pureza de la fracción residual de lignina obtenida mediante este proceso. Entre 350 °C y 600 °C ocurre la descomposición térmica de la lignina. Las curvas derivadas del peso son similares para ambos procesos de deslignificación alcalina y separación de la lignina, pero se observan diferencias significativas en la evolución del peso remanente con el incremento de la temperatura. Los valores del contenido en compuestos residuales más bajos a 500 °C corresponden a la lignina obtenida mediante el proceso D y separadas a 40 °C y pH 10, y a pH 6. Un 58% y 65% del material respectivamente frente al 66% y 68% que se obtienen mediante ambos procesos de separación para lignina obtenida mediante el proceso A+D. Dichas diferencias deben achacarse a la presencia de compuestos adicionales a la lignina como corroboran los resultados de la experiencia de separación de la lignina a pH 6 del proceso D tras extracción de sustancias volátiles que presenta un porcentaje de residuos del 73% a 500 °C. El análisis termogravimétrico de las ligninas obtenidas es similar a otros descritos en la bibliografía para otros tipos de ligninas obtenidas de residuos agrícolas, con la salvedad de la lignina sin pH 10 que tiene un perfil en la curva distinto [23].

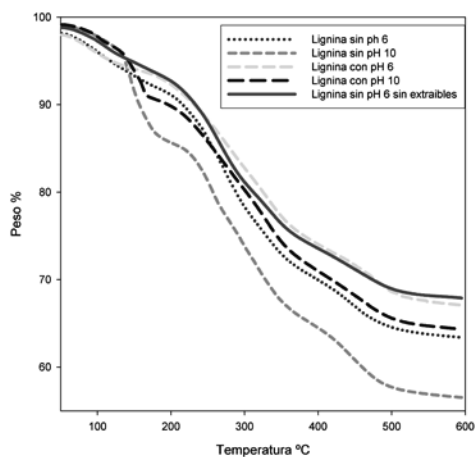


Fig. 1 Análisis termogravimétrico de la lignina obtenida por deslignificación alcalina con y sin autohidrólisis previa de *Paulownia fortunei x tomentosa x elongata*

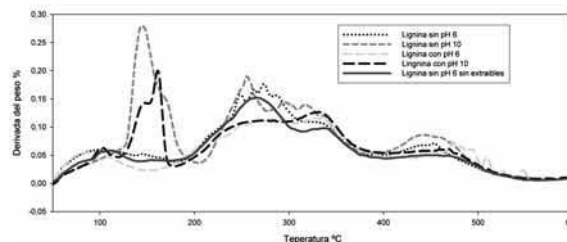


Fig. 2 Análisis termogravimétrico (derivada del peso) de la lignina obtenida por deslignificación alcalina con y sin autohidrólisis previa de *Paulownia fortunei x tormentosa x elongata*

Valoración de composites de ácido poliláctico adicionados de lignina obtenida tras etapas de autohidrólisis y deslignificación alcalina

En base a los resultados anteriores, se procedió a la adición de diferentes cantidades de lignina procedente de procesos A+D y separada por evaporación a 40°C, pH 10; como refuerzo de un polímero con matriz de ácido poliláctico. De igual forma a la indicada en el apartado metodológico se prepararon composites con un 12.5%, 22.2% y 30% de lignina. Los diferentes composites obtenidos, se han sometido a un análisis dinámico-mecánico que nos indica el comportamiento viscoelástico del material cuando es sometido a esfuerzos, la resistencia a la deformación del material cuando es aplicada una fuerza externa. Entre estas resistencias se considera, en primer lugar, el módulo elástico o de almacenamiento (E') que mide la capacidad que tiene el material para almacenar energía mecánica. En la figura 3 se ha representado el módulo de almacenamiento o módulo elástico para el composite obtenido con las mezclas indicadas y el plástico obtenido únicamente con ácido poliláctico.

Se observa que la adición de un 12.5% de lignina como reforzante en una matriz polimérica disminuye ligeramente el módulo elástico con respecto al ácido poliláctico puro, pero a medida que se incrementa la cantidad de lignina, también lo hace el módulo elástico y es mayor que el del ácido polimérico puro. A una temperatura de referencia de 50 °C, una mayor cantidad de lignina ha incrementado el módulo elástico, desde 280 MPa para el de ácido poliláctico puro o 170 MPa para el composite de ácido poliláctico con un 12.5 % de lignina, a 488 MPa con un 22.2% de lignina y a unos valores superiores a los 545 MPa obtenidos con un 30% de lignina.

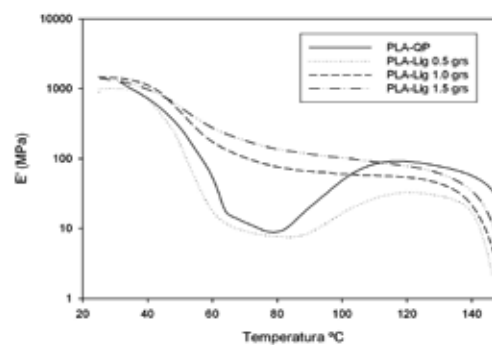


Figura 3. Módulo elástico de composites con diferentes cantidades de lignina.

La representación de la tangente delta (figura 4) de los mismos composites anteriores da idea del comportamiento viscoelástico del material. Un mayor valor es indicativo de una menor característica elástica, que en este caso presentan todas las formulaciones del composite con respecto al plástico de ácido poliláctico puro. Además, pueden observarse picos correspondientes a las temperaturas de transición vítrea de los materiales. En el caso del ácido poliláctico, a 68 °C correspondiente con su valor teórico y con ligeros desplazamientos a 58 °C y 65 °C para los composites con un 22.2% y un 30% de lignina respectivamente, lo que indica algunas interacciones del polímero con la lignina. En el caso del composite con un 12.5% de lignina, la presencia de pico adicionales expresa una menor estabilidad térmica en cuanto a no mantenimiento de las propiedades del material con la temperatura. Con cantidades de lignina del 22.2% y del 30% es más elevada la estabilidad térmica del material respecto al plástico de ácido poliláctico puro [19].

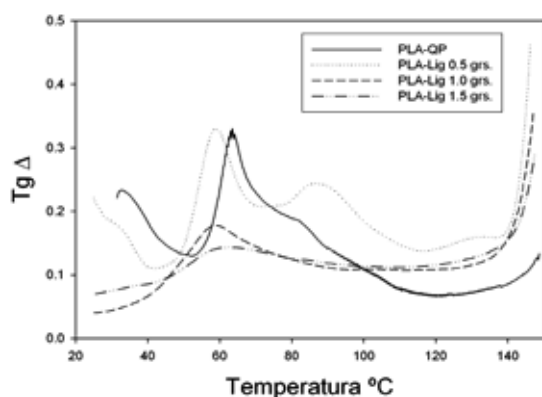


Figura 4.-Tangente delta de composites con diferentes cantidades de lignina

CONCLUSIONES

La utilización de un proceso de autohidrólisis previo a la deslignificación alcalina de un clon trihíbrido de *Paulownia fortunei* x *tormentosa* x *elongata* ha proporcionado una fase líquida residual (licor negro) con una mayor cantidad de lignina extraída (11.9% más que sin autohidrólisis previa) y un mayor poder calorífico (14822 kJ/kg) que si no se hubiese utilizado dicha etapa de autohidrólisis. El análisis termogravimétrico muestra una importante influencia del proceso de autohidrólisis previo en la consecución de unas fracciones residuales del proceso de deslignificación mucho más puras en lignina, desprovistas de productos de degradación de los polisacáridos y de otros constituyentes de la materia prima.

El análisis dinámico mecánico de composites con cantidades de lignina entre el 12.5% y el 30% muestra un aumento del módulo elástico o de almacenamiento (E') y de la estabilidad térmica del material que llegan a ser asimilables a las propiedades de resistencia mecánica del plástico puro de ácido poliláctico, con un 30% en peso de lignina en la formulación del composite.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de la CICYT-FEDER (Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología del Gobierno Español - Fondo Europeo de Desarrollo Regional), el proyecto número AGL2009-13113 y al Ministerio de España de Educación y Ciencia para la financiación adicional de los programas Ramón y Cajal, Juan de la Cierva y Formación del Profesorado Universitario.

BIBLIOGRAFÍA

1. Anvar, U., Buranov, G., Mazza, Lignin in straw of herbaceous crops, *Industrial Crops and Products* 28 237-259 (2008).
2. Fengel, D., Wegener, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. De Gruyter, Berlin. (1984).
3. Glasser, W.G., Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies. *Forest products Journal*. 31 (3), 24-29. (1981).
4. Lora, J.H., Glasser, W.G. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *J. Polym. Environ.*, 10, 39-48 (2002).
5. Jiménez, L., Angulo, V., De la Torre, M.J., Ramos, E., Caparrós, S. y Pérez, A., Simulation of the Hydrothermal Treatment Applied to the Wine Shoots, Like Previous Stage in the Cellulose Paste Production, *Afinidad*, 63 (524), 277-285 (2006).
6. Nour-Eddine El Mansouri, Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas. PhD Thesis. Universidad Rovira y Virgili, Tarragona (Spain). (2006).
7. Kucuk, M.M., Demirbas, A., Biomass conversion processes. *Energy Convers. Mgmt.*, 38, 151-165 (1997).
8. Jiménez, L.; Pérez, A.; Moral, A.; Serrano, L.; V. Angulo, Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Residues from Pulping Processes as a Method of Obtaining Sugar for the Production of Ethanol, *Afinidad*, 64 (531), 574-580 (2007).
9. Tortosa, J.F., Rubio, M., Soler, A., Autohidrólisis de tallo de maíz en suspensión acuosa. *Afinidad*, 52, 305-311 (1995).
10. Lora, J.H. y Wayman, M., Delignification of hardwood by autohydrolysis-extraction. *TAPPI J.*, 61, 47-50 (1978).
11. Minerva A.M., Zamudio, Antonio Pérez, Francisco López, Juan C. García, Manuel J. Feria, Ascensión Alfaro, Neural fuzzy model applied to autohydrolysis of *Paulownia* trihybrid, *Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(2), 292-297 (2011).
12. Kacik, F., Šindler, J. y Kaciková, Chemical characteristics of lignin isolated from black locust wood after its hydrothermal treatment. *Cellul. Chem. Technol.*, 32, 261-267 (1998).
13. Heitz, M., Wu, G., Lapointe, J. y Rubio, M., Hydrolytic depolymerization of a steam explosion lignin. *J. Wood Chem. Technol.*, 15, 515-528 (1995a).
14. Dekker, R.F.H., Wallis, A.F.A., Autohydrolysis-Explosion as pretreatment for the enzymic saccharification of sunflower seed hulls. *Biotechnol. Lett.*, 5, 311-316 (1983).
15. García, J.C., Zamudio, M.A.M., Pérez, A., De Alva, H.E., López, F. *Paulownia* as a raw material for the production of pulp by soda-antraquinone cooking with or without previous autohydrolysis, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 86(4), 608-615 (2011).

-
16. Vázquez, G., González, J., Freire, S., Antorrena, G., Effect of chemical modification of lignin on the glue-bond performance of lignin-phenolic resins. *Boire-source Technology*. 60,191-198. (1997).
 17. Gilarranz, M.A., Rodríguez, F., Revenga, J.A., Oliet, M., Acid preparation and purification of wheat straw lignin. *Separation and Science Technology*. 3(9), 1359-1377 (1998).
 18. Feria, M.J.; López, F.; García, J.C.; Zamudio, M.A.M.; Pérez, A., Energy and products by hydrolysis from forestry and industrial crops, *Afinidad* 66, (544), 458-464 (2009).
 19. Nina Graupner. Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly (lactic acid) (PLA) composites. *Journal of Materials Science* 43, 5222–5229 (2008).
 20. Demirbas, A., Calculation of higher values of biomass fuels, *Fuel*, 76, 431–434 (1997).
 21. Telmo, C., Lousada, J., Moreira, N., Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood, *Biores Technol*, 101 (11), 3808-3815 (2010).
 22. Satyanarayan, N., Vaibhav, V. Goud, P.K.R., Kathlene, J., Ajay, K., Dalai Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel, *Renewable Energy*, 35, 1624-1631 (2010).
 23. Himadri Roy Ghatak, P.P. Kundu, Satish Kumar, Thermochemical comparison of lignin separated by electrolysis and acid precipitation from soda black liquor of agricultural residues, *Thermochimica Acta* 502 85–89 (2010).

Copolimerización injertada de almidón con poli(acrilonitrilo) y acetato de vinilo mediante radicales libres en solución: síntesis y caracterización

José Alonso Dena-Aguilar¹, Juan Jáuregui-Rincón¹, Adrián Bonilla-Petriciolet^{*2},
Iliana Ernestina Medina-Ramírez³, Jorge Romero-García⁴

¹Universidad Autónoma de Aguascalientes, Departamento de Ingeniería Bioquímica, Av. Universidad 940, CP 20131, Aguascalientes, Aguascalientes, México. ²Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Departamento de Ingeniería Química, Av. López Mateos 1801, CP 20256, Aguascalientes, Aguascalientes, México.

³Universidad Autónoma de Aguascalientes, Departamento de Química, Av. Universidad 940, CP 20131, Aguascalientes, Aguascalientes, México. ⁴Centro de Investigación en Química Aplicada, Departamento de Materiales Avanzados, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, CP 25250, Saltillo, Coahuila, México.

Graft copolymerization of poly(acrylonitrile) and vinyl acetate on starch via free radical in solution: synthesis and characterization

Copolimerització empeltada de midó amb poli(acrilonitril) i acetat de vinil mitjançant radicals lliures en solució: síntesi i caracterització

Recibido: 24 de diciembre de 2011, revisado: 25 de julio de 2011; aceptado: 27 de julio de 2011

RESUMEN

En este estudio, copolímeros injertados de almidón (ALM) con acrilonitrilo (AN) y acetato de vinilo (AV) (PAN-co-ALM) fueron preparados mediante métodos de copolimerización injertada en solución bajo una atmósfera oxidante normal (en presencia de aire). Las reacciones de injercción fueron iniciadas por procesos de radicales libres, empleando persulfato de amonio (PA) y bisulfato de sodio (BS) como iniciadores. Se determinó que el rendimiento de injercción (%G) es dependiente de las concentraciones de almidón y de los iniciadores considerados. Las muestras de copolímeros de PAN-co-ALM fueron caracterizadas por gravimetría, técnicas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Los resultados obtenidos sugieren que grupos hidroxilos de la estructura del almidón son injertados en una matriz polimérica de poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo) formando copolímeros injertados de PAN-co-ALM.

Palabras clave: Polimerización injertada, Poli(acrilonitrilo), Almidón.

SUMMARY

We report the synthesis of grafted copolymers of acrylonitrile (AN) and vinyl acetate (AV) on starch (St) (PAN-g-St) using graft copolymerization methods in solution under air presence. The grafting reactions were initiated by

free radical methods using ammonium persulfate (APS) and sodium bisulfate (SB) as an initiators. We have found that the grafting yield was dependent on both the starch and initiators concentrations of starch. PAN-g-St copolymers were characterized by gravimetric estimation, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, energy-dispersive X-ray spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance analysis. Our results suggest that the PAN-g-St copolymers were formed with hydroxyl groups of the structure of starch grafted on polymeric matrix of poly(acrylonitrile-graft-vinyl acetate).

Keywords: Graft polymerization, Poly(acrylonitrile), Starch

RESUM

En aquest estudi, es van preparar copolímers empeltats de midó (ALM) amb acrilonitril (AN) i acetat de vinil (AV) (PA-co-ALM) mitjançant mètodes de copolimerització empeltada en solució sota una atmosfera oxidant normal (en presència d'aire). Les reaccions d'empeltament van ser iniciades per processos de radicals lliures, emprant persulfat d'amoni (PA) i bisulfat de sodi (BS) com a iniciadors. Es va determinar que el rendiment d'empeltament (% G) depèn de les concentracions de midó i dels iniciadors considerats. Les mostres de copolímers de PA-co-ALM van ser caracteritzades per gravimetria, tècniques d'espectroscòpia infraroja amb transformada de Fourier (FTIR), microscòpia electrònica d'escombratge (SEM), mi-

*Autor para la correspondencia: petriciolet@hotmail.com;
Tel: (52) 4499105002 ext. 127

croscòpia electrònica de transmissió (TEM), anàlisi termo-gravimètrica (TGA), calorimetria diferencial d'escorbatge (DSC), espectroscòpia d'energia dispersiva de raigs-X (EDS) i espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN). Els resultats obtinguts suggereixen que grups hidroxils de l'estructura del midó són empeltats en una matriu polimèrica de poli(acrilonitril-co-acetat de vinil) formant copolímers empeltats de PA-co-ALM.

Paraules clau: Polimerització empeltada, Poliacrilonitril, Midó.

INTRODUCCIÓ

Durante los últimos años ha crecido el interés sobre el desarrollo de mezclas de polímeros con matrices de poli(acrilonitrilo) (PAN) o de almidón (ALM) por sus diversas aplicaciones como agentes estabilizantes de nanocompuestos, agentes para el tratamiento de aguas residuales, fabricación de membranas y fibras, desarrollo de polímeros biodegradables u obtención de biocompuestos.¹⁻¹¹ Generalmente, la mezcla de polímeros con PAN o con ALM se lleva a cabo mediante procesos de polimerización injertada vía radicales libres. Estos procesos benefician la formación de cadenas poliméricas con injercción de otros compuestos o polímeros y, a su vez, permiten la modificación química de componentes de alto peso molecular tales como el almidón.¹²⁻¹⁶ Los procesos de polimerización injertada se caracterizan por la presencia en un sólido de sitios reactivos superficiales sobre el cual pueden crecer las cadenas poliméricas.¹⁷⁻²⁰ Los mecanismos de copolimerización injertada vía radicales libres se fundamentan en el empleo de iniciadores que propician una actividad radical para el consumo de unidades de monómeros y generar cadenas poliméricas.^{17,18} A la fecha iniciadores como persulfato de potasio, azobisisobutironitrilo, selenosulfato de sodio, nitrato de amonio cérico, 2-bromopropionitrilo y peróxidos orgánicos, entre otros, se han empleado para copolimerizaciones de PAN ó ALM con otros compuestos poliméricos en ambientes inertes.^{2,6,12-15,21-29} En el presente estudio se desarrolló un sistema de copolimerización injertada por radicales libres en solución para obtener copolímeros injertados de PAN-co-ALM. La investigación se enfocó al estudio del rendimiento de injercción bajo una atmosfera oxidante normal (en presencia aire) del ALM sobre una matriz polimérica de poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo) empleando persulfato de amonio (PA) y bisulfito de sodio (BS) como iniciadores. Los copolímeros de PAN-co-ALM resultantes fueron caracterizados en términos de su morfología, composición, comportamiento térmico y estructura.

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos

Para este estudio se usaron reactivos de alta pureza: monómeros de acrilonitrilo (AN) y acetato de vinilo (AV) e iniciadores de persulfato de amonio (PA) y bisulfito de sodio (BS) que fueron obtenidos de Sigma-Aldrich Inc. (USA). Almidón soluble (grado químico y peso molecular promedio 50,000) fue adquirido de Merck Chemical Co. (Alemania). Se utilizó agua destilada como medio de solución.

2.2 Síntesis de copolímeros injertados de PAN-co-ALM por radicales libres

Las condiciones de operación estudiadas fueron las siguientes: (a) rangos de concentración de ALM, 1.23–2.25 x 10⁻⁴ mol/L, (b) rangos de concentración de AN: 1.74–1.82 mol/L, (c) concentración de AV: 1.04 x 10⁻¹ mol/L, (d) relación en porcentaje en peso (*p/p*) de concentración de AN/ALM/AV: 86.5/5.5/8.0, 85.0/7.0/8.0, 83.5/8.5/8.0 y 82.0/10.0/8.0, (e) relación en porcentaje en peso de reactivos/solvente: 1/8, (f) relación entre iniciadores BS/PA: 1/0.13, (g) rangos de concentración de PA: 0.19–0.88 x 10⁻² mol/L, (h) rangos de concentración de BS: 3.22–14.5 x 10⁻² mol/L, (i) velocidad de agitación: 115 rpm, (j) temperatura de reacción: 60 ±3 °C, (k) tiempo de reacción: 420 minutos y (l) pH de reacción: 3.0. Las síntesis de los copolímeros se realizaron en un matraz de 250 mL de 3 bocas (reactor) equipado con un agitador y un sistema de control de temperatura. Para la serie de experimentos, las concentraciones (mol/L) de ALM y de AN fueron variando, mientras que la concentración de AV (mol/L) se mantuvo constante. Las concentraciones de los iniciadores (mol/L) se determinaron en base a la cantidad total de los monómeros reactantes (ALM, AN y AV) mediante una relación reactantes-iniciadores de 0.045 y 0.006 para BS y PA respectivamente. La cantidad de solución y la concentración de ALM especificada se agregaron al reactor y se precalentó para propiciar el efecto de gelatinización del ALM, donde la estructura de dobles hélices se fragmenta casi por completo.³⁰ Posteriormente, se adicionaron las concentraciones de AV y AN determinadas previamente. El pH de la reacción se ajustó a 3.0 unidades empleando H₂SO₄ 1M. Previamente hidrolizados y en lapsos de tiempos diferentes, se adicionaron el PA y BS. La mezcla fue agitada a 115 rpm a 60 ±3 °C durante el periodo de reacción determinado (420 minutos). Después del periodo de reacción específico, el pH de la solución polimérica se ajustó a 7.0 unidades con una solución al 5 % (*p/p*) de NaHCO₃ para detener la polimerización. Entonces el producto bruto de la reacción fue precipitado con 2 volúmenes de etanol, filtrado y lavado con agua destilada varias veces, hasta llegar a la neutralidad del agua de lavado, para remover trazas de impurezas (material soluble no modificado). Finalmente el residuo fue secado a 50 °C hasta peso constante y pulverizado para obtener un polvo fino (> malla 60). Adicionalmente, como marco de comparación, se sintetizó un homopolímero de PAN bajo las siguientes condiciones de operación: (i) concentración de AN: 1.70 mol/L, (ii) concentración de AV: 1.16 x 10⁻¹ mol/L, (iii) relación en porcentaje en peso (*p/p*) de concentración de AN/AV: 90/10, (iv) relación en porcentaje en peso de reactivos/solvente: 1/10, (v) relación entre iniciadores BS/PA: 1/0.13, (vi) concentración de PA: 0.26 x 10⁻² mol/L, (vii) concentración de BS: 4.32 x 10⁻² mol/L, (viii) velocidad de agitación: 115 rpm, (ix) temperatura de reacción: 50 ±3 °C, (x) tiempo de reacción: 120 minutos y (xi) pH de reacción: 3.0, respectivamente.

2.3 Pruebas de solubilidad y extracción de homopolímeros

El producto bruto seco fue purificado en base a sus características de solubilidad empleando alternadamente N,N-dimetilformamida al 99.0% y agua destilada en ebullición. El producto bruto resultante de la síntesis se conforma inicialmente de homopolímeros de PAN, almidón no modificado y los mismos copolímeros. Los homopolímeros de PAN se separaron mediante un proceso de extracción

Soxhlet por 12 horas empleando *N,N*-dimetilformamida (DMF) por ser un solvente típico de PAN.^{13,31-33} Los productos puros resultantes del proceso de extracción en DMF fueron secados a 50 °C hasta peso constante para eliminar trazas del solvente presentes en el material. Posteriormente, el residuo fue lavado con agua destilada en ebullición durante 60 minutos para remover el almidón no modificado que aun pudiera existir en las muestras. Al final, los residuos fueron nuevamente secados a 50 °C hasta peso constante. El residuo sólido insoluble resultante de las pruebas de solubilidad, principalmente de la extracción empleando DMF, fue considerado como el producto de injercción.^{34,35}

2.4 Cuantificación de los copolímeros injertados de PAN-co-ALM

En este trabajo el rendimiento de injercción (%G) fue considerado como la relación entre los pesos (g) del almidón injertado (copolímero) y el almidón originalmente empleado. El %G indica el porcentaje de copolímeros que pueden ser obtenidos bajo las condiciones de operación contempladas. El %G fue calculado mediante la siguiente relación comúnmente reportada en la literatura:^{15,26,28,31}

$$\%G = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100 \quad (1)$$

donde W_1 es el peso (g) del copolímero injertado después de la extracción, W_2 es el peso inicial del almidón empleado antes de la injercción.

2.5 Caracterización

Los espectros infrarrojos (FTIR) de muestras de PAN-co-ALM fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Nicolet Magna-IR 550 con un accesorio ATR (reflectancia total atenuada) acoplado que permite hacer el análisis directamente de las muestras sin ningún tratamiento previo. Los espectros infrarrojos fueron obtenidos en un rango de 4000-600 cm^{-1} con una resolución de 0.1 cm^{-1} . Por otra parte, un conjunto de imágenes de la morfología superficial de los copolímeros fueron tomadas usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JSM-5900LV JEOL con resolución de 5.0 mm, magnificación de 1000x y 6000x y operado con una aceleración de voltaje de 20 kV. Las muestras fueron cubiertas con oro mediante un recubrimiento por evaporación generado por un nebulizador DENTON VACUUM DESK II operado a 40mA por 260s. Adicionalmente se obtuvieron micrografías empleando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) TITAN operado a 300 kV a alto vacío a 3800x. La composición química elemental se determinó utilizando un espectrofotómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) EDAX GENESIS acoplado al TEM y operado 300 kV a alto vacío. Para los análisis en TEM y EDS las muestras inicialmente se suspendieron en agua destilada y posteriormente se colocaron en rejillas de 300 mallas Lacey Carbón de cobre sin tratamiento previo. El comportamiento térmico, es decir los análisis de TGA y DSC de los copolímeros fue determinado en un analizador termogravimétrico TGA Q500 TA INSTRUMENTS y en un calorímetro diferencial de barrido DSC 2920 TA INSTRUMENTS. El análisis TGA se realizó en un rango de 30 a 600 °C en ambiente de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El estudio de DSC se llevó a cabo en una rampa de calentamiento de 10 °C/min, atmósfera de nitrógeno y flujo de 50 ml/min, rango de calentamiento de -50 a 250 °C. La estructura química de las muestras se determinó con un

espectrofotómetro ECLIPSE 300 FT NMR con frecuencia de resonancias de 300 MHz. Las muestras para la caracterización en RMN fueron preparadas por disolución de las muestras en dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO}-d_6$) a una concentración de 20 mg/mL.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Efecto de la concentración de almidón y concentración de iniciadores sobre el rendimiento de injercción (%G) - caracterización por gravimetría

En la Figura 1 se presenta el comportamiento del rendimiento de injercción con respecto a la concentración de almidón (Figura 1a) y concentración del iniciador de BS (NaHSO_3) (Figura 1b). Estos resultados indican que el %G disminuye conforme se va incrementando la concentración de ALM. La disminución en las velocidades de injercción podría principalmente asociarse a la competencia existente entre la homopolimerización y la copolimerización donde la formación de cadenas de homopolímeros de PAN prevalece.³⁶ Lo anterior sugiere que los copolímeros poseen una matriz polimérica de PAN y en donde pocos sitios activos de injercción, es decir, radicales primarios (M_n), son formados y en los cuales moléculas de ALM se podrían agregar. Este resultado es consistente con otros resultados (no presentados en este trabajo) de copolímeros de PAN-co-ALM sintetizados bajo las mismas condiciones de operación y con concentraciones de ALM superiores a 2.7×10^{-4} mol/L donde en todos los casos se obtuvieron valores bajos o nulos de %G. Este resultado indica que el sistema de polimerización planteado en este estudio no es adecuado para concentraciones de ALM superiores a 2.25×10^{-4} mol/L debido a que solo mezclas físicas de ALM con homopolímeros de PAN fueron obtenidas. Por otra parte, en la Figura 1b se muestra que el %G disminuye con el incremento de la concentración de NaHSO_3 . Se sugiere que al incrementar las concentraciones de los iniciadores se propicia un aumento en el número de radicales M_n generados.³⁷ Sin embargo, el aumento de la actividad radical no solo beneficia la polimerización injertada sino también los mecanismos de homopolimerización.³⁶ Este resultado indica que el incremento en la concentración de los iniciadores disminuye el %G³⁵ y beneficia en mayor medida la homopolimerización del AN. Es conveniente indicar que concentraciones altas de iniciadores conducen a cadenas poliméricas cortas (es decir, bajo grado de polimerización),²⁸ por tanto se esperaría que un aumento en la concentración del NaHSO_3 pueda resultar en una disminución del %G con el incremento de formación de cadenas cortas de PAN. El efecto de la concentración del PA ($[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$) sobre el %G presenta el mismo comportamiento observado con el NaHSO_3 , ver Figura 1b.

3.2 Caracterización de los copolímeros injertados de PAN-co-ALM

Los espectros de FTIR del almidón puro, del homopolímero de PAN y de un copolímero de PAN-co-ALM sintetizado con una concentración de ALM de 1.23×10^{-4} mol/L se muestran en la Figura 2. En el espectro del almidón puro se presenta una banda ancha de absorción entre 3600 y 3200 cm^{-1} atribuible a estiramientos de grupos O-H característicos de los radicales hidroxilos presentes en la estructura del almidón.^{12,15,26,38} En comparación con el espectro del almidón puro, las mayores diferencias que

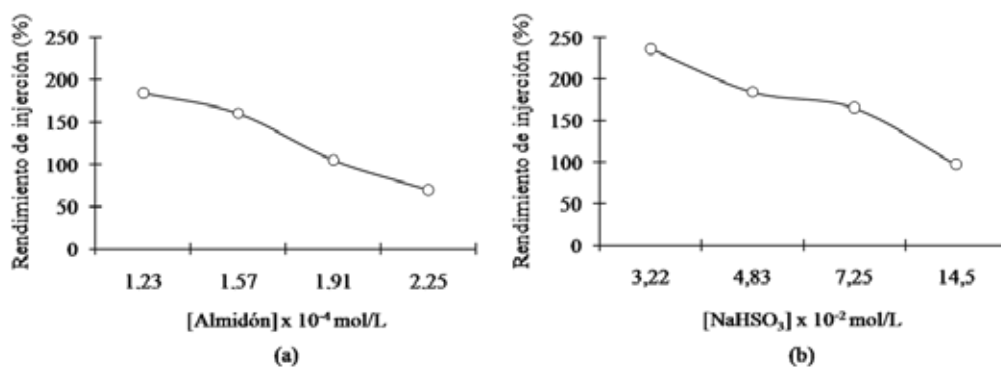


Figura 1. (a) Efecto de la concentración de almidón sobre el rendimiento de injercción (%G). Condiciones de polimerización: [BS]: 4.83×10^{-2} mol/L; [PA]: 0.29×10^{-2} mol/L; tiempo de reacción: 420 min. (b) Efecto de la concentración de iniciador de bisulfito de sodio (NaHSO_3) sobre el rendimiento de injercción (%G). Condiciones de polimerización: [AN]: 1.82 mol/L; [ALM]: 1.23×10^{-4} mol/L; relación de iniciadores $\text{NaHSO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: 1/0.13 (p/p); tiempo de reacción: 420 min.

se observan son: (1) en el espectro del PAN y del PAN-co-ALM se muestran picos a 2245 y 1735 cm^{-1} que corresponden a estiramientos de grupos nitrilos $\text{C}=\text{N}$ del acrilonitrilo y grupos carbonilos $\text{C}=\text{O}$ del acetato de vinilo, respectivamente,^{9,33,38-40} (2) en el espectro del PAN-co-ALM se presenta también una banda entre 3600 y 3200 cm^{-1} y un pico adicional medio a 1365 cm^{-1} que pueden atribuirse a un estiramiento y flexión, respectivamente, de grupos $\text{O}-\text{H}$ presentes en el almidón.^{12,15,26,38} En síntesis, el análisis por espectroscopia infrarroja, los picos y bandas presentes en los espectros de los copolímeros proveen evidencia de la injercción de ALM con AN y AV.

En la Figura 3 se presentan las morfologías superficiales del almidón puro, homopolímero de PAN y del copolímero de PAN-co-ALM sintetizado con una concentración de 1.23×10^{-4} mol/L de ALM. Específicamente, en la Figura 3a se presenta la estructura típica individual de una partícula de almidón puro a través de SEM y la cual tiene una forma granular esférica u oval claramente definida. Por el contrario, las imágenes SEM del PAN muestran que su morfología superficial corresponde a aglomerados de partículas amorfas, ver Figura 3b. Por otro lado, la Figura 3c presenta la morfología de los PAN-co-ALM en forma de “hojuelas” donde se puede apreciar que la interacción del ALM con el AN y AV cambia totalmente las morfologías de los productos puros. Estos resultados indican que el mecanismo de injercción deforma la partícula del almidón así como los aglomerados del PAN y se genera una estructura final tipo “hojuela”.

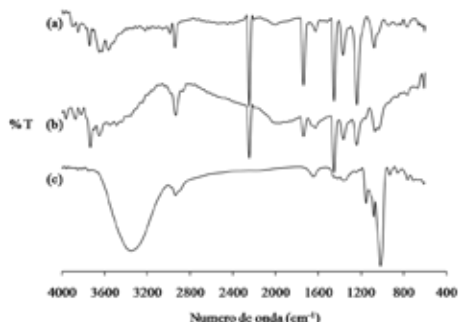


Figura 2. Espectros FTIR de (a) homopolímero de PAN, (b) copolímero de PAN-co-ALM sintetizado con una concentración de 1.23×10^{-4} mol/L de almidón. Con fines comparativos se incluye el espectro correspondiente al (c) almidón puro.

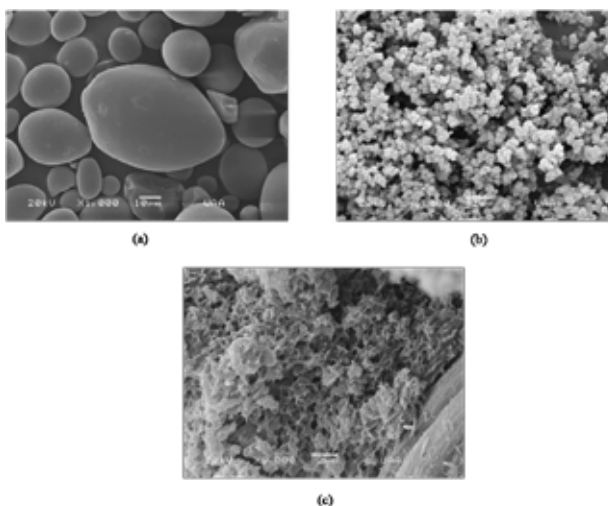


Figura 3. Imágenes SEM de (a) almidón a una magnificación de $\times 1000$, (b) homopolímero de PAN a una magnificación de $\times 6000$ y (c) copolímero de PAN-co-ALM sintetizado con una concentración de 1.23×10^{-4} mol/L de almidón a una magnificación de $\times 6000$.

En la Figura 4 se presentan las micrografías TEM del almidón puro (Figura 4a), del PAN (Figura 4b) y PAN-co-ALM (Figura 4c) sintetizado con una concentración de 1.23×10^{-4} mol/L de ALM. EL análisis TEM es consistente con los resultados obtenidos por SEM. Es decir, se observa nuevamente la estructura tipo “hojuela” del copolímero, la cual sugiere que el mecanismo de injercción planteado modifica las morfologías de los compuestos puros integrándolos en un injerto con propiedades físicas diferentes a sus precursores. Para la realización del análisis TEM las muestras fueron suspendidas en agua destilada y posteriormente depositadas en rejillas de cobre para su análisis. Conforme lo anterior, el almidón presentado en la Figura 4a se observa parcialmente hidrolizado.

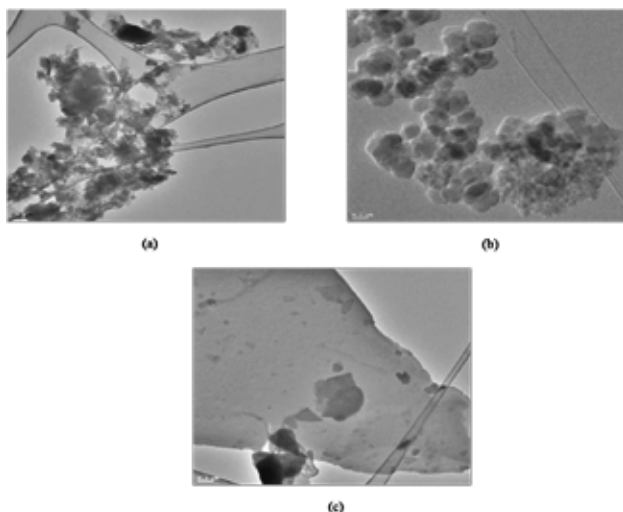


Figura 4. Micrografías TEM a una magnificación de $\times 3800$ de (a) almidón, (b) homopolímero de PAN y (c) copolímero de PAN-co-ALM sintetizado con una concentración de 1.23×10^{-4} mol/L de almidón.

Los microanálisis de elementos mayoritarios de muestras de ALM, PAN y de un copolímero de PAN-co-ALM sintetizado con una concentración de 1.23×10^{-4} mol/L de almidón fueron realizados y la composición química elemental promedio resultante de cada muestra se presenta en la Tabla 1. Los resultados muestran que en mayor proporción se tiene la presencia invariable de carbono (C), nitrógeno (N) y oxígeno (O). El ALM muestra mayoritariamente la presencia de C y O atribuibles a grupos O-H y C-O presentes en la estructura del ALM. En el caso del PAN, la presencia de C y N son atribuibles a la matriz polimérica del homopolímero compuesta fundamentalmente de grupos C≡N y C-C. La presencia del O en el PAN es atribuible a los grupos C=O correspondientes a la existencia de acetato de vinilo en el homopolímero. En el caso del PAN-co-ALM, también se tiene la presencia de los tres elementos y en particular, el contenido de O (6.98%) es mayor en comparación con el PAN. Este aumento del porcentaje de O presente en el copolímero es atribuible a la existencia de grupos hidroxilo característicos del ALM. Este resultado puede ser considerado como evidencia de injercción del ALM con AN y AV.

Tabla 1. Análisis EDS promedio de la composición química elemental de ALM, PAN y PAN-co-ALM.

Muestra	Elemento (contenido en porcentaje en peso, %)		
	C	N	O
ALM	75.28	0.0	16.38
PAN	89.82	9.08	1.10
PAN-co-ALM	85.25	7.76	6.98

Las Figuras 5 y 6 muestran la conducta termogravimétrica (TGA) y los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de muestras de almidón, homopolímero de PAN y de un copolímero de PAN-co-ALM sintetizado con una concentración de 1.23×10^{-4} mol/L de almidón. En el caso del análisis TGA, se puede observar que la diferencia más significativa corresponde al ligero incremento (aproximadamente de 12 °C) de la resistencia

térmica en el copolímero. Por otra parte, los datos TGA muestran que el almidón y el PAN-co-ALM, por debajo de 100 °C, presentan una pérdida de peso de alrededor del 10% y <5%, respectivamente. Esta pérdida de peso puede atribuirse a la presencia de humedad en la muestra. La pérdida de peso primaria en las muestras de PAN y de PAN-co-ALM inicia alrededor de los 290 °C mientras que en el almidón se presenta por arriba de los 300 °C. Posteriormente, en todas las muestras se observa una pérdida completa de peso esencial arriba de los 600 °C. La pérdida de peso primaria del ALM (alrededor del 75%) se presentó de forma súbita mientras que en el PAN se observa una conducta más estable con un 56% de pérdida de peso. También, en el PAN-co-ALM se observa una degradación térmica más estable con aproximadamente un 50% de pérdida de peso. La diferencia de porcentaje de pérdida de peso entre el PAN y PAN-co-ALM, la cual es cercana al 6%, se atribuye a la presencia de grupos hidroxilo del almidón injertados en el copolímero que ligeramente le otorgan una mejor resistencia térmica. Las curvas DSC muestran las transiciones térmicas que ocurrieron en muestras de PAN-co-ALM, PAN y ALM bajo el efecto de la temperatura en un ambiente inerte. En todas las muestras se observó una conducta endotérmica con rangos de temperatura de 40–150 °C para el PAN-co-ALM (pico máximo a 54.36 °C) y el PAN (pico máximo a 105.73 °C). En el caso del ALM el rango de temperatura fue de 50–170 °C (pico máximo a 115.26 °C). Las transiciones térmicas se asociaron a la pérdida de peso de humedad en las muestras y corresponden a la temperatura de transición vítrea (T_g) de los respectivos polímeros. El valor del T_g del copolímero fue mas bajo que los correspondientes a los componentes puros indicando (1) que el copolímero es mas hidrofílico que el PAN debido a la integración de grupos O-H del almidón en la estructura final del copolímero y que interactúan con moléculas de agua y (2) que las cadenas injertadas del ALM en el copolímero podrían actuar como un plastificador interno del material y por lo tanto propiciar tener un valor de T_g bajo.^{41,42} En conclusión, la incorporación de ALM al copolímero le infiere otras características de cristalinidad a las muestras.

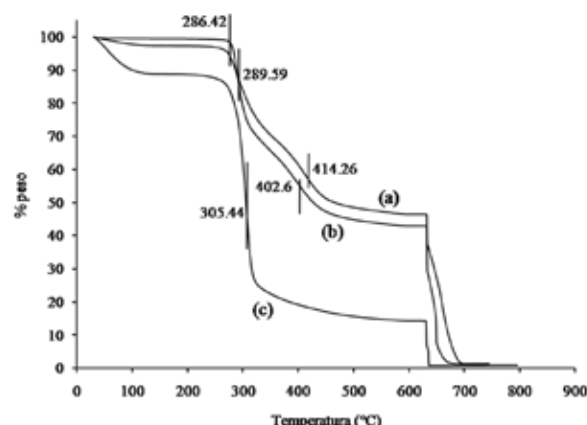


Figura 5. Curvas TGA de muestras de (a) copolímero de PAN-co-ALM sintetizado con una concentración de 1.23×10^{-4} mol/L de almidón, (b) homopolímero de PAN y (c) almidón.

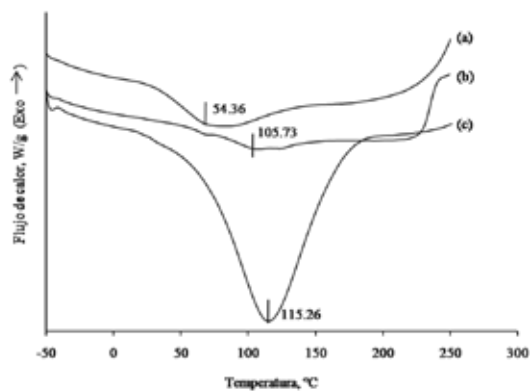


Figura 6. Curvas DSC de muestras de (a) copolímero de PAN-co-ALM sintetizado con una concentración de 1.23×10^{-4} mol/L de almidón, (b) homopolímero de PAN y (c) almidón.

La espectroscopia de resonancia magnética de protones (^1H RMN) fue utilizada para determinar la composición del homopolímero de PAN y del copolímero de PAN-co-ALM sintetizado con una concentración de 1.23×10^{-4} mol/L de almidón. En la Figura 7 se presenta el espectro ^1H RMN del PAN con el siguiente resultado: ^1H RMN en $\text{DMSO}-d_6$ (δ en ppm): 3.4 [HOD], 3.12 [$\text{CH}_n\text{-CN}$], 2.5 [DMSO] y 2.0 [$\text{CH}_n\text{-C}$].⁴³⁻⁴⁵ Este análisis permite determinar que la muestra del homopolímero de PAN sintetizado bajo las condiciones especificadas si corresponde a poliacrilonitrilo al observarse la presencia de grupos CN y grupos C- CH_n correspondientes a la matriz polimérica de PAN.

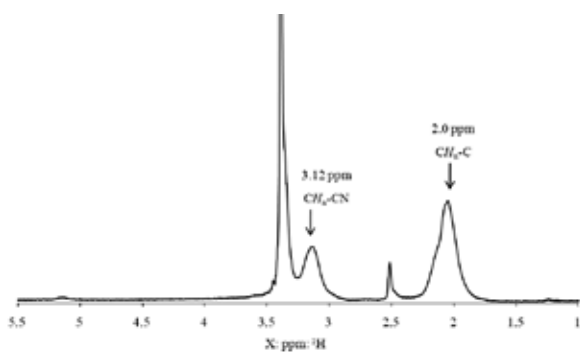


Figura 7. Espectro ^1H RMN del homopolímero de PAN.

En la Figura 8 se muestra el espectro ^1H RMN del PAN-co-ALM donde se puede apreciar que, adicionalmente a los picos característicos del PAN presentados en la Figura 7, se identifican los siguientes resultados: ^1H RMN en $\text{DMSO}-d_6$ (δ en ppm): 4.4-5.7 [C-OH] y 4.1 [RCOO-CH].^{43,46,47} El pico del grupo carbonilo presente se atribuye a la presencia de acetato de vinilo en la matriz polimérica de PAN del copolímero resultante. La amplitud realizada de la región de 4.4-5.7 permite exhibir las intensidades de los signos α -(1,4) y α -(1,6) característicos de los grupos hidroxilo del ALM. Si bien la intensidad es relativamente baja, ésta es congruente con las demás técnicas de caracterización al evidenciar el injerto de ALM al copolímero final. 4.6, 5.1, 5.4, 5.5

3.3 Esquema de la reacción de injercción del ALM con AN y AV (PAN-co-ALM) empleando PA y BS como iniciadores

Finalmente en la Figura 9 se presenta un esquema propuesta de las reacciones químicas de injercción que ocurren durante la síntesis de los copolímeros de PAN-co-ALM empleando PA y BS como iniciadores. Conforme diversos autores^{15, 24, 47-51} y los resultados de caracterización presentados en este trabajo se sugiere que el ALM se injerta en la matriz polimérica del copolímero a través del carbón C6 del almidón, es decir, la matriz del PAN esta unida al enlace 1,6- α -D-glicosídico de la estructura interna de la unidad amilopeptina del ALM. Dentro de este panorama, el AV se considera que también interactúa con la cadena principal del copolímero mediante enlaces con los grupos C-H de la matriz polimérica del PAN.^{1, 39} Esta propuesta indica (1) la presencia de grupos nitrilo (CN), sugiriendo una matriz polimérica de poliacrilonitrilo, (2) presencia del grupo carbonilo C=O que sugiere que el acetato de vinilo se integra dentro del cuerpo sólido del copolímero y (3) presencia de grupos O-H, atribuibles a grupos hidroxilos del almidón, sugiriendo que estos grupos funcionales se incorporan en la estructura del copolímero.

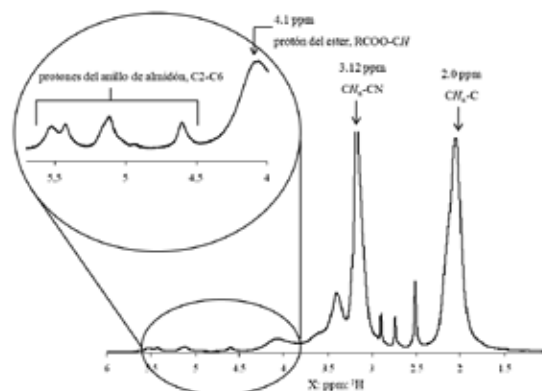


Figura 8. Espectro ^1H RMN del copolímero de PAN-co-ALM sintetizado con una concentración de 1.23×10^{-4} mol/L de almidón. Amplitud de la región 4.4-5.7.

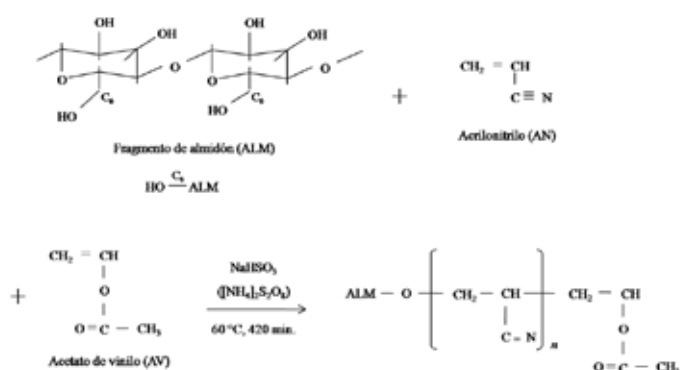


Figura 9. Esquema (mecanismo) de reacción propuesta para los entrecruzamientos del ALM con el AN y AV para producir los copolímeros de PAN-co-ALM.

4. CONCLUSIONES

La copolimerización injertada de ALM con AN y AV empleando PA y BS como iniciadores fue investigada para determinar el rendimiento de injercción (%G) y las condiciones de polimerización óptimas. Para este sistema de polimerización en particular, el incremento de la concentración del ALM y de las concentraciones de los iniciadores provocan una disminución drástica del %G. Los copolímeros injertados de PAN-co-ALM pueden ser obtenidos con una carga de 1.23×10^{-4} mol/L de ALM, 1.82 mol/L de AN, 1.04×10^{-1} mol/L de AV y concentraciones de iniciadores de 3.22 y 0.19×10^{-2} mol/L de bisulfito de sodio y persulfato de amonio, respectivamente, con un tiempo de reacción de 420 minutos. Los resultados de caracterización realizados sugieren que grupos hidroxilos de la estructura del almidón son injertados en una matriz polimérica de poli(acrilonitrilo-co-acetato de vinilo) formando copolímeros injertados de PAN-co-ALM. Estos copolímeros podrían ser estudiados en trabajos posteriores para su posible aplicación en la industria de empaques de alimentos por sus propiedades termoplásticas que la presencia de PAN y ALM le brindan.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero de CONACYT, Universidad Autónoma de Aguascalientes, Instituto Tecnológico de Aguascalientes y Centro de Investigación en Química Aplicada.

BIBLIOGRAFIA

- Gómez-Espinoza, H.; Lin, S. Development of ultrafiltration membranes from acrylonitrile co-polymers. *Polymer Bulletin*, 47:297, 2001.
- Mishra, S.; Talele, N. R. Filler effect of potato starch and urea on degradation of linear low density polyethylene composites. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 41:361, 2002.
- Wang, X.; Yang, K.; Wang, Y. Properties of starch blends with polymers biodegradable. *J. Macromolecular Sci.: Part C-Polymer Reviews*, C43:385, 2003.
- Mishra, A.; Yadav, A.; Agarwal, M.; Rajani, S. Polyacrylonitrile-grafted Plantago psyllium mucilage for the removal of suspended and dissolved solids from tannery effluent. *Colloid Polym. Sci.*, 282:300, 2004.
- Aqil, A.; Detrembleur, C.; Gilbert, B.; Jérôme, R.; Jérôme, C. Controlled RAFT synthesis of polyacrylonitrile-*b*-poly(acrylic acid) diblocks as precursors of carbon nanocapsules with assistance of gold nanoparticles. *Chem. Mater.*, 19:2150, 2007.
- Torres, F. G.; Arroyo, O. H.; Gomez, C. Processing and mechanical properties of natural fiber reinforced thermoplastic starch biocomposites. *J. Thermoplastics Composite Materials*, 20:207, 2007.
- Yazhen, W.; Xinyuan, S.; Shuping, D.; Zhaolei, L. Fabrication and characterization of acid dyeable polyacrylonitrile blend fiber. *J. Macromolecular Sci.*, 46:321, 2007.
- Zhu, J.; Zhang, G.; Lai, Z. Synthesis and characterization of maize starch acetates and its biodegradable film. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 46:1135, 2007.
- Anirudhan, T. S.; Ramachandran, M. Synthesis and characterization of amidoximated polyacrylonitrile/organobentonite composite for Cu(II), Zn(II), and Cd(II) adsorption from aqueous solutions and industry wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47:6175, 2008.
- Che, A.; Liu, Z.; Huang, X.; Wang, Z.; Xu, Z. Chitosan-modified poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) nanofibrous membranes for the immobilization of Concavalin A. *Biomacromolecules*, 9:3397, 2008.
- Sadeghi, M.; Hosseinzadeh, H. Synthesis of starch poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel with salt and pH-responsiveness properties as a drug delivery system. *J. Bioactive and Compatible Polymers*, 23:381, 2008.
- Athawale, V. D.; Lele, V. Graft copolymerization onto starch. II. Grafting of acrylic acid and preparation of its hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 35:21, 1998.
- Lutfur, M. R.; Rahman, M. Z. A.; Sidik, S.; Mansor, A.; Haron, J.; Wan Yunus W. M. Z. Kinetics of graft copolymerization of acrylonitrile onto sago starch using free radicals initiated by ceric ammonium nitrate. *Designed Monomers and Polymers*, 4:253, 2001.
- Tsarevsky, N. V.; Sarbu, T.; Gbelt, B.; Matyjaszewski, K. Synthesis of styrene-acrylonitrile copolymers and related block copolymers by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 35:6142, 2002.
- Fares, M. M.; El-faqeeh, A. S.; Osman, M. E. Graft copolymerization onto starch-I. Synthesis and optimization of starch grafted with N-tert-Butylacrylamide copolymer and its hydrogels. *J. Polym. Res.*, 10:119, 2003.
- Tang, C.; Dufour, B.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. Synthesis and morphology of molecular brushes with polyacrylonitrile block copolymer side chains and their conversion into nanostructured carbons. *Macromolecules*, 40:6199, 2007.
- Chaimberg, M.; Cohen, Y. Kinetic modeling of free-radical graft polymerization. *AIChE Journal*, 40:294, 1994.
- Nguyen, V.; Yoshida, W.; Jou, J.; Cohen, Y. Kinetics of free-radical graft polymerization of 1-vinyl-2-pyrrolidone onto silica. *J. Polymer Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 40:26, 2002.
- Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. Handbook of radical polymerization. Ed. John Wiley and Sons, Inc. USA. 2002.
- Goldfeder, P. M.; Volpert, V. A. A model of frontal polymerization including the gel effect. *Mathematical Problems in Engineering*, 4:377, 1998.
- Choi, Y. S.; Wang, K. H.; Xu, M.; Chung, I. J. Synthesis of exfoliated polyacrylonitrile/Na-MMT nanocomposites via emulsion polymerization. *Chem. Mater.*, 14:2936, 2002.
- Paul, R.; Schmidt, R.; Dyer, D. J. Synthesis of ultrathin films of polyacrylonitrile by photoinitiated polymerization from self-assembled monolayers on gold. *Langmuir*, 18:8719, 2002.
- Lu, A.; Kiefer, A.; Schmidt, W.; Schüth, F. Synthesis of polyacrylonitrile-based ordered mesoporous carbon with tunable pore structures. *Chem. Mater.*, 16:100, 2004.
- Kalambur, S.; Rizvi, S. S. H. An overview of starch-based blends from reactive extrusion. *J. Plastic Film and Sheeting*, 22:39, 2006.

25. Vorob'eva, A. I.; Gorbunova, M. N.; Gusev, V. Yu.; Kuznetsov, S. I.; Kolesov, S. V.; Begishev, V. P.; Tolstikov, A. G.; Monakov, Yu. B. Copolymerization of *N,N*-Diallyl-*N'*-benzoylhydrazine with acrylonitrile and sulfur dioxide. *Russian J. Applied Chem.*, 79:1350, 2006.
26. Simi, C. K.; Abraham, T. E. Hydrophobic grafted and cross-linked starch nanoparticles for drug delivery. *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 30:173, 2007.
27. Khaton, A.; Khalid, M.; Mohammad, F. Preparation and electroanalytical characterization of polyaniline: polyacrylonitrile composite films. *J. Applied Polym. Sci.*, 108:3769, 2008.
28. Mondal, Md. I. H.; Uraki, Y.; Ubukata, M.; Itoyama, K. Graft polymerization of vinyl monomers onto cotton fibres pretreated with amines. *Cellulose*, 15:581, 2008.
29. Shah, C. P.; Kumar, M.; Pushpa, K. K.; Bajaj, P. N. Acrylonitrile-induced synthesis of polyvinyl alcohol-stabilized selenium nanoparticles. *Cryst. Growth Des.*, 8:4159, 2008.
30. Meneses, J.; Corrales, C. M.; Valencia, M. Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de Yuca. *Revista EIA*, 8:57, 2007.
31. Singh, V.; Narayan-Tripathi, D.; Tiwari, A.; Sanghi, R. Microwave promoted synthesis of chitosan-graft-poly(acrylonitrile). *J. Applied Polym. Sci.*, 95:820, 2005.
32. Leiston-Belanger, J. M.; Penelle, J.; Russell, T. P. Synthesis and microphase separation of poly(styrene-*b*-acrylonitrile) prepared by sequential anionic and ATRP techniques. *Macromolecules*, 39:1766, 2006.
33. Debuigne, A.; Warnant, J.; Jérôme, R.; Voets, I.; de Keizer, A.; Cohen-Stuart, M. A.; Detrembleur, C. Synthesis of novel well-defined poly(vinyl acetate)-*b*-poly(acrylonitrile) and derivatized water-soluble poly(vinyl alcohol)-*b*-poly(acrylic acid) block copolymers by cobalt-mediated radical polymerization. *Macromolecules*, 41:2353, 2008.
34. Pourjavadi, A.; Zohuriaan-Mehr, M. J. Modification of carbohydrate polymers via grafting in air. 1. Ceric-induced synthesis of starch-*g*-polyacrylonitrile in presence and absence of oxygen. *Starch/Stärke*, 54:140, 2002.
35. Sugahara, Y.; Ohta, T. Synthesis of starch-graft-polyacrylonitrile hydrolyzate and its characterization. *J. Applied Polym. Sci.*, 82:1437, 2001.
36. Sharma, B. R.; Kumar, V.; Soni, P. L. Ceric Ammonium nitrate-initiated graft copolymerization of acrylamide onto *Cassia tora* gum. *J. Applied Polym. Sci.*, 86:3250, 2002.
37. Mohamed, R. R.; Sabba, M. W. Graft copolymerization of acrylonitrile and its amidoxime derivative onto chitosan. *J. Applied Polym. Sci.*, 116:413, 2010.
38. Moreno-Chulim, M. V.; Barahona-Perez, F.; Canche-Escamilla, G. Biodegradation of starch and acrylic-grafted starch by *Aspergillus niger*. *J. Applied Polym. Sci.*, 89:2764, 2003.
39. Deng, S.; Bai, R.; Chen, J. P. Aminated polyacrylonitrile fibers for lead and copper removal. *Langmuir*, 19:5058, 2003.
40. Mahadevaiah; Demappa, T.; Sangappa; Katoon B. A. Polymerization of acrylonitrile initiated by Ce(IV)-sucrose redox system: a kinetic study. *J. Applied Polym. Sci.*, 108:3760, 2008.
41. Pourjavadi, A.; Mahdavinia, G. R.; Zohuriaan-Mehr, M. J. Modified chitosan. II. H-ChitoPAN, a novel pH-responsive superabsorbent hydrogel. *J. Applied Polym. Sci.*, 90:3115, 2003.
42. Pourjavadi, A.; Zohuriaan-Mehr, M. J. New polysaccharide-*g*-polyacrylonitrile copolymers: synthesis and thermal characterization. *Polymers for Advanced Technologies*, 14:508, 2003.
43. Harwood, L. M.; Claridge, T. D. W. Introduction to organic spectroscopy. Ed. Oxford University Press Inc. USA. 2000.
44. Xu, Z.-K.; Kou, R.-Q.; Liu, Z.-M.; Nie, F.-Q.; Xu, Y.-Y. Incorporating α -allyl glucoside into polyacrylonitrile by water-phase precipitation copolymerization to reduce protein adsorption and cell adhesion. *Macromolecules*, 36:2441, 2003.
45. Verneker, V. R. P.; Shaha, B. On coloration of polyacrylonitrile: A nuclear magnetic resonance study. *Macromolecules*, 19:1851, 1986.
46. Besheer, A.; Hause, G.; Kressler, J.; Mder, K. Hydrophobically modified hydroxyethyl starch: synthesis, characterization, and aqueous self-assembly into nano-sized polymeric micelles and vesicles. *Biomacromolecules*, 15:359, 2007.
47. Bruzzano, S.; Sieverling, N.; Wieland, C.; Jaeger, W. Cationic polymer grafted starch from nonsymmetrically substituted macroinitiators. *Macromolecules*, 38:7251, 2005.
48. Conto, K.; Balsamo, V.; López-Carrasquero, F.; Feijoo, J. L. Modificación química de almidones carboximetilados con bromuro de hexaciltrimetilamonio. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9:197, 2008.
49. Sadeghi, M.; Hosseinzadeh, H. Synthesis and swelling behavior of starch-poly(sodium acrylate-*co*-acrylamide) superabsorbent hydrogel. *Turkish Journal of Chemistry*, 32:375, 2008.
50. Lutfor, M. R.; Silong, S.; Md-Zin, W.; Ab-Rahman, M. Z.; Ahmad, M.; Haron, J. Preparation and characterization of poly(amidoxime) chelating resin from polyacrylonitrile grafted sago starch. *European Polymer Journal*, 36:2105, 2000.
51. Bruzzano, S.; Sieverling, N.; Wieland, C.; Jaeger, W. Cationic polymer grafted starch from nonsymmetrically substituted macroinitiators. *Macromolecules*, 38:7251, 2005.

Visión global sobre la planificación de procesos discontinuos

***Yaillet Albernas Carvajal¹, Meilyn González Cortés¹, Julio Pedraza Gárciga¹, Erenio González Suárez¹.**

***¹Centro de Análisis de Procesos. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas; Carretera a Camajuaní Km 5 ½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba.**

Overview of batch process scheduling

Visió global sobre la planificació de processos discontinus

Recibido: 22 de febrero de 2011; revisado: 5 de julio de 2011; aceptado: 26 de julio de 2011

RESUMEN

La operación de una planta de producción tiene un importante efecto en la eficiencia, por lo tanto es de suma importancia encontrar la mejor programación posible. Debido a la conveniencia práctica, el tema de la programación de procesos a batch en las últimas décadas ha ganado un creciente interés y muchos enfoques se han publicado para solucionar una amplia variedad de problemas. En el presente trabajo, primero se resumen los diferentes tipos de problemas de programación, y a continuación, las ventajas y desventajas de los métodos disponibles para la programación de procesos discontinuos, para lograr la minimización del tiempo general del proceso y la maximización de la ganancia para un horizonte de tiempo dado. Las aproximaciones existentes en los métodos de optimización son categorizadas en cuatro clases: basadas en el evento global, basados en el evento de la unidad específica, apertura del tiempo y modelos basados en la precedencia. Se expone un ejemplo práctico de obtención del Modelo NLP y una comparación de los resultados obtenidos en ese ejemplo con el enfoque tradicional, MINLP.

Palabras claves: Discontinuo, Estrategia, Planificación, Tiempo, Optimización.

SUMMARY

The operation of a production facility has an important effect on efficiency; therefore it is utmost importance to find the best possible scheduling. Because of practical convenience, the issue of scheduling batch processes it has won a growing interest in recent decades and many approaches have been published to solve a wide variety of scheduling problems. In the present paper, first the different types of programming problems are overviewed, and then the advantages and disadvantages of available methods for scheduling batch processes are summarized in order to obtain the minimization of general process time

and the maximization of the profitability for a horizon of given time. A general review of current optimization methods allows affirming that the existing approaches are categorized into four classes: global event-based, unit-specific event-based, slot-based, and precedence-based models. A practical example of obtaining NLP model and a comparison of the obtained results in this example with the traditional focus MINLP is exposed.

Key words: Batch, Policy, Scheduling, Time, Optimization.

RESUM

L'operació d'una planta de producció té un important efecte en l'eficiència, per tant és molt important trobar la millor programació possible. A causa de la conveniència pràctica, el tema de la programació de processos en batch en les últimes dècades ha guanyat un interès creixent i s'han publicat molts enfocaments per solucionar una àmplia varietat de problemes. En aquest treball es resumeixen primer, els diferents tipus de problemes de programació, i a continuació, els avantatges i desavantatges dels mètodes disponibles per a la programació de processos discontinus, per tal d'aconseguir la minimització del temps general del procés i la maximització del rendiment per un horitzó de temps donat. Les aproximacions existents en els mètodes d'optimització són categoritzades en quatre classes: basades en l'esdeveniment global, basades en l'esdeveniment de la unitat específica, obertura del temps i models basats en la precedència. S'exposa un exemple pràctic d'obtenció del Model PNL i una comparació dels resultats obtinguts en aquest exemple amb l'enfocament tradicional, MINLP.

Paraules claus: Discontinuu, Estratègia, Planificació, Temps, Optimització.

*Autores de Correspondencia: *yailletac@uclv.edu.cu

INTRODUCCIÓN

A través de los años, la industria de procesos ha demostrado su eficiencia en procesos continuos a gran escala. Inicialmente las instalaciones de fabricación para un nuevo producto eran un proceso a batch o uno de laboratorio a gran escala; pero como la economía de escala es un punto clave en el éxito de los negocios, la Ingeniería Química e industrias de procesos enfocaron toda su atención en diseñar y desarrollar los procesos continuos. Los procesos continuos son dominantes en la fabricación de productos químicos a granel, sin embargo para la fabricación de productos químicos especiales y de los llamados de química fina con un marcado énfasis en los requerimientos de calidad, el enfoque ha estado girado hacia los procesos discontinuos o a batch.

Para el tratamiento de procesos discontinuos no se puede simplemente tomar las metodologías de los procesos continuos y aplicarlas en discontinuos, debido a que ocurre una significativa pérdida de exactitud en los resultados. La dimensión de tiempo en procesos químicos discontinuos, hace más difícil su análisis pues lleva a 2 dimensiones para la interpretación gráfica apropiada. Por lo tanto, la mayoría de las técnicas prácticas dirigidas a las plantas discontinuas tiende a ser de naturaleza matemática y los adelantos en las herramientas matemáticas y computacionales indican que esta será la tendencia en el futuro **Majozi (2010)**.

1. DESARROLLO

1.1 Definición del problema

Las plantas de producción discontinuas proporcionan un amplio rango de problemas en la planificación o scheduling, como también se les conoce, que pueden ser categorizados basados en varios parámetros, tal y como lo referencia **(Hegyháti, 2010)**.

Los procesos discontinuos son usualmente descritos por una receta que proporciona un ordenamiento de las tareas para la obtención del producto deseado. En la mayoría de los casos vistos como procesos multipropósitos, esta conexión de tareas es descrita por una cadena, sin embargo, en muchos casos de estudio y ejemplos de la literatura las tareas presentan un ordenamiento secuencial. Incluso para los procesos secuenciales se distinguen dos subclases de recetas: en procesos multiproductos cada producto presenta igual secuencia de producción, mientras que en procesos multipropósitos cada producto es obtenido por una secuencia diferente en las mismas etapas de producción. **(Acevedo y González, 1999)**.

La estrategia de almacenamiento intermedio es otro parámetro importante en el problema de planificación de procesos discontinuos, ya que tiene un fuerte efecto en ambos problemas, el de la complejidad y el de la solución óptima. Si los materiales pueden ser almacenados en cualquier cantidad sin ninguna limitación es llamado Estrategia de Almacenamiento Intermedio Ilimitado (UIS), por el contrario, si los recipientes de almacenamiento tienen una capacidad finita es denotado como Almacenamiento Intermedio Finito (FIS) o Estrategia de Almacenamiento Intermedio Común (CIS), dependiendo si el material intermedio se ha dedicado a las unidades del almacenamiento común. En el caso de que no existan equipos de almacenamiento, se asume la política de No o Sin Alma-

cenamiento Intermedio (NIS), donde los productos intermedios sólo pueden ser almacenados en las unidades de procesamiento hasta que sean transferidos a otras unidades para las producciones subsiguientes. La política de almacenamiento más estricta es la llamada Cero Espera (ZW), donde no es admisible ninguna espera entre el final de esta etapa y el inicio de la siguiente. También es muy común en la industria presentar diferentes estrategias de almacenamiento para diferentes productos intermedios, lo cual es conocido como política de Almacenamiento Intermedio Mixto (MIS). **(Scenna, 1999)**.

Por último se debe tener en cuenta la estrategia de optimización. Los dos objetivos fundamentales en la programación de procesos discontinuos son la minimización del tiempo general del proceso, llamado makespan, y la maximización de la ganancia para un horizonte de tiempo dado. En la práctica son considerados como restricciones otros aspectos u objetivos, tales como la minimización de la generación de aguas residuales o la recuperación de calor o energía **(Adonyi y Romero, 2003)**.

Además el grado de incertidumbre **(Li y Ierapetrítou, 2008)**, y la organización de la secuencia dependiente del tiempo pueden influir en la complejidad del problema **(Hegyháti, 2010)**.

2. APROXIMACIONES MATEMÁTICAS.

En las últimas dos décadas se han desarrollado aproximaciones para solucionar el problema de la programación de procesos discontinuos que pueden ser clasificados de diferentes formas; en el cual un aspecto obvio es el modelo matemático aplicado durante la optimización. La mayoría de las aproximaciones publicadas, formulan el problema como modelo de programación mixta entero lineal (MILP) o programación mixta entero no lineal (MINLP) o programación no lineal (NLP), tal como lo referencia **Corsano (2005)**.

2.1. Aproximaciones basadas en MILP, MINLP y NLP.

Para las técnicas de programación matemática, el punto crucial es la definición de las variables binarias, que determina fundamentalmente la eficiencia, tamaño y aplicabilidad del modelo propuesto. La representación de la receta es también, un aspecto común para clasificar los modelos basados en MILP. La primera representación de conexión general fue la Red de Estado y Tarea (STN), donde los círculos representan los estados y los rectángulos representan las tareas. **(Pantelides, 1993)** ha representado la Red de Recursos y Tarea (RTN), donde los círculos representan no sólo los estados, también cualquier tipo de recurso, incluidas las unidades de procesamiento. Posteriormente se introdujo la Red de Estado y Secuencia (SSN) para los procesos multipropósitos, donde la red, es un gráfico dirigido cuyos vértices son los llamados estados efectivos del proceso. La figura 1 muestra el diagrama de flujo y STN, RTN, SSN del mismo proceso.

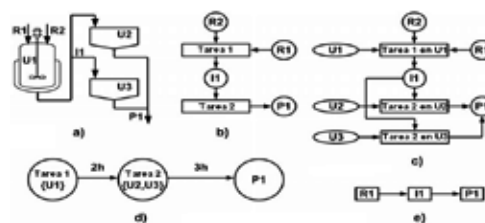


Figura 1. Representación del proceso: a) Diagrama de Flujo b) STN c) RTN d) gráfico e) SSN.

El problema de diseño de una planta de procesos discontinuos incluye determinar la estructura de la planta y el número de unidades en cada etapa y sus dimensiones, en muchos trabajos se recurre a MINLP. Se han desarrollado modelos que parten de la base de relacionar las dimensiones de las bachadas a procesar con el tamaño de los equipos a través de los llamados factores de tamaño **Corsano (2005)**. En el caso de los tiempos de operación, los más usuales son los tiempos fijos y tiempos variables, dependiendo del tamaño de la bachada a procesar. Los modelos MINLP habitualmente son resueltos a través de metodologías que sucesivamente resuelven aproximaciones MILP del modelo y modelos de NLP para configuraciones fijas o sea, decisiones determinadas en cuanto al valor de las variables binarias. Para el caso de problemas no convexos se presenta el inconveniente de que las sucesivas linealizaciones cortan parte de la región factible y se pierden soluciones. Además muchas de las soluciones encontradas no son factibles, por lo que no es posible cumplir con los requerimientos de producción **Corsano (2005)**.

En el diseño de plantas de procesos discontinuos casi siempre se parte de un proceso en el que el número de etapas ha sido decidido en un plazo previo, por lo que la decisión estructural propuesta es sobre la duplicación lineal de cada una de las etapas previamente determinadas. En los procesos es muy importante decidir el número de etapas a utilizar en la forma en que estas deben operar (serie o paralelo); es por ello que se hace necesario el planteamiento de un modelo que contemple todas las posibles alternativas para las etapas del proceso tanto la que tiene que ver con la duplicación de equipos y la forma de conducción de las etapas, en este caso **Corsano (2005)** propone un modelo NLP en el que se evita las dificultades que surgen de los programas no convexos.

2.1.1. Formulaciones basadas en un punto en el tiempo.

En el caso de los modelos basados en un punto en el tiempo o en intervalos de tiempo el horizonte temporal se discretiza por un determinado número de puntos de tiempo o intervalos de tiempo. La variable binaria típica es $y(i, j, n)$, que indica si la tarea i se realiza en la unidad j en el punto evento n , por lo tanto el número de variables binarias depende en gran medida del número de puntos de tiempo. Sin embargo, no existe un enfoque conocido para determinar el número suficiente de puntos de tiempo para la solución óptima, por lo tanto se suele utilizar un enfoque iterativo, que puede dar lugar a una planificación subóptima (**Castro, Barbosa y Matos, 2001**). Por el contrario, estos modelos pueden abordar los problemas generales de red basada en la programación con el tamaño del batch, balances de materiales y las diferentes políticas de almacenamiento.

Los primeros modelos discretizados en el horizonte de tiempo en un cierto número de intervalos de tiempo son llamados modelos discretos de tiempo, que establecen restricciones de tiempo relativamente simples, pero necesitan un gran número de puntos de tiempo para alcanzar soluciones con una calidad razonable. Para reducir el número de variables binarias, se desarrollan los enfoques de tiempo continuo, tanto secuencial como de la red basados en los problemas de planificación, donde la discretización del horizonte de tiempo no es equidistante, es asignada una nueva variable continua al tiempo exacto de cada punto. Posteriormente se presentan modelos de unidades específicas de tiempo continuo, donde el tiempo exacto del mismo punto puede variar entre los diferentes equipos,

lo que reduce aún más el número de puntos de tiempo. La **figura 2** muestra el número de puntos requeridos en el caso de diferentes técnicas de discretización temporal.

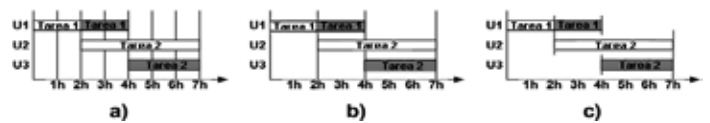


Figura 2. Diferentes formulaciones basadas en el punto en el tiempo: a) Discreta b) Continua Global c) Unidad específica continua.

3. CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN.

Todas las formulaciones basadas en la representación del tiempo pueden clasificarse en dos categorías, representación discreta del tiempo y representación continua del tiempo. En la representación discreta los intervalos uniformes del tiempo son obtenidos por la descomposición del horizonte de tiempo y cada tarea es ejecutada durante uno o más intervalos; mientras que en las aproximaciones continuas de tiempo las tareas pueden iniciarse y finalizar en cualquier punto del dominio constante del tiempo, los intervalos de tiempo no son uniformes (**Qian et al 2009**).

3.1. Métodos de tiempo discreto.

Los trabajos más antiguos por lo general son basados en aproximaciones de tiempo discreto, tal como lo hace **Kondili (1993)** que formula el problema del scheduling empleando MILP basado en la representación de tiempo discreto; la asignación de los equipos la consideran flexible, así como los tamaños de las bachadas y las políticas de almacenamiento intermedio. Méndez (**Méndez et al 2006**) propusieron el siguiente modelo:

$$\sum_{i \in I_j} \sum_{t=t-p_{ij}+1}^t W_{ijt} \leq 1 \quad \forall j, \quad (1)$$

W_{ijt} es el inicio de la actividad i en el equipo j en el tiempo t , estado que procesa a lo sumo la tarea i en la unidad j durante el intervalo de tiempo t .

Sin embargo, las aproximaciones de tiempo discreto normalmente necesitan dividir el horizonte de tiempo en un número grande de intervalos de tiempos pequeños, llevando a grandes problemas combinatoriales, especialmente para el scheduling de procesos en red y esto limita su aplicación.

3.1.2. Limitaciones de capacidad.

Las siguientes restricciones tiene en cuenta el tamaño del batch B_{ijt} para cada tarea i en la unidad j y con una capacidad de almacenamiento limitada S_s para cada estado S . La cantidad de material que comienza a ser procesada por la tarea i en la unidad j en el tiempo t es limitada por la capacidad mínima y máxima de la unidad, por lo que la restricción 2 lleva a que la variable tamaño del batch B_{ijt} sea cero si $W_{ijt} = 0$.

$$V_{ij}^{\min} W_{ijt} \leq B_{ijt} \leq V_{ij}^{\max} W_{ijt} \quad \forall i, j \in J, t \quad (2)$$

La restricción 3 muestra que la cantidad del estado s en el tiempo t siempre debe satisfacer los requerimientos

mínimos y máximos de los equipos. Debe notarse que la unidad de almacenamiento se asume que estará disponible para cada estado s .

$$C_s^{\min} \leq S_{st} \leq C_s^{\max} \quad \forall s, t \quad (3)$$

3.2. Métodos de tiempo continuo

Estas aproximaciones son clasificadas en cuatro categorías: basado en la precedencia, basado en el espacio de tiempo, basado en el evento global, y modelo basado en el evento de la unidad específica como lo refirieron (Qian et al 2009). Para restricciones de asignación (Méndez et al 2006) propusieron el siguiente modelo:

$$\sum_{i \in J} Ws_{in} \leq 1 \quad \forall j, n \quad (4)$$

$$\sum_{i \in J} Wf_{in} \leq 1 \quad \forall j, n \quad (5)$$

$$\sum_n Ws_{in} = \sum_n Wf_{in} \quad \forall j, n \quad (6)$$

$$\sum_{i \in J} \sum_{n \leq n} (W \sin' - Wf_{in}') \leq 1 \quad \forall j, n \quad (7)$$

Las restricciones (4) y (5) define que al menos una tarea que pueda comenzar ($Ws_{in} = 1$) o finalizar ($Wf_{in} = 1$) en la unidad j correspondiente en cualquier tiempo n , mientras que la restricción (6) hace cumplir la condición de que todas las tareas que comiencen deben terminar. Además, la restricción (7) que la mayoría de las acciones en una tarea se puede realizar en la unidad j en cualquier momento n . Esta restricción hace uso de una agregación que toma en cuenta el número de tareas que se han iniciado y terminado antes o en el punto n .

3.2.1. Modelo basado en la precedencia.

En los modelos basados en la precedencia, la asignación del lote y decisiones de secuencia se planean a través de las secuencias de las variables binarias que representan directamente el tiempo de los lotes sin el uso de los espacios de tiempo. Una nueva formulación matemática MILP para el scheduling de procesos batch involucrando una sola etapa de procesamiento para cada producto a ser entregado fue presentada por Cerda (1997). El concepto basado en el trabajo de la etapa precedente y la sucesora pueden ser tratados eficientemente los problemas del scheduling de simple etapa; (Méndez y Cerda, 2003) propusieron una aproximación MILP basados la representación del dominio del tiempo continuo y consideraron los arreglos de secuencia dependiente; manipularon las decisiones de asignación y secuencia en set separados de variables binarias y reducen el número de variables de secuenciación (Qian et al 2009). Una precedencia basada en aproximaciones heurísticas fue propuesta por (Pan et al 2008), en estas aproximaciones las variables binarias expresan la asignación y secuencia del procesamiento batch y los almacenamientos, desarrollando un procedimiento iterativo que elimina los inconvenientes de las formulaciones basadas en la precedencia y fueron propuestas cuatro reglas heurísticas para reducir el número global de variables binarias. Para restricciones de asignación y secuencia (Méndez et al 2006) propusieron el siguiente modelo:

$$\sum_{i \in J} WF_{ij} \leq 1 \quad \forall j \quad (8)$$

$$\sum_{i \in J} WF_{ij} + \sum_{j \in J} \sum_{i' \in J} X_{i'j} \leq 1 \quad \forall i \quad (9)$$

$$\sum_{i' \in J} X_{i'j} \leq 1 \quad \forall i \quad (10)$$

$$WF_{ij} + \sum_{i' \in J} X_{i'j} + \sum_{\substack{j' \in J \\ j' \neq j}} \sum_{i' \in J} X_{i'j'} \leq 1 \quad \forall i, j \in J \quad (11)$$

El conjunto de restricciones (8) - (9) tiene como objetivo generar una secuencia de procesamiento posible de los lotes en cada unidad disponible. La restricción (10) hace cumplir la condición de que el lote i que pueda empezar la secuencia de procesamiento de la unidad de j . Posteriormente, la restricción (11) define que un lote i puede ser procesado, ya sea en el primer lugar ($WF_{ij} = 1$) o inmediatamente después de otro lote i' ($X_{i'ij} = 1$), aquí se llama su predecesor inmediato. Esto implica que cada lote i debe ser procesado de alguna unidad j y tiene a lo sumo un único predecesor i' . Además, cada lote que pueda ser asignado a la última posición de la secuencia de procesamiento, o justo antes de otro lote i' , que aquí llamamos su sucesor inmediato. Esta condición se aplica a través de la restricción (10). Por último, la restricción (11) se emplea para garantizar que el antecedente inmediato y sucesor de un determinado lote i siempre se asignen a la misma unidad de procesamiento de j .

3.2.2. Modelos basados en el espacio del tiempo.

En los modelos basados en el espacio del tiempo, el horizonte de tiempo es dividido en varios intervalos de tiempo desiguales y las tareas tienen que comenzar y terminar en un evento. Aproximaciones basadas en los espacio del tiempo definidos para cada unidad formulando modelos continuos en el tiempo para el scheduling de procesos batch multietapas secuenciales fueron presentados por (Lamba y Kamiri, 2002; Qian et al 2009). El siguiente modelo para restricciones de limitaciones para el correspondiente tiempo fue propuesto por (Méndez et al 2006).

$$-M(1 - W_{ijkl}) \leq Ts_{il} - Ts_{jk} \quad \forall i, j, k \in K_j, l \in L_i \quad (12)$$

$$M(1 - W_{ijkl}) \geq Ts_{il} - Ts_{jk} \quad \forall i, j, k \in K_j, l \in L_i \quad (13)$$

La variable binaria W_{ijkl} define la asignación de la etapa l del batch i para el espacio de tiempo k de la unidad j se utiliza para hacer cumplir que las dos coordenadas coincidan. De esta manera, cuando el batch i es asignado a la unidad j ($W_{ijkl} = 1$), las grandes restricciones (12) y (13) activa los tiempos de inicio de la unidad y los batches se ven obligados a ser iguales.

3.2.3. Modelos basados en eventos globales.

Los modelos basados en eventos globales hacen cumplir que un conjunto de eventos son comunes en todas las unidades y cada tarea debe iniciar o finalizar (o ambos) en un evento. El empleo del tiempo directamente en eventos derivados del modelo de programación fue propuesto por (Maravelias y Grossmann, 2003). Formulan el problema de programación como (MINLP) y simplifican los resultados mediante la linealización exacta a rendimiento programación bilineal de mixtos enteros (MIBLP) donde la no linealidad en la función objetivo surge como un producto de las variables continuas (Qian et al 2009).

3.2.4. Modelos basados en eventos de unidad específica.

Los modelos basados en eventos de unidad específica permiten cada tarea en una unidad para comenzar un evento, por lo tanto, cada evento puede ocurrir de manera diferente en las distintas unidades. Una representación STN basados en eventos en unidad específica para el scheduling de plantas batch multipropósitos fue propuesta por (Giannelos y Georgiadis, 2002), en ese modelo los eventos en el tiempo son definidos por el final de la ejecu-

ción de la tarea y generalmente son diferentes las distintas tareas del proceso, dando lugar a una red de tiempo no uniforme. El siguiente modelo para restricciones de asignación fue propuesto por (Méndez et al 2006):

$$\sum_{i \in J} W_{in} \leq 1 \quad \forall j, n \quad (14)$$

$$\sum_{n \leq n} WS_{in} - \sum_{n < n} Wf_{in} = W_{in} \quad \forall i, n \quad (15)$$

$$\sum_n WS_{in} = \sum_n Wf_{in} \quad \forall i \quad (16)$$

$$WS_{in} \leq 1 - \sum_{n < n} WS_{in} + \sum_{n < n} Wf_{in} \quad \forall i, n \quad (17)$$

$$Wf_{in} \leq \sum_{n < n} WS_{in} - \sum_{n < n} Wf_{in} \quad \forall i, n \quad (18)$$

(WS_{in}) Determina en qué punto comienza cada tarea i , (W_{in}) es la activa y (Wf_{in}) si finalizó. Las restricciones (14) - (18) dan fuerza a las siguientes condiciones en el modelo encima de las variables de asignación (i) solo puede realizarse a lo sumo una tarea i en la unidad j en el evento de tiempo n ; (ii) la tarea i está activa en momento de evento n , siempre que esta tarea se haya empezado antes o durante el evento n y no ha concluido antes que el evento; (iii) todas las tareas que comienzan deben finalizar; (iv) la tarea i solo puede comenzar en el punto del evento n si todas las tareas i que comenzaron antes terminaron antes del punto del evento n y (v) la tarea i solo puede finalizar en el punto del evento n si ha comenzado en punto del evento anterior n' y no culmina antes del punto del evento n . Debe notarse que el índice de equipo no se usa en las variables del modelo, porque esta formulación asume que cada tarea sólo puede realizarse en una unidad. En la duplicación de la tarea se exige tratar con múltiples equipos que trabajan en paralelo.

4. EJEMPLO DE OBTENCIÓN DEL MODELO NLP.

Partiendo de lo establecido por Corsano (2005) se trata de una planta que elabora un producto que debe satisfacer una demanda Q en un horizonte de tiempo HT , para ello se requiere de P operaciones. Cada operación se completa sobre ciertas etapas j . Cada una de las operaciones tiene una cota superior para el número de etapas para esta operación. Para cada operación P se definen alternativas a_p , cada una de las alternativas a_p existentes en la operación p deben ser caracterizadas. El modelo optimiza el diseño de una planta que permita producir la cantidad requerida Q en el horizonte de tiempo HT al mínimo costo, de acuerdo a la siguiente función objetivo.

$$\text{Min} \sum_{p=1}^P \sum_{a_p=1}^{A_p} \sum_{j \in a_p} \alpha_p M_{paj} G_{paj} V_{paj}^{\beta_p} + OC \quad (19)$$

V_{paj} es el tamaño de la unidad j en la alternativa a para la operación p , α_p y β_p son coeficientes para la estimación de los costos de las alternativas, M_{paj} y G_{paj} corresponden al número de unidades duplicadas fuera de fase y en fase respectivamente para la etapa j en la alternativa a para la operación p , OC representa los costos operativos. Este modelo está sujeto a restricciones para cubrir la demanda requerida, para el tiempo del ciclo de la planta, para las conexiones entre las etapas de cada alternativa de cada operación, conexiones entre la última etapa de

una operación y la primera etapa de la siguiente operación, entre otras, que dependen del proceso a modelar.

4.1. Resolución de un ejemplo para el proceso de fermentación alcohólica.

El modelo para el caso de un proceso de fermentación para la obtención de etanol fue resuelto por Corsano (2005), el mismo consta de dos operaciones, prefermentación y fermentación. Se plantean balances de masa a través de ecuaciones diferenciales, de la biomasa generada, sustrato, biomasa no activa y etanol producto. Se plantea un balance de sustrato, el cual está expresado por la cantidad de sustrato que proviene de la etapa anterior más la cantidad de sustrato de alimentación a la unidad en cuestión. Como sustrato se consideran mieles, jugos de los filtros, vinazas y agua.

De manera similar se plantean balances de interconexiones entre etapas de operación para los elementos restantes (biomasa generada, biomasa no activa y etanol). Para la resolución del ejemplo se considera que la primera operación consta de dos etapas y como máximo dos alternativas y para la segunda operación se consideran cuatro alternativas de hasta dos etapas. La selección de las alternativas se realiza basada en los conocimientos que tenga el diseñador del problema y a su factibilidad desde el punto de vista ingenieril. Los modelos fueron implementados en el Software Gams. El modelo propuesto se resuelve en tres ejemplos:

1. Fijando los exponentes de costo $\beta = 0.43$ de ambas operaciones iguales y velocidad de producción de 100 Kg/h. La configuración óptima corresponde a una unidad en la prefermentación y una en la fermentación, es decir alternativas $a_1 = 1$ y $a_2 = 1$. Obtiene un tiempo del ciclo de 16 h 24 min y el costo total es de 287.87 \$/año.
2. Incremento en la velocidad de producción a 500 Kg/h y los restantes parámetros al del 1, la mejor alternativa hallada al momento de resolver el modelo consiste en un prefermentador y dos fermentadores en serie; obtiene un tiempo del ciclo de 16 h 1 min y el costo total es de 883.73 \$/año.
3. Velocidad de producción 100 Kg/h, disminución del exponente de costo $\beta = 0.3$ para la primera operación e incremento del mismo a 1 para la segunda operación. La solución óptima consiste en la duplicación en paralelo fuera de fase de la prefermentación seguida por otra prefermentación y dos etapas de fermentación en serie. Las unidades que trabajan en paralelo presentan las mismas características de operación y diseño. Obtiene un tiempo del ciclo de 5 h 47 min y el costo total es de 526.82 \$/año.

4.2. COMPARACIÓN DEL NLP CON EL ENFOQUE TRADICIONAL, MINLP.

Para poder realizar la comparación entre el NLP y MINLP se supone que el número de etapas del proceso está fijo. La única opción para comparar ambos enfoques es resolver la secuencia de problemas MINLP que contemplan todas las alternativas. Cada modelo contiene las restricciones descritas anteriormente, con la diferencia de que el número de etapas de cada operación es fijo y el número de unidades duplicadas fuera de fase y en fase para cada

etapa es variable. La comparación se realiza con el tercer ejemplo, en este caso cuatro modelos son resueltos contemplando las posibles configuraciones, usando un número predeterminado de unidades en serie para cada operación. Los casos modelados fueron:

1. Una etapa de prefermentación y una etapa de fermentación.
2. Una etapa de prefermentación y dos etapas de fermentación.
3. Dos etapas de prefermentación y una etapa de fermentación.
4. Dos etapas de prefermentación y dos etapas de fermentación.

La solución del modelo cuatro es la económicamente óptima y coincide con la obtenida en el ejemplo tres del modelo de superestructura NLP **Corsano (2005)**.

Tabla 1. Resultados obtenidos en el tercer ejemplo NLP y modelo cuatro MINLP.

	Tercer Ejemplo (NLP)					Modelo cuatro MINLP			
	Pre Ferment 1	Pre Ferment 2	Ferment 1	Ferment 2		Pre Ferment 1	Pre Ferment 2	Ferment 1	Ferment 2
Tiempo (h)	10.326	5.163	5.163	5.163	Tiempo (h)	10.326	5.163	5.163	5.163
Volumen (m ³)	4.075	4.169	4.675	5.33	Volumen (m ³)	4.075	4.169	4.675	5.33
X _{agua} (Kg/m ³)	6.1	5.75	31.86	34.94	Config	M=2	M=1	M=1	M=1
X _{etanol} (Kg/m ³)	5.89	35.73	39.8	42.83	CT(Objetivo)	526.822			
X _{glicerol} (Kg/m ³)	0.296	2.1	5.65	9.08	No Restricción	494			
S _{agua} (Kg/m ³)	84.36	17.56	5.52	3.1	No Variables Continuas	536			
T _{agua} (Kg/m ³)	-	-	50.94	96.96	No Variables Discretas	16			

CONCLUSIONES.

Los tres parámetros fundamentales que caracterizan las plantas discontinuas y su planificación son: la receta, que proporciona el ordenamiento de las tareas para la obtención del producto deseado; la estrategia de almacenamiento intermedio y la estrategia de optimización; esto permite lograr los dos objetivos fundamentales de la programación de procesos discontinuos que son la minimización del tiempo general del proceso y la maximización de la ganancia para un horizonte de tiempo dado. La mayoría de los métodos al considerar la formulación de MILP pueden abordar una amplia gama de problemas de programación. Los modelos MINLP en su solución habitualmente son resueltos a través de aproximaciones MILP del modelo y modelos de NLP para configuraciones fijas, estas sucesivas linealizaciones cortan parte de la región factible y se pierden soluciones, además de que muchas de las soluciones encontradas no son factibles, por lo que no es posible cumplir con los requerimientos de producción. El modelo de NLP presentado en el artículo permite hallar la configuración óptima de una o más operaciones de una planta batch. Este procedimiento cobra mayor importancia en los casos para los cuales las operaciones pueden tener varias etapas duplicadas en serie o en paralelo, ya sea en fase o fuera de fase. El modelo descrito en forma genérica, posee un conjunto de restricciones generales y algunas adicionales para la descripción detallada de las operaciones. Todas las restricciones son incluidas en el modelo global, y resueltas simultáneamente mediante un problema NLP.

BIBLIOGRAFÍA

1. Acevedo L, González E. Diseño de Plantas Químicas Discontinuas para Instalaciones de la Industria Química y Fermentativas. Ciudad de la Habana. 1999.
2. Adonyi R., Romero J., Puigjaner L. and Friedler F. Incorporating heat integration in batch process scheduling, Applied Thermal Engineering 23, 1743-1762. 2003.
3. Castro P., Barbosa-Póvoa A. P. F. D. and Matos H. An improved RTN continuous-time formulation for the short-term scheduling of multipurpose batch plants, Industrial & Engineering Chemistry Research 40, pp 2059-2068. 2001.
4. Cerda, J., Henning, G.P., Grossmann, I.E., "A mixed-integer linear programming model for short-term scheduling of single-stage multiproduct batch plants with parallel lines", Ind. Eng. Chem. Res., 36, 1695-1707. 1997.
5. Corsano G, Estrategias en el Diseño Óptimo de Plantas de Procesos Batch de la Industria Alimenticia Integradas a Procesos Fermentativos. Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor en Ingeniería. Universidad Nacional del Litoral. ISBN 987-43-9270-3. 2005.
6. Giannelos, N.F., Georgiadis, M.C., "A simple new continuous-time formulation for short-term scheduling of multipurpose batch processes", Ind. Eng. Chem. Res., 41, 2178-2184. 2002.
7. Hegyháti M. et al. Overview of industrial batch process scheduling. Chemical Engineering Transactions. Volume 21. ISBN 978-88-95608-05-1. Pp 895-900. 2010.
8. Kondili, E., Pantelides, C.C., Sargent, R.W.H., "A general algorithm for short-term scheduling of batch operations. Part 1. MILP formulation", Computers and Chemical Engineering, 17, 211-227. 1993.
9. Lamba, N., Karimi, L.A., "Scheduling parallel production lines with resource constraints (1) Model formulation", Ind. Eng. Chem. Res., 41, 779-789. 2002.
10. Li Z. and Ierapetritou M. Process scheduling under uncertainty: review and challenges, Computers & Chemical Engineering 32, pp 715-727. 2008.
11. Majozzi, T. Introduction to Batch Chemical Processes. Batch Chemical Process Integration. Analysis, Synthesis and Optimization. Springer Science+Business Media B.V. New York, USA, (2010).
12. Maravelias, C.T., Grossmann, I.E., "New general continuous-time state-task network formulation for short-term scheduling of multi-purpose batch plants", Ind. Eng. Chem. Res., 42, 3056-3074. 2003.
13. Méndez, C.A., Cerda, J., "An MILP continuous-time framework for short-term scheduling of multipurpose batch processes under different operation strategies", Optimization and Engineering, 4, 7-22. 2003.
14. Méndez C.A., Cerdá J, Grossmann I.E, Harjunkoski I, Fahl M. "State-of-the-art review of optimization methods for short-term scheduling of batch processes" Computers and Chemical Engineering 30 913-946. 2006.
15. Pan, M., Qian, Y., Li, X., "A novel precedence-based and heuristic approach for short-term scheduling of multipurpose batch plants", Chem. Eng. Sci., 63, 4313-4332. 2008.
16. Pantelides C. C. Unified frameworks for optimal process planning and scheduling, Proceedings of the second international conference on foundations of com-

-
- puter-aided process operations, Eds. Rip-pin D. W. T., Hale J. C. and Davis J., pp 253-274. 1993.
17. Qian Yu, Pan Ming and Huang Yacai. "Modeling an Optimization for Scheduling of Chemical Batch Processes" Chinese Journal of Chemical Engineering. 17(1) 1-7. 2009.
 18. Scenna N. J, Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos. Capítulo XIX. ISBN: 950-42-0022-2. 1999.

Fragmentación primaria en la combustión en lecho fluidizado de pellets de serrín

Mario Matiauda¹, *Juan B. de León Benítez², Erenio Gonzalez Suarez²,
Nora Freaza¹, Marta Rivero¹, Deborah Galpert Cañizares²

¹Universidad Nacional de Misiones, Posadas, Argentina

²Centro de Análisis de Procesos. Facultad de Química Farmacia. Universidad Central de Las Villas; Carretera a Camajuaní km 5 y 1/2, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

Fragmentation in the primary combustion in fluidized bed of sawdust pellets

Fragmentació primària en la combustió en llit fluiditzat de pellets de serradures

Recibido: 4 de abril de 2011; revisado: 19 de mayo de 2011; aceptado: 27 de junio de 2011

RESUMEN

Parece ser que La combustión en lecho fluidizado tiene buenas perspectivas dentro de las opciones tecnológicas para la generación de energía a partir de un combustible, dada su flexibilidad respecto a los combustibles a emplear como sus posibilidades de operación limpia y eficiente, junto a la posibilidad de cambio de escala.

En este artículo se exponen los resultados alcanzados a escala de planta piloto en el funcionamiento de un reactor de lecho fluidizado en la combustión de pellets de serrín con vistas a su aplicación en el aprovechamiento de los residuos sólidos en el proceso de producción de bioetanol de lignocelulósicos.

Palabras clave: combustión, serrín, lecho fluidizado

SUMMARY

Fluidized bed combustion, with its flexibility in regards to fuels to be used seems promising among other technological options of energy availability from a fuel. The possibilities of clean and efficient operation and scale change in fluidized bed combustion account for the feasibility of this process.

In this paper we present the operation results achieved at pilot plant scale of a bed fluidized reactor in the combustion of sawdust pellets to be applied in the exploitation of solid wastes produced from the production process of bioethanol of lignocelulosics.

Keywords: combustion, sawdust, bed fluidized

RESUM

Sembla que la combustió en llit fluiditzat té bones perspectives dins de les opcions tecnològiques per a la generació d'energia a partir d'un combustible, tant a causa de la seva flexibilitat respecte als combustibles a emprar com de les seves possibilitats d'operació neta i eficient, juntament amb la possibilitat de canvi d'escala.

En aquest article s'exposen els resultats assolits a escala de planta pilot en el funcionament d'un reactor de llit fluiditzat, en la combustió de pellets de serradures, amb vista a la seva aplicació en l'aprofitament dels residus sòlids en el procés de producció de bioetanol de lignocel·lulòsics.

Paraules claus combustió, serradures, llit fluiditzat

*Autor para la correspondencia: juanba@uclv.edu.cu;
tel. 0534221528

INTRODUCCIÓN

La combustión en lecho fluidizado es el fenómeno por el cual un lecho de partículas sólidas se suspenden en el seno de un gas o un líquido, adquiriendo un comportamiento semejante a un fluido.

Al estar expuesto un lecho fijo de partículas a una corriente de gas ascendente, las partículas individuales tienden a separarse, iniciando la expansión del lecho. Las partículas se mueven erráticamente con una rápida transferencia de calor en el lecho a pesar de la baja conductividad térmica del gas y de las partículas, fenómeno extensivo a la transferencia de masa entre el gas y las partículas. El movimiento resulta ser un mezclado total y estacionario de los materiales del lecho, con una temperatura de lecho homogénea, aún cuando se producen procesos fuertemente exo o endotérmicos. (Saxena, 1994).

En la temperatura de combustión influyen la velocidad de alimentación del combustible, el contenido de humedad del combustible, la velocidad de alimentación del aire de fluidización, el valor calórico del combustible y la temperatura de precalentamiento del combustible. El lecho burbujeante es un reactor virtualmente de mezcla total e isotérmico, que opera de forma similar a un reactor de contacto gas-sólido, donde los sólidos se mezclan permanentemente por el efecto de la fluidización, causando la combustión de las partículas sólidas en el lecho mientras que los volátiles lo hacen sobre el lecho (Anthony, 1995). En el presente artículo se resume el estudio de la combustión de pellets de serrín en lecho fluidizado incluyendo el análisis de las características del cambio de tamaño del combustible en el proceso y su influencia en los parámetros de velocidad y tiempo de combustión, trabajando con dos especies maderables claramente distinguibles: pino elliotii y palo blanco.

1. DESARROLLO

Modelo de combustión.

Se propuso como objetivo la construcción y puesta en funcionamiento de un combustor de lecho fluidizado de pellets de serrín de madera a escala de planta piloto, sobre la base del modelo teórico planteado para la combustión primaria en lecho fluidizado de pellets de serrín.

El modelo teórico de combustión estudia la combustión y liberación de la materia volátil de un pellet de madera de geometría cilíndrica, en lecho fluidizado, bajo condiciones predeterminadas de operación: temperatura del lecho, tamaño de partícula, concentración de oxígeno, además de las características del pellet y parámetros de diseño del lecho. El modelo permite determinar el *tiempo de liberación de volátiles*, correspondiente a pirólisis en primera etapa (pirólisis primaria). La descomposición térmica de estos materiales biomásicos se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas, además de la transferencia de masa y calor. La materia residual carbonizada se evalúa en base al comportamiento de una partícula que quema a densidad constante (Scala, 2006).

Entre las principales suposiciones del modelo se encuentran las siguientes: físicamente se distinguen tres secciones en la unidad: lecho, zona de salpicado y zona libre; el lecho se considera isotérmico; la temperatura del lecho se toma como variable de diseño; la partícula pelletizada se considera homogénea; el material de combustión consiste

básicamente en materia volátil, carbono fijo y cenizas; la materia residual carbonizada sólo contiene carbono fijo y cenizas; la materia volátil se quema fuera de la superficie del lecho (pirólisis secundaria) y por último que los productos gaseosos intervienen en reacciones secundarias una vez que dejan el lecho, a medida que se producen (Scala y Salatino, 2002; B. Leckner, Hanason, Tullin, Borodulya, y Dikalenko, 1999; Leckner, Palchonok, Tullin, Borodulya, y Samuelson, 2000).

Así mismo se considera que la combustión en el lecho está gobernada por la transferencia de calor (perfil térmico descrito por la ecuación de conducción en modelo bidimensional) y la cinética del proceso de combustión sigue el modelo de Arrhenius de primer orden. Se distinguen dos etapas, que se desarrollan secuencialmente: la etapa de devolatilización y la etapa de combustión de la partícula residual. En la etapa de devolatilización el proceso se desarrolla a temperaturas superiores a 500 °C y corresponde a la pirólisis primaria, en ésta el pellet se degrada térmicamente desprendiendo gran cantidad de materia volátil, con transferencia de calor hacia el pellet. Los factores que influyen sobre la devolatilización son el diámetro de la partícula de material combustible, la temperatura del lecho, la cantidad de oxígeno en el gas fluidizante, la velocidad superficial del gas, el diámetro principal de partícula del lecho y el contenido de humedad del combustible (Moreno y Ríos, 2002; Stubington y Davidson, 1981). La segunda etapa, de combustión de la partícula residual, se caracteriza por constituir una reacción exotérmica, con el consecuente incremento de temperatura, donde en una primera fase la combustión de la partícula residual es controlada por la difusión, ocurriendo la combustión en la superficie exterior de la partícula, y una vez que ésta disminuye su tamaño, la velocidad de difusión se vuelve comparable con la velocidad de reacción, conduciendo a una penetración limitada de oxígeno en la partícula residual, hasta que el decrecimiento de la partícula residual es tal que la velocidad de difusión es mucho mayor que la velocidad de reacción química y entonces el oxígeno penetra plenamente en la estructura porosa de la partícula.

Equipamiento utilizado

Se utiliza un reactor tubular de 45mm de diámetro y 1 m de alto con cámara de aislamiento térmico de fibra cerámica, cubierta de chapa de acero inoxidable. Posee además un sensor de temperatura debajo de la placa de distribución de gases acoplado a un equipo programable controlador de temperaturas. Se utiliza un anemómetro digital para el control de la velocidad del aire a la entrada del reactor, y el calentamiento del aire se realiza empleando resistencias eléctricas.

El reactor y el equipo de control se instalaron en la planta piloto de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (UNaM), instalándose también el circuito de potencia para su alimentación eléctrica así como el conjunto de sensores de temperatura para la medición de temperaturas, figura 1.

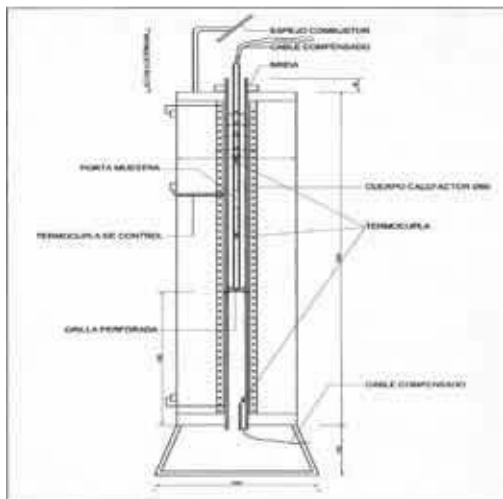


Figura 1. Diagrama del reactor tubular empleado en las experiencias

2. PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las muestras.

Se trabajó con muestras de pino y de palo blanco, de geometría cilíndrica y diámetro promedio d_p (mm) variando en un rango de 10mm a 12 mm, **tabla 1**.

Tabla 1. Dimensiones de las muestras

d_p (mm)	L (mm)
12	24
12	18
10	18

Acondicionamiento del lecho

Para condiciones adecuadas de fluidización, se utilizó lecho de arena de granulometría media (0.42 mm) y contenidos de humedad y porosidad controlados; altura media del lecho sin expandir, de 3 a 3.2 cm; inyección de aire con soplador, a velocidad constante, sin modificar la concentración de oxígeno en el aire entrante. La temperatura del lecho se mantuvo aproximadamente en un rango de 800 °C a 850 °C.

Estudio de la fragmentación primaria en la etapa de devolatilización.

Tiempo de devolatilización.

Pruebas en el reactor

Se realizaron varias pruebas para determinar el tiempo de liberación de materia volátil (t_v), con el fin de caracterizar la etapa de devolatilización, a la cual se refiere la fragmentación primaria, tomando muestras individuales. El tiempo de devolatilización (t_v) fue determinado por observación visual desde la parte superior de la columna de fluidización, en el reactor. Se determinó el tiempo (t_v) al observarse la formación de la llama, induciendo la formación de carbón y el posterior oscurecimiento de la muestra, con decrecimiento gradual de su tamaño, **tabla 2**.

Tabla 2- Tiempos de devolatilización (t_v) (pino)

d_p/L (mm)	t_v
12/24	47
12/24	60
12/18	58
10/18	45

Se realizaron ensayos similares al descrito anteriormente, tomando en consideración los mismos parámetros y condiciones de operación, para muestras obtenidas con varillas de *palo blanco*, de densidad: 860,0 (kg/m³) y contenido de humedad: 15 % (peso), **tabla 3**

Tabla 3- Tiempos de devolatilización (t_v) (*palo blanco*)

d_p/L (mm)	t_v (s)
12/24	68
12/24	67
10/18	47

3. RESULTADOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES.

Para los tiempos de devolatilización teóricos, se utilizó una relación de la forma:

$$t_v = \lambda_v (dp)^\phi \quad (1)$$

En la que el tiempo de liberación de volátiles (t_v) está expresado en términos de (dp) diámetro de la muestra y los parámetros (λ_v) constante de proporcionalidad y (ϕ) exponente en la función potencial. La constante de devolatilización (λ_v) depende del tipo de combustible y de la temperatura del lecho. La determinación de (λ_v) y de (ϕ) se efectúa en ajuste con los valores experimentales (gráfico) y/o tabla de valores como aparece en la **tabla 4**.
Tabla 4- Valores experimentales de (λ_v) y (ϕ)

Temperatura del Lecho(°K)	873 - 923			973 - 1073			1073 - 1103		
Pellet (d_p) (mm)	10	8	6	10	8	6	10	8	6
(λ_v)	1.9			1.7			1.5		
(ϕ)	1.01			1.08			1.1		

Se compararon los tiempos obtenidos para pellets compactados de serrín de pino y muestras cilíndricas obtenidas de varillas de pino, utilizando la correlación dada por la **ecuación (1)**, así como también los tiempos teóricos y medidos para las muestras cilíndricas, como se muestra en la **figura 2**.

En la figura 2 sale en el eje vertical t_v

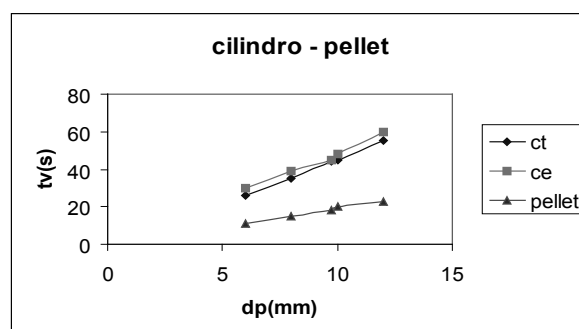


Figura 2. Comparación de los tiempos de desvolatilización donde ct = cilindro (tiempo teórico) y ce = cilindro (tiempo experimental)

Utilizando el valor de $\phi = 1.1$ ($T_i = 800$ °C), estimado para la combustión de pellets, se obtiene el valor del parámetro $\lambda_v = 3.6$ [s/mm^ϕ] ($T_i = 830$ °C), para las muestras cilíndricas.

Sobre la fragmentación primaria

En esta etapa de devolatilización, se realizó la extracción de la muestra residual y posterior evaluación de tipo y número de fragmentos obtenidos.

a) Pino

El residuo post-devolatilización consistió en la obtención de un cilindro de dimensiones reducidas, generando muy pocos fragmentos. Un ejemplo se muestra en la **tabla 5**.

Tabla 4- Dimensiones del cilindro que conforma el residuo de la post devolatilización

$dp/L(mm)$	$dp^*(mm)$	$L^*(mm)$
12/24	9,5 - 10	18

b) Palo blanco

Para una temperatura del lecho $T_i = 820$ °C, los residuos de palo blanco obtenidos en la etapa de devolatilización presentaron características particulares con relación a los obtenidos para las muestras de pino. En general, el cilindro residual no conservó su estructura, es decir, produjo un número mayor de fragmentos de dimensiones variables. Se observaron también diferencias en el aspecto y consistencia de los residuos de una y otra muestra. Los residuos de pino devolatilizados se mostraron sólidos como "carbones", presentando una coloración de marrón oscuro a negro; los de palo blanco, en cambio, resultaron blanquecinos y de consistencia frágil, similar a la ceniza como se muestra en la **foto 1 y foto 2**.



Foto - 1: Residuo de pino **Foto -2:** Residuo de palo blanco.

c) Evolución térmica en la etapa

Se compararon las evoluciones térmicas para muestras de pino y palo blanco. Para ello se suspendieron los cilindros de ambas muestras en el lecho fluidizado a ($T_i = 820$ °C) utilizando un sensor de temperatura colocado en el equipo en sentido longitudinal, coincidiendo con el centro de la muestra, y se registraron las temperaturas durante la etapa de devolatilización, **figura 3**.

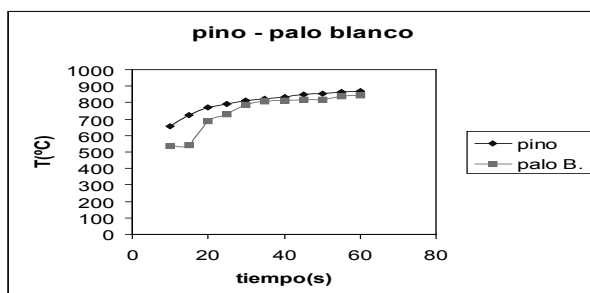


Figura 3. Resultados de evaluaciones térmicas para muestras de pino y palo blanco en el lecho fluidizado a ($T_i = 820$ °C) en función del tiempo

Se realizaron ensayos similares en el reactor sin lecho fluidizado, usando muestras de pino y de palo blanco $dp/L = 12/24$ mm, con el fin de determinar el tiempo de devolatilización y caracterizar el residuo devolatilizado, figura 4.

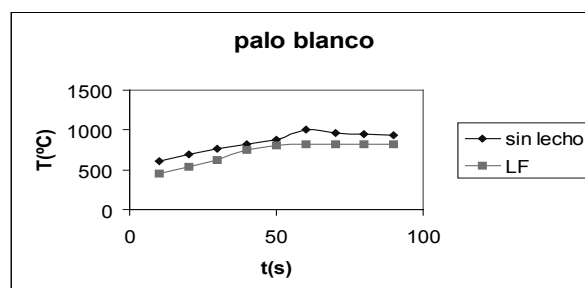


Figura 4. Resultados de evaluaciones térmicas para muestras de pino y palo blanco sin lecho fluidizado a ($T_i = 820$ °C) en función del tiempo

Cuantificación del fenómeno de fragmentación primaria

La fragmentación primaria se produce de forma inmediata al alimentar las muestras combustibles poniéndolas en contacto con el lecho fluidizado dentro de la columna de fluidización del reactor, debido al corto tiempo transcurrido para devolatilizar la partícula combustible, comparado con el tiempo necesario para la combustión de la materia residual carbonizada, asociado a la fragmentación secundaria. Los resultados de la fragmentación primaria, para las dos muestras utilizadas, se expresan por medio de los siguientes indicadores:

- p_f , que mide la probabilidad de fragmentación primaria; representa el número de fragmentos generado por unidad de partículas combustibles que sufren fragmentación al devolatilizar, dividido por el número total de partículas alimentadas.
- f_f , factor de multiplicación de fragmentación primaria; representa el número de fragmentos generados por unidad de partículas combustibles alimentadas al reactor.
- d_p^* , diámetro medio de las partículas de la materia residual carbonizada después de la devolatilización.

RESULTADOS

Se ensayó con distintos grupos de muestras, tanto de pino como de palo blanco, alimentándolas al reactor en varios experimentos en lecho fluidizado durante tiempo t_v . En general, los residuos devolatilizados presentaron características, diferentes al tratarse de pino o de palo blanco. En el primer caso, el carbón devolatilizado se mostró entero en sus tres cuartas partes; en tanto que el palo blanco, se mostró fragmentado.

La **tabla 6** registra los resultados de los experimentos de la fragmentación primaria

Tabla 6- Resultados de la fragmentación primaria

Muestra	f_1	dp (mm)	dp^* (mm)
Pino	1,45	10 - 12	9,5 - 10
Palo blanco	2	10 - 12	6 - 8,5

Donde:

dp , diámetro inicial de las partículas alimentadas (mm)

d_p^* , diámetro medio de partículas devolatilizadas (mm)
 p_p , probabilidad de fragmentación primaria (-)
 f_f , factor de multiplicación de fragmentación primaria (-).

CONCLUSIONES

1. La fragmentación primaria ha sido estudiada registrando el número y tamaño de partículas producidas a partir de la muestra combustible después de la devolatilización.
2. Las muestras de pino experimentaron fragmentación moderada dando un factor de multiplicación f_f , aproximadamente igual a 1,45. Esto conlleva a una reducción del diámetro medio, que podría ocurrir inmediatamente después de inyectar las partículas combustibles en el lecho fluidizado como consecuencia de las tensiones térmicas y sobretensiones provocadas por la liberación de materia volátil; pero, también, esta reducción podría deberse al encogimiento particular.
3. En el caso del palo blanco la fragmentación se cuantifica por un f_f , aproximadamente igual a 2 o mayor y una p_p , también mayor, con relación al pino.
4. En general, se produce una reducción radial, próxima al 21% en las muestras de pino y algo mayor para palo blanco, evidenciándose este aspecto después de la devolatilización.

BIBLIOGRAFÍA

1. Saxena, S.C; Joshi,C.K."Fluidized bed icineration of waste materials" Progress in Energy and combustion Science, 1994.
2. Anthony, F. J. "Fluidized bed combustion of alternative solid fuels: status, success and problems of the technology". Progress in Energy and Combustion Science, 1995.
3. Scala, F; Salatino,P. "Modelling fluidized bed combustion of high-volatile solid fuels". Chemical Engineering Science. No. 57. pp. 1175-1196, 2002.
4. Scala,F; Chirone, R. "Combustion an Attrition of biomass Chars in a Fluidized Bed". Energy and Fuels, 2006
5. B. Leckner, K. Hansson, C. Tullin, A.V. Borodulya, V. Dikalenko- Kinetics of fluidized bed combustion of wood pellets ,15th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion / Reuter, R.B., Savannah : ASME, 1999
6. B. Leckner, G. Palchonok., C. Tullin, A.V. Borodulya, J. Samuelson- Influence of a attrition on combustion of biomass pellet char, International Energy Agency Workshop, Attrition Phenomena in Fluidized Bed Conversion , Oct 30, University of Salerno, Italy/ Salatino P., University of Salerno, Italy, 2000.
7. Moreno, R.; Rios, .R. "Study of sawdust drying techniques in fluidized bed". Engineering, 2002- 82(3).
8. Stubington, J.F; Davidson,J.F. "Gas phase combustion in fluidized beds". A.I.Ch.E. journal, 27,59, 1981.

Síntesis de Monolitos de Carbón activado: análisis comparativo entre las características texturales y energéticas determinadas mediante calorimetría de inmersión

Diana Paola Vargas¹, Liliana Giraldo Gutiérrez¹, Juan Carlos Moreno-Piraján*²

¹Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Avenida Carrera 30 No. 45-03, Bogotá (Colombia) ²Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Carrera 1 No 18 A 10, Bogotá (Colombia)

Synthesis of Activated Carbon Monoliths: A comparative analysis between the textural characteristics and energy determined by immersion calorimetry

Síntesi de monòlits de carbó activat: anàlisi comparativa entre les característiques texturals i energètiques determinades mitjançant calorimetria d'immersió

Recibido: 13 de abril de 2011; revisado: 22 de julio de 2011; aceptado: 26 de julio de 2011

RESUMEN

Los monolitos de carbón activado tipo disco se prepararon mediante la activación química de cáscara de coco con cloruro de zinc y ácido fosfórico, usados por separado, a diferentes concentraciones, sin el uso de ligantes orgánicos. Las estructuras se caracterizaron por adsorción de N₂ a 77 K, y calorimetría de inmersión en benceno. Los resultados experimentales mostraron que la activación con cloruro de zinc y ácido fosfórico produce un amplio desarrollo de porosidad, con volúmenes de microporo entre 0,38 y 0,81 cm³g⁻¹, área superficial aparente entre 832 y 1546 m²g⁻¹ y entalpía de inmersión entre 96,4 Jg⁻¹ y 167,9 Jg⁻¹. Se establecieron correlaciones entre los parámetros texturales y las características energéticas de las muestras.

Palabras clave: Monolitos de carbón, Activación Química, entalpía de inmersión.

SUMMARY

Activated carbon monoliths type disc were prepared using chemical activation of coconut shell with zinc chloride and phosphoric acid at different concentrations, without the use of any binder. The structures were characterized by adsorption N₂ to 77 K, and immersion calorimetry into benzene. The experimental results showed that the activation with zinc chloride and phosphoric acid produces a wide development of microporous, micropore volume between 0,38 and 0,81 cm³g⁻¹, apparent BET surface area between

832 and 1546 m²g⁻¹ and immersion enthalpy between 96,4 Jg⁻¹ and 167,9 Jg⁻¹. Comparisons are made between textural parameters and energy characteristics for the type of activating agent used.

Keywords: carbon monoliths, chemical activation, immersion enthalpy.

RESUM

Es van preparar monòlits de carbó activat tipus de disc, mitjançant activació química a partir de closca de coco amb clorur de zinc i l'àcid fosfòric a diferents concentracions, sense l'ús de qualsevol lligant orgànic. Les estructures es van caracteritzar per adsorció de N₂ a 77 K, i de calorimetria d'immersió en benzè. Els resultats experimentals van mostrar que l'activació amb clorur de zinc i l'àcid fosfòric produeixen un ampli desenvolupament de volum de microporus, micropor entre 0,38 i 0,81 cm³g⁻¹, l'àrea superficial aparent es troba entre 832 i 1546 m²g⁻¹ i l'entalpia d'immersió de 96,4 Jg⁻¹ i 167,9 Jg⁻¹. Es comparen els resultats entre els paràmetres texturals i les característiques de l'energia per al tipus d'agent activador utilitzat

Paraules clau: Monòlits de carbó, activació química, entalpia d'immersió.

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

INTRODUCCIÓN

Los carbones activos (o activados) pueden considerarse como el contrapunto de las dos estructuras perfectamente ordenadas de las dos formas alotrópicas del carbono (diamante y grafito). En general, un carbón activo está constituido por microcristales elementales en los que los planos hexagonales no están bien orientados, sino desplazados unos respecto a otros y solapados entre sí, por lo que presentan un elevado porcentaje de la estructura altamente desordenada. De hecho se produce el plegamiento de láminas hexagonales dejando huecos de diferente tamaño (generalmente menores de 2 nm) los cuales conforman la porosidad del material [1]. Las propiedades de cada carbón activo dependen de varios factores entre ellos la naturaleza del material de partida, el agente activante empleado, la temperatura de activación, los gases activantes, la forma de presentación entre otros. Así mismo dichas propiedades determinan el posible uso que se les puede dar a los materiales. La producción de carbón activado está vinculada a la purificación de productos y a la protección del medio ambiente. En la medida que las demandas de pureza de productos requieren procesos más sofisticados, y los estándares de emisión se hacen más rigurosos, el carbón activado evoluciona, a la producción de las clásicas formas granulares y en polvo se han unido otras como fibras, telas, monolitos entre otros, donde hay que ajustar la distribución de la porosidad, o la naturaleza química de la superficie, o hay que impregnarlo con productos químicos para incrementar la selectividad de eliminación de sustancias [2,3]. De las formas de carbón activado que se conocen y se comercializan actualmente, estudios recientes han demostrado que los monolitos presentan características que los diferencian de las formas convencionales, entre ellas se resaltan las siguientes: permiten el paso de los gases con una pérdida de carga muy pequeña, presentan una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen, el flujo de los gases es muy uniforme, tienen fácil manipulación, resistencia a la fricción, reducen las limitaciones generadas por fenómenos de difusión interna y de transferencia de materia, dichas propiedades los han convertido en materiales utilizables como soportes o adsorbentes directos que favorecen el proceso de adsorción en fase gaseosa [4,5]. Teniendo en cuenta el interés que han cobrado los monolitos de carbón en los últimos años, en este trabajo se estudian seis muestras de monolitos tipo disco, obtenidas mediante la impregnación con dos agentes activantes ($ZnCl_2$ y H_3PO_4), se realizan comparaciones entre las características texturales y energéticas utilizando además de las isothermas de adsorción de N_2 , la calorimetría de inmersión (en benceno) la cuál es una técnica en la que se miden los efectos térmicos resultantes de sumergir un sólido en un solvente generalmente de tipo no-polar con el que el sólido no presenta interacciones químicas. Así la calorimetría, se usa para conocer, según las condiciones termodinámicas del sistema, el calor resultante de la interacción del sólido y el líquido, y por tanto, la entalpía de inmersión del proceso de contacto que se establece para una cantidad específica del sólido que se estudia [6,7]. Además este tipo de caracterización complementa la información obtenida mediante otras técnicas de los parámetros texturales y energéticos de los materiales carbonosos. Los estudios alrededor de la preparación de monolitos de carbón activado, han cobrado gran importancia, debido a

que la determinación de las condiciones experimentales de obtención, pueden conducir a su desarrollo no solo a escala piloto, sino también a nivel industrial a gran escala. Estos materiales se pueden emplear en el almacenamiento de gases (metano, dióxido de carbono), como electrodos en supercapacitores, soportes catalíticos, adsorbentes de NO_x , SO_x , moléculas orgánicas, entre otras aplicaciones.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de los monolitos

La cáscara dura o endocarpio del coco se trituró y se tamizó utilizando para la síntesis un tamaño de partícula de 38 μm . El precursor, se impregno con soluciones de $ZnCl_2$ por 7 h a 358 K y de H_3PO_4 por 2 h a 358K, las concentraciones usadas en ambos casos son: 20%, 32%, 48% (1 gramo de precursor por 2 mL de solución). Luego se sometió a secado a 383K por aproximadamente 2 horas. A continuación se llevó a una prensa uniaxial, en donde se hace el conformado por prensado a 423 K. Estas estructuras se carbonizan en un horno horizontal, a una velocidad de calentamiento lineal de 1 $Kmin^{-1}$ hasta alcanzar una temperatura de 773 K para las muestras con $ZnCl_2$ y 723K para las de H_3PO_4 permaneciendo allí durante 2 horas, con un flujo de N_2 de 85 $mL min^{-1}$. Finalmente, los monolitos obtenidos con $ZnCl_2$ se lavan con ácido clorhídrico 0,01 M y agua destilada caliente y los sintetizados con H_3PO_4 solamente con agua destilada hasta pH neutro para eliminar los restos del agente químico usado en la impregnación [8-10]. Se utilizaron soluciones de 20, 32 y 48% de $ZnCl_2$ y H_3PO_4 para preparar las series de monolitos simbolizadas mediante las letras MDZ y MDP respectivamente seguido de la concentración utilizada para la serie, manteniendo constantes las demás condiciones.

Caracterización de las estructuras

Todos los monolitos de carbón activado fueron caracterizados por adsorción física de N_2 a 77 K [11] usando un equipo QUANTACHROME, Autosorb 3-B, con previa desgasificación de los materiales a 523K. El volumen de microporo fue calculado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich y el área superficial se obtuvo mediante el método BET. Las muestras fueron también caracterizadas mediante calorimetría de inmersión en benceno (0,37nm) usando un equipo calorimétrico tipo Calvet [7]. Las entalpías de inmersión se determinaron en un calorímetro de conducción de calor tipo Tian-Calvet [12-14]; se colocan 10 mL de Benceno, de 1500 mgL^{-1} en la celda calorimétrica, se introduce en el depósito de calor y en una ampolleta se pesan 0.1000 g del carbón activado; se ensambla la ampolleta al portamuestras del calorímetro, se conecta el calorímetro a un multímetro de precisión Agilent 3471A. Una vez que la señal de potencial eléctrico del equipo sea constante, se realiza la inmersión del carbón activado en el líquido de mojado que genera un pico en el registro de potencial en función del tiempo, posteriormente se debe dejar equilibrar para finalmente realizar la calibración eléctrica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los monolitos sintetizados teniendo en cuenta las dimensiones de los moldes utilizados presentaron un diámetro de 2,0 cm con una altura de 10,0 mm. Los monolitos activados

fueron caracterizados mediante isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K y a partir de ésta se utilizó el modelo BET para determinar el área superficial específica de los sólidos. Para establecer ésta se han propuesto diversas teorías que suponen un cubrimiento de la superficie del sólido por capas de adsorbato, organizadas en forma de un empaquetamiento cercano tal que la suma de las áreas transversales de las moléculas adsorbidas por unidad de masa representarían un estimado del área superficial. El modelo BET, fue desarrollado a partir del de Langmuir permitiendo extender el análisis a la adsorción en multicapa. De acuerdo con el modelo, las moléculas adsorbidas en una capa actúan como sitios de adsorción para la siguiente capa y a cualquier presión por debajo de la presión de saturación hay fracciones de la superficie cubiertas por 0, 1, 2... n capas de moléculas adsorbidas [1]. En las Figuras 1 y 2, se muestran las isothermas de adsorción de los monolitos, se aprecia que las condiciones experimentales de impregnación, prensado y carbonización empleadas en la preparación, permiten la obtención de sólidos microporosos, hecho que se justifica en la forma tipo I de las isothermas. Se puede ver que el codo de las isothermas (Tipo Ib) es cerrado lo cual indica la existencia de una microporosidad estrecha en las muestras, desarrollado durante el proceso de síntesis. Esto está asociado con los volúmenes de nitrógeno adsorbidos, 510 y 395 cm^3g^{-1} para la serie MDZ y MDP respectivamente, que comprueba la capacidad de adsorción en estos sólidos. Los resultados experimentales mostraron que las monolitos sintetizados usando ZnCl_2 como agente activante, tienen una mayor capacidad de adsorción y por ende una mayor área superficial y volumen de poro. De otra parte se observa que el cambio en la concentración de ZnCl_2 produce un mayor efecto en las características texturales de las muestras en comparación con el H_3PO_4 .

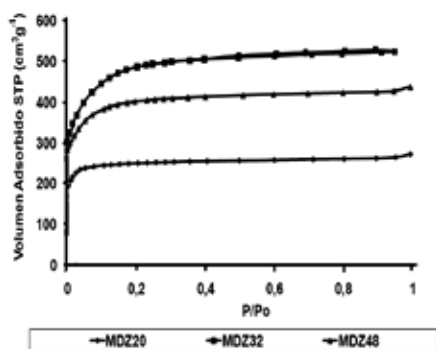


Figura 1. Isothermas de adsorción de Nitrógeno a 77K para los monolitos MDZ.

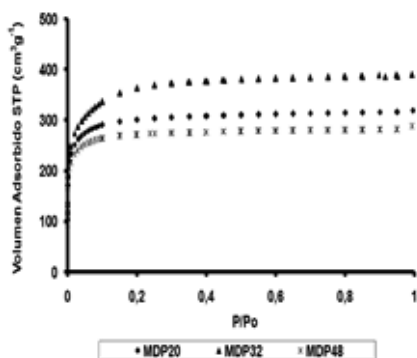


Figura 2. Isothermas de adsorción de Nitrógeno a 77K para los monolitos MDP.

Así, los monolitos de carbón activado preparados presentan áreas superficiales entre 832 y 1546 m^2g^{-1} y volumen de microporo entre 0,38 y 0,81 cm^3g^{-1} como se presenta en la Tabla 1, resultados que son satisfactorios teniendo en cuenta los reportes recientes en la preparación de estos materiales en los que se han obtenido resultados de área BET entre 600 m^2g^{-1} y 2700 m^2g^{-1} y un volumen de microporo entre 0,2 y 1,4 cm^3g^{-1} [8-10].

Este trabajo logra desarrollar una área superficial para las muestras preparadas usando como agente activante ZnCl_2 , obteniendo las mejores características para la muestra MDZ32. Por su parte se observó que el aumento en la concentración de H_3PO_4 genera una disminución de aproximadamente 300 m^2g^{-1} en el área de los discos, esto se puede atribuir a una posible obstrucción en la matriz carbonosa generada por metafosfatos que no fueron eliminados en el proceso de lavado.

Tabla 1. Características de los monolitos de carbón.

Muestra	* S_{BET} (m^2g^{-1})	$I S_{\text{acc}}$ (m^2g^{-1})	Volumen de microporo (cm^3g^{-1})	$-\Delta H_{\text{inm}}$ de la molécula sonda (Jg^{-1})
Negro de carbono	30	30,6	----	3,67
MDZ20	832	820	0,49	96,4
MDZ32	1548	1500	0,81	167,9
MDZ48	1245	1245	0,67	138,9
MDP20	1166	1066	0,47	127,8
MDP32	1320	1296	0,52	147,7
MDP48	975	991	0,38	112,9

* S_{BET} : Área superficial BET, determinada a partir de la adsorción de Nitrógeno a 77K.

$I S_{\text{acc}}$: Área accesible, determinada a partir de la calorimetría de inmersión en benceno.

La Figura 3, muestra como el rendimiento, el cual se refiere a la diferencia en peso obtenida del material activado después de carbonizado y lavado, con respecto al peso inicial, aumenta, en función de la concentración de agente activante para la serie MDZ; este hecho se ratifica con el TGA del precursor a las concentraciones utilizadas en el estudio, ya que a mayor concentración del agente impregnante hay mayor masa residual disponible para la carbonización debido a una mayor cantidad de materia volátil retenida. Por su parte, la serie MDP evidencia una disminución del rendimiento conforme aumenta la concentración de H_3PO_4 , al parecer hay una mayor liberación de materia volátil y por lo tanto una disminución en el rendimiento, además el exhaustivo lavado al que deben ser sometidas estas muestras genera una pérdida de material que se refleja en el rendimiento del proceso [12]. El porcentaje de rendimiento para la serie MDZ está entre el 45-54% mientras que para la serie MDP está entre 41-51%, los rendimientos obtenidos en esta investigación son satisfactorios comparados con los de trabajos anteriores similares en los que este parámetro fluctúa entre 30%- 48%. Durante el proceso de obtención de los monolitos y de manera particular el prensado permite al parecer reducir la pérdida de material volátil lo cual hace que aumente la resistencia de los monolitos y se generen características en estos que

permanecerán durante toda el posterior tratamiento térmico. Durante el tratamiento térmico el impregnante actúa como un agente deshidratante favoreciendo la liberación de compuestos gaseosos entre ellos diversos hidrocarburos. Al mismo tiempo, inhibe la pérdida de materia volátil y alquitranes que fijan el carbón y hacen que el rendimiento del proceso de carbonización-activación mejore, tal como se observa en esta investigación cuando se hace el tratamiento con $ZnCl_2$. Los agentes impregnantes se difunden hacia el interior de la estructura de partida produciendo una fragmentación parcial de la celulosa y otros biopolímeros de estructura vegetal tales como hemicelulosa y lignina; las reacciones siguientes son la deshidratación y condensación permitiendo que más compuestos aromáticos se produzcan con apariencia de alquitranes, los cuales permanecen en la superficie de la partícula impregnada y actúan como aglomerante. Debido a esto no es necesario el uso de ningún material que una las partículas del precursor (binder), es decir la porosidad no se ve afectada por la presencia de binder después de la carbonización. La impregnación del precursor permite que la masa sea obtenida sea comporte como una masa fácilmente manejable y ello permite que al realizar el respectivo prensado los monolitos queden sin espacios intraparticulares que se traducen en una mayor dureza de los mismos y el aumento de la densidad [8-10].

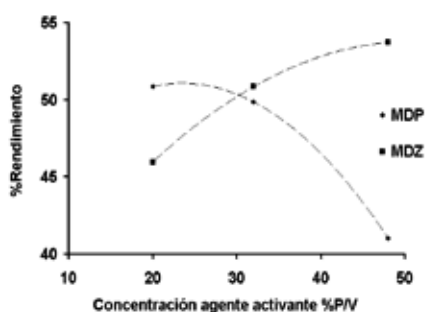


Figura 3. Relación entre el rendimiento del proceso de obtención y la concentración del agente activante

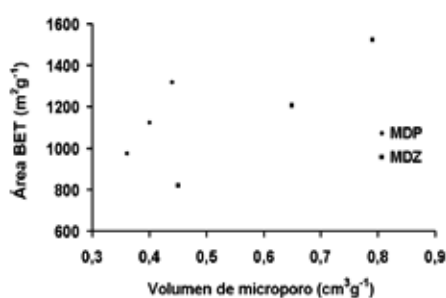


Figura 4. Relación entre el Área BET y el volumen de microporo de los monolitos.

La Figura 4 presenta la relación entre el área BET de los monolitos y el volumen de microporo. La relación como se muestra es lineal para las dos series, es decir hay un aumento del área BET con el aumento de volumen de poro, resultado interesante ya que muestra una buena correlación entre dos modelos con consideraciones diferentes, el modelo BET y el modelo DR, además se observa que la activación con

H_3PO_4 produjo un menor volumen de poro en comparación con el $ZnCl_2$ bajo las condiciones de síntesis de este trabajo. Resulta muy interesante evaluar las áreas de los respectivos monolitos sintetizados en este trabajo utilizando una técnica alterna y versátil como lo es la calorimetría de inmersión. Este procedimiento termodinámico es utilizado para comprobar áreas y distribución de poro entre otras propiedades. En esta investigación se calculó el área por aproximación del área superficial accesible, (para esto se tomó como referencia un sólido no poroso Negro de Carbono de área superficial $30 \text{ m}^2/\text{g}$, para calcular las entalpías específicas de la molécula sonda, la cual fue de $0,110 \cdot \Delta h$ específica de la molécula (Jm^{-2}),⁷ mediante las siguientes ecuaciones:

$$-\Delta h_{\text{especifica del líquido de inmersión}} = \frac{-\Delta H_{\text{inm de la molécula sonda}}}{S_{\text{Negro de carbono}}} \quad (1)$$

$$S_{\text{accesible}} = \frac{-\Delta H_{\text{inm de la molécula sonda}}}{-\Delta h_{\text{especifica del líquido de inmersión}}} \quad (2)$$

En la tabla 1, se muestran los valores de entalpía de inmersión en benceno y los valores obtenidos de área superficial accesible, al comparar dichos datos con las áreas calculadas a partir de las isotermas de adsorción de N_2 se puede decir que la desviaciones no son significativas para las muestras. Es de anotar que cada modelo genera una serie de aproximaciones y consideraciones, por lo que es necesario comparar entre por lo menos dos métodos para analizar los respectivos resultados, en este caso área superficial específica. La Figura 5, muestra los potenciogramas correspondientes a la inmersión realizada para la muestra MZ32 y MP32 las cuales tienen la mayor entalpía de inmersión en cada serie, el primer pico corresponde al contacto entre el sólido y el benceno, el otro pico es la calibración eléctrica hecha. El calor generado en la inmersión de las muestras es proporcional al área bajo la curva, de la relación del potencial termométrico en función del tiempo.

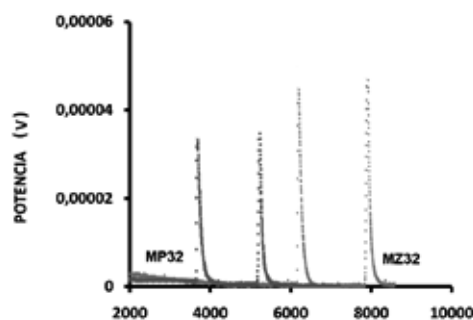


Figura 5. Calorimetrías de inmersión en benceno para las muestras MZ32 y MP32.

La figura 6 presenta la relación entre la entalpía de inmersión en Benceno y el área BET de los monolitos, trabajos realizados previamente utilizando la técnica calorimétrica para la caracterización de carbones activados establecen que la entalpía de inmersión en benceno debe aumentar con el área superficial del sólido,⁷ se observa para las dos series, que a mayor área BET hay una mayor entalpía, siendo este el comportamiento esperado ya que hay una mayor superficie dispuesta a interactuar con el adsorbato, las entalpías de inmersión de la serie MDZ son mayores que las de la serie MDP debido a que estos sólidos tienen mayor porosidad y área superficial. Estos resultados

muestran que la calorimetría de inmersión es una técnica de caracterización complementaria, que permite establecer correlaciones entre parámetros texturales de los sólidos y características energéticas, lo cual resulta útil para el estudio de la capacidad de adsorción de sólidos porosos.

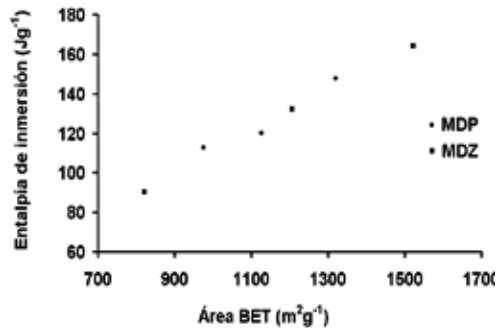


Figura 6. Relación entre la entalpía de inmersión en Benceno y el Área BET de los monolitos.

Stoeckli y colaboradores, establecieron una relación entre la entalpía de diferentes tipos de carbones activados en diversos líquidos orgánicos y los parámetros obtenidos por la adsorción de vapores de los mismos líquidos sobre el mismo sólido. En la ecuación de Stoeckli y Krahenbuehl [7,13,14].

$$-\Delta H_i = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_m} \quad (3)$$

Donde β es el coeficiente de afinidad del adsorbato, E_0 , es la energía libre característica de la adsorción del vapor de referencia, W_0 , es el volumen total de microporos del sólido, α es el coeficiente de expansión térmica a temperatura T , y V_m es el volumen molar. Mediante el uso de esta ecuación se determinó el producto E_0W_0 , la figura 7 muestra un comportamiento lineal entre el producto E_0W_0 con los datos de área accesible para la serie MDZ, siendo esto coherente ya que a mayor área se encontró que W_0 aumenta, por su parte en la serie MDP hubo un aumento no lineal del producto E_0W_0 , esto puede atribuirse a lo discutido anteriormente acerca de la posible presencia de metafosfatos que influyen en la interacción de la superficie carbonosa con el adsorbato. Se puede observar un valor mayor del producto E_0W_0 para las muestras MDZ en comparación con las MDP, esto es lógico teniendo en cuenta que los monolitos sintetizados con $ZnCl_2$ presentan una mayor microporosidad y por lo tanto mayor capacidad de adsorción y energía de interacción con un adsorbato.

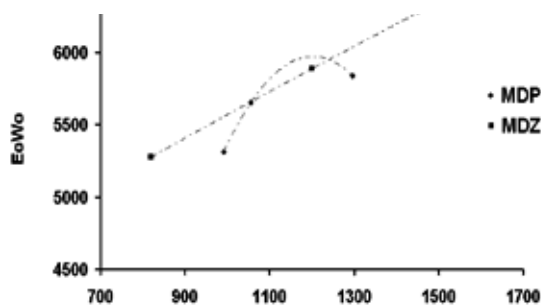


Figura 7. Producto E_0W_0 determinado mediante la ecuación de Stoeckli-Kraehenbuehl en función del área accesible.

CONCLUSIONES

El uso de $ZnCl_2$ y de H_3PO_4 como agentes impregnantes resulta favorable en la síntesis de monolitos de carbón activado utilizando como material precursor cáscara de coco, las estructuras que se obtienen poseen buenas propiedades adsorbentes. Se prepararon seis muestras de monolitos de carbón utilizando por separado los agentes activantes, obteniendo áreas BET entre 832 y 1546 m^2g^{-1} , y volúmenes de microporo entre 0,38 cm^3g^{-1} y 0,81 cm^3g^{-1} . Las mejores características fueron obtenidas en las muestras MDZ32 y MDP32 las cuales se obtuvieron bajo las mismas condiciones, variando únicamente el agente activante. El cambio en la concentración de $ZnCl_2$ generó mayor diferencia entre las características texturales y energéticas de la serie (MDZ) en comparación con la serie MDP del H_3PO_4 . Las calorimetrías de inmersión en benceno mostraron una relación directamente proporcional entre el área BET y la entalpía encontrando valores entre 96,4 Jg^{-1} y 167,9 Jg^{-1} . Se encontró una buena correlación entre el producto E_0W_0 determinado mediante la ecuación de Stoeckli-Kraehenbuehl con los datos de área accesible. Además se observó una cercanía entre los valores de área BET y área accesible, a pesar de que dichos parámetros se determinaron por técnicas de caracterización diferente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Convenio Marco entre la Universidad de los Andes (Colombia) y la Universidad Nacional de Colombia y al Acta de Acuerdo entre los Departamentos de Química de las dos Universidades. Se agradece a las Vicerrectorías de Investigación de las Universidades por su financiamiento parcial para llevar a cabo esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- Martín., Martínez J.M. Adsorción física de gases y vapores por carbones.; Universidad de Alicante (Publicaciones): España, 1990.
- Dinesh, M.; Kunwar P. S.; Vinod K.; Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts—A case study, J. Hazard. Mater, 152, 1045-1052 (2008).
- Laishuan, L.; Zhenyu, L.; Jianli, Y.; Zhanggen, H.; Zenghou, L. Effect of preparation conditions on the properties of a coal-derived activated carbon honeycomb monolith. Carbon, 2836-2842 (2007).
- Yates, M.; Blanco, J.; Avila, P.; Martín M. P. Vapour adsorption capacity of controlled porosity honeycombs monoliths. Micropor. Meso- por. Mater., 219-231 (2003).
- László, K.; Onyestyák, G.; Rochas, C.; Geissler, E. Honeycomb carbon monoliths from Pinus sylvestris. Carbon, 2402-2405 (2005).
- Moreno, J. C.; Giraldo, L. Determination of the Immersion Enthalpy of activated carbon by Microcalorimetry of the Heat Conduction. Inst. Sci. and Technol., 28 (2): 171-178, (2000).
- Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by Immersion calorimetry. Collo. and Surface A.,187, 151-165 (2001).

-
8. Almansa, C.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Adsorption of methane into ZnCl₂ activated carbon derived disc. *Microp. and Mesop. Mater.*, 76, 185-191 (2004).
 9. Nakagawaa, Y.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂. *Microp. and Mesop. Mater.*, 103, 29-34 (2007).
 10. Liu, L. Preparation of activated carbon honeycomb monolith directly from coal. *Carbon*, 44, 1581-1616 (2006).
 11. Sing, K. S. W. Characterization of porous materials: past, present and future. *Colloid and Surfac. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 241 (1-3): 3-7 (2004).
 12. Álvarez, P.; Santamaría, R.; Blanco, C.; Granda, M.; Lignocellulose/pitch based composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* , 649-657 (2005).
 13. Centeno, T.A.; Stoeckli, F. On the specific double layer capacitance of activated carbons, in relation to their structural and chemical properties, *J. Power Sourc.* 154, 314-320 (2006)
 14. Stoeckli, F.; Centeno, T.A., On the determination of surface areas in activated carbons, *Carbon* 43, 1184-1190 (2005).

Remoción de sulfuro de dimetilo mediante biofiltración con bagazo de caña inoculado con *Hyphomicrobium* VS

Héctor Treto Fernández¹, Iván Rodríguez Rico^{1*}, Josefina Jover de la Prida¹, Herman Vanlangenhove²

¹Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química y Farmacia, Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas, Santa Clara, Cuba. ² Departamento de Química Orgánica, Facultad de Biociencia e Ingeniería, Universidad de Ghent, Bélgica

*Dimethyl sulfide removal by biofiltration cane bagasse inoculated with *Hyphomicrobium* VS*

*Remoció de sulfur de dimetil mitjançant biofiltració amb bagàs de canya inoculat amb *Hyphomicrobium* VS*

Recibido: 19 de mayo de 2011; revisado: 23 de julio de 2011; aceptado: 26 de julio de 2011

RESUMEN

La remoción de Sulfuro de dimetilo en una corriente de aire fue evaluada mediante la operación de un biofiltro utilizando bagazo de caña de azúcar como soporte de los microorganismos. El biofiltro fue inoculado con la bacteria *Hyphomicrobium* VS y se analizó el comportamiento del biofiltro para diferentes variables de operación como la eficiencia de remoción (ER) y la capacidad de eliminación (EC) obteniéndose los mejores resultados de remoción para un flujo de 0.03 m³/h con una ER de 97.6 % y una EC de 0.61 gDMS/m³h. También se realizó la caracterización al bagazo empleado como soporte, utilizando las técnicas de análisis elemental, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido.

Palabras clave: Bagazo, biofiltración, *Hyphomicrobium* VS, sulfuro de dimetilo.

SUMMARY

The removal of Dimethyl sulfide in a current of air was evaluated by means of the operation of a Biofilter that used sugarcane bagasse like support of the microorganisms. The Biofilter was inoculated with *Hyphomicrobium* VS and the behavior was analyzed for different operation variables like the removal efficiency (ER) and the elimination capacity (EC) being obtained the best remotion results for a flow of 0.03 m³/h with a ER of 97.6% and a EC 0.61 gDMS/m³h. Also carried out the characterization to the sugarcane

bagasse used like support was realised, using the techniques of elementary analysis, infrared spectroscopy and electronic microscopy of sweeping.

Keyword: Biofilter, dimethyl sulfide, *Hyphomicrobium*VS, sugarcane bagasse.

RESUM

S'ha avaluat la remoció de sulfur de dimetil en un corrent d'aire mitjançant l'operació d'un biofiltre, utilitzant bagàs de canya de sucre com a suport dels microorganismes. El biofiltre va ser inoculat amb el bacteri *Hyphomicrobium* VS i es va analitzar el comportament del biofiltre per a diferents variables d'operació com l'eficiència de remoció (ER) i la capacitat d'eliminació (EC). Els millors resultats de remoció es van obtenir per a un flux de 0,03 m³ / h amb una ER d'97.6% i una EC de 0,61 gDMS/m³h. També es va realitzar la caracterització del bagàs emprat com a suport, utilitzant tècniques d'anàlisi elemental, espectroscòpia infraroja i microscòpia electrònica d'escombratge.

Paraules clau: bagàs, biofiltració, *Hyphomicrobium* VS, sulfur de dimetil

*Autor para la correspondencia: *hectort@uclv.edu.cu; ivanl@uclv.edu.cu; ²herman.vanlangenhove@ugent.be

1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo a la concentración en que son emitidos, los olores pueden llegar a generar una serie de efectos negativos sobre la salud, tales como son dolores de cabeza, náuseas, irritación de ojos y mucosas, parálisis respiratorias e incluso la muerte a altos períodos de exposición y altas concentraciones. A bajas concentraciones, y aún sin generar estos efectos nocivos, su presencia es desagradable y genera malestar a nivel local. [1,2,3]

El sulfuro de dimetilo (DMS) es emitido en muchas actividades industriales como en plantas de tratamiento de aguas residuales, industria de pulpa y papel, tostadoras de café, plantas procesadoras de alimentos e industrias pesqueras. [4,5,6,7]. Se reporta que el sulfuro de dimetilo (DMS) tenga un impacto significativo en el clima de la Tierra y un papel central por el ciclo de azufre [8]. El umbral de detección olfativo (0.001 ppm) de DMS es más bajo que otros compuestos de azufre, tales como metil mercaptano (MM), disulfuro de dimetilo (DMDS), sulfuro de hidrógeno (H_2S), disulfuro de carbono (CS_2), y dióxido de azufre (SO_2) [9]. Dentro de las tecnologías más utilizadas para la minimización de emisiones gaseosas, se encuentran las de tipo convencional. Estas se basan principalmente en las características fisicoquímicas y térmicas de sus componentes. Dentro de estas tecnologías, los procesos más utilizados son los de oxidación térmica y catalítica, incineración, absorción y adsorción. En general, estas tecnologías presentan altas eficiencias de eliminación, pero a expensas de un alto costo de inversión inicial y mantenimiento. [7,10,11,12]

Como alternativa a los tratamientos de tipo convencional, se encuentran los tratamientos biológicos. Una variedad de bacterias pueden utilizar el sulfuro de dimetilo como fuente de carbono y/o azufre y de energía [13]. Microorganismos Metilotróficos como *Hyphomicrobium sp.*, y *Methylophaga sulfidovorans* pueden degradar DMS vía metil mercaptano [13,14], pero la cepa *Methylomicrobium sp* transforma DMS a Oxisulfuro de dimetilo (DMSO) [15]. Algunas cepas sulfooxidantes como *Thiobacillus thioparus* y *Thiobacillus sp.* también degradan DMS vía metil mercaptano [16,17]. Cepas parcialmente fototróficas como *Rhodobacter sulfidophilus* y *Thiocapsa roseopersicina* transforman el DMS a DMSO utilizando un donador de electrones [16, 18], y algunas cepas heterotróficas como *Pseudomonas acidovorans*, *P. fluorescens* y *Acinetobacter sp* también se han encontrado que son capaces de transformar el DMS a DMSO [19, 20, 21]. Este tipo de tratamientos utiliza la capacidad de los microorganismos, principalmente bacterias y hongos de oxidar aeróbicamente compuestos orgánicos y olores a componentes menos contaminantes como CO_2 , agua y biomasa. [22]

La biofiltración es sin duda alguna la tecnología de tratamiento biológico de gases más utilizada. Está caracterizada por el uso de un soporte inorgánico u orgánico tales como aserrín, turba, composta, y otros menos usados, que provee los nutrientes necesarios para el crecimiento de los microorganismos, transformando el soporte orgánico en un filtro biológicamente activo. Al pasar el aire contaminado a través del lecho, los microorganismos presentes en la superficie del soporte degradan los contaminantes. En este aspecto el bagazo de la caña de azúcar puede convertirse en el material apropiado para su empleo como medio de los microorganismos en los biofiltros debido a su bajo costo, su abundancia y a sus características químicas y físicas. [23]

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Soporte empleado y caracterización

Para soporte de los microorganismos en el biofiltro se utilizó bagazo de caña de azúcar proveniente de la Planta Piloto "José Martí" ubicada en la Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas en la provincia de Villa Clara, Cuba.

2.2 Análisis Elemental del bagazo

Mediante el uso de catalizadores es posible quemar en una combustión rápida las muestras orgánicas, transformando todo el hidrógeno en H_2O , el nitrógeno en N_2 , el carbono en CO_2 y el azufre en SO_2 . Los gases resultantes se pasan por una columna cromatográfica para separarlos y cuantificarlos. Este análisis se realiza utilizando un analizador elemental Fison's Instruments EA 1108 CHNS, que permite realizar la determinación simultánea del porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en 15 minutos. [24]

2.3 Análisis infrarrojo

Al bagazo de caña de azúcar, se le realizó un análisis infrarrojo con un espectrofotómetro de IR por Transformada de Fourier (FTIR), marca Nicolet, modelo 20SXB para identificar los grupos químicos presentes en este material utilizado como soporte y completar el estudio de los grupos funcionales. Los experimentos fueron llevados a cabo usando cubetas de KBr para preparar la muestra de bagazo de caña, el rango del espectro varió desde 4000 a 400 cm^{-1} .

2.4 Microscopía electrónica de barrido

La superficie morfológica del sólido fue analizada usando un microscopio electrónico de barrido Leo Gemini 1530 a un voltaje de aceleración de 5 kV y a una distancia de trabajo de 5 mm.

2.5 Preparación del bagazo

El bagazo de caña fue tamizado hasta obtener partículas entre 4 y 8 milímetros pues tamaños grandes: (>30 mm), darían una densidad de empaque baja (kg bagazo/m³ reactor), y posibilidad fuerte de acanalamiento, ambos factores promueven capacidades de eliminación (CE) bajas. Por otro lado la caída de presión dP, es muy baja; tamaños pequeños (2-3 mm), darían densidades altas pero dP muy altas, acanalamiento posible para el líquido y dificultad de homogenizar. [25]

El bagazo tamizado fue lavado tres veces con agua destilada, secado durante un día a 800 C y luego esterilizado durante 15 minutos a 0,1MPa.

2.6 Microorganismos y medio de cultivo

Hyphomicrobium VS creció utilizando un medio que contenía 3 g /L, K_2HPO_4 , 3g/L KH_2PO_4 , 3g/L NH_4Cl , 0.5 g/ L $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ y 0.01 g /L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ a pH 7, con la adición de 1 % volumen de Metanol [26] *Hyphomicrobium VS* se cultivó inicialmente añadiendo 50 μ L de la cepa (que se mantenía a - 80^o C en Glicerol) a 5 ml del medio mineral que contenía 1 % Metanol. Esta suspensión se incubó por 5 días a 37^o C. Para el crecimiento del *Hyphomicrobium VS*, 20 ml de esta precultivo fue centrifugado y lavado dos veces con solución salina (0.9 % NaCl) y añadida a 1 Litro de medio mineral. Esta suspensión fue provista de 100 pmmv de DMS en aire (200 ml /min) hasta que el crecimiento fue visible. Luego se inocularon estos microorganismos en el bagazo y este fue incorporado al biofiltro.

2.7 Método Analítico

Las concentraciones de sulfuro de dimetilo (DMS) fueron medidas en un cromatógrafo Varian 3700 equipado con un detector de flama ionizada y una columna de 30 m CO – SIL 5 CB empacada con un diámetro interno de 0.53 mm y un espesor de la película de 5 μm .

Jeringas de precisión analítica (Alltech Ass) fueron utilizadas para inyectar 1 ml de la muestra de gas en el cromatógrafo de gases.

2.8 Sistema de biofiltración y condiciones de operación del biofiltro.

El biofiltro fue construido empleando Plexiglás con un diámetro interno de 0.045 m y con un volumen de empaque de 1.5 litros. Todas las conexiones realizadas fueron hechas con Teflón. La evaluación del biofiltro fue realizada en los laboratorios del grupo ENVOG de la Universidad de Ghent en Bélgica. El sistema de biofiltración se muestra en la figura 1.

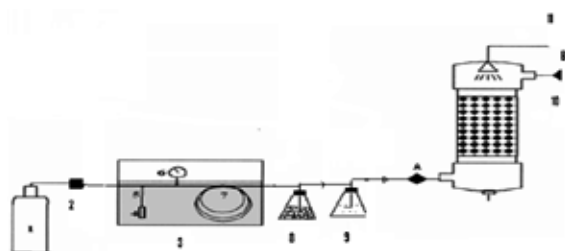


Figura 1. Esquema del sistema de Biofiltración. 1 Botellón de aire seco, 2 Controlador de flujo másico, 3 Piscina de agua con Termostato, 4 reservorio de DMS, 5 Tubo capilar, 6 manómetro, 7 tuberías capilares, 8 Mezclador, 9 Humidificador, 10 Biofiltro, 11 Ducha para la humidificación del soporte, A Puerto para muestras a la entrada del biofiltro, B Puerto para muestras a la salida del biofiltro.

El biofiltro inoculado con *Hyphomicrobium VS* fue operado variando los flujos de aire y las concentraciones de DMS a la entrada, las condiciones de operación se muestran en la Tabla 1. Los experimentos se realizaron a pH 7 y a 25°C.

Tabla 1. Condiciones de Operación del Biofiltro

Tiempo de operación (d)	EBRT (s)	Carga de entrada (g DMS /m3h)	Concentración inicial (ppmv DMS)
0-30	180	0.62	12
31-60	90	1.25	12
61-90	180	2.6	50
91-120	90	5.2	50

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis Elemental del bagazo

En la Tabla 2 se muestran los resultados del análisis elemental realizado al bagazo de caña.

Tabla 2. Análisis elemental del bagazo de caña empleado en la biofiltración.

Material	Análisis elemental				
	% C	% H	% N	% S	% O
Bagazo	43.03	6.42	0.60	-	49.95

Como se puede apreciar el bagazo empleado como soporte de los microorganismos en el biofiltro está constituido fundamentalmente por oxígeno y carbono y en menor porcentaje por hidrógeno y nitrógeno.

3.2 Análisis infrarrojo

El espectro infrarrojo por Transformada de Fourier de la muestra sólida se muestra en la Fig.2. Las bandas características IR para materiales lignocelulósicos como el bagazo de caña puede dividirse en cuatro regiones: el ancho de la banda del grupo hidroxilo (3200-3600 cm^{-1}), las bandas de alargamiento de CH, CH₂ Y CH₃ (2800-3000 cm^{-1}), las bandas de extensión del grupo carbonilo (1550-1750 cm^{-1}) y la región marcada por debajo de 1550 cm^{-1} en la cual el pico del IR no está claro por la interacción compleja de sus sistemas de vibraciones.

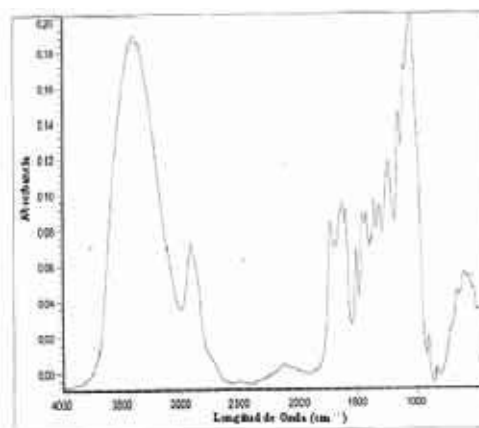


Figura2. Espectro infrarrojo del bagazo de caña empleado como soporte en el Biofiltro.

Dos bandas de absorción fueron centradas a 1634 y 1733 cm^{-1} . De acuerdo a la literatura la banda de absorción del grupo éster y carboxilo en los compuestos orgánicos es aproximadamente 1740 cm^{-1} , el número de onda de la banda de absorción del ión carboxilato alrededor de 1620 cm^{-1} [27]. Por lo tanto puede concluirse que la banda de absorción a 1733 cm^{-1} se atribuye a la absorción de los grupos éster y carboxilos, quizás la banda de absorción a 1634 cm^{-1} puede corresponder a la absorción del ión carboxilato. El pico intenso a 1054 cm^{-1} junto con el pico débil a 1250 cm^{-1} y el hombro a 1162 cm^{-1} son vibraciones de alargamiento del C-O de éteres y alcoholes [28].

3.3 Microscopía electrónica de barrido

La fig.3 muestra una microfotografía de la microscopía electrónica de barrido del bagazo de caña usado como soporte, puede observarse que el material presenta una superficie irregular y con porosidad, lo cual puede ayudar a la inmovilización de las células microbianas utilizadas en esta investigación.

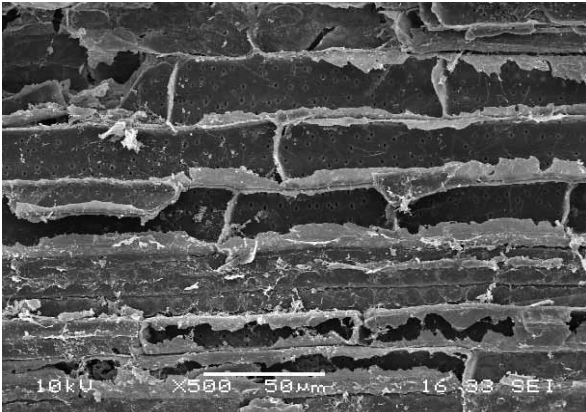


Figura 3. Microscopía electrónica de barrido del bagazo utilizado. Imagen ampliada 500 veces.

3.4 Remoción de sulfuro de dimetilo.

En la Fig. 4 se muestra el comportamiento de la remoción de sulfuro de dimetilo (DMS) en bagazo de caña como soporte.

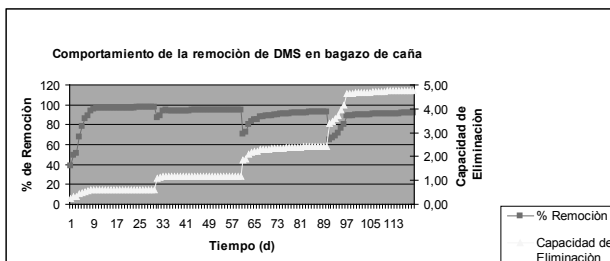


Figura 4. Comportamiento de la remoción de DMS en bagazo de caña utilizando *Hyphomicrobium VS*

Durante los primeros 30 días el biofiltro fue operado a un flujo de $0.03 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ y una concentración de entrada de 12 ppmv alcanzándose al cabo de 8 días un % de Remoción de 94 % estabilizándose su funcionamiento a partir de los 10 días con una remoción del 96 % y una capacidad de eliminación (CE) de $0.60 \text{ gDMS/m}^3\text{h}$. Como se observa en la figura 4 a partir de los 24 días de operación del biofiltro se obtiene la máxima remoción de 97.6 %.

A los 31 días de funcionamiento del biofiltro, se duplica el flujo de alimentación manteniendo la concentración de entrada de 12 ppmv de DMS trayendo como consecuencia la disminución de la ER hasta un 87 % y elevándose la CE a $1.09 \text{ gDMS/m}^3\text{h}$. A los 4 días de operación en las condiciones anteriormente señaladas se alcanza más del 94 % de remoción de sulfuro de dimetilo (figura 4). Se obtienen resultados semejantes de CE con los reportados por otros investigadores en [29,30] cuando usan procesos de biofiltración en condiciones experimentales análogas de temperatura y tipo de microorganismo, pero con soporte de cáscara de árboles. [30]

A los 61 días de operación se continúan los experimentos con una concentración de entrada de 50 ppmv de DMS a un flujo de entrada de $0.03 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Como se observa en la figura 4 el por ciento de remoción disminuye hasta 71 % debido al aumento de la carga hasta los $2.60 \text{ gDMSm}^{-3}\text{h}^{-1}$ (Tabla 2). Este comportamiento puede deberse a las nuevas condiciones del medio que son severas por lo que la cepa *Hyphomicrobium VS* necesita adaptarse a las mismas, lo cual se logra los 12 días en que se alcanza un 90.1 % de remoción.

Cuando se duplica la carga a los 91 días hasta $5.20 \text{ gDMSm}^{-3}\text{h}^{-1}$ el % de remoción disminuye bruscamente hasta 65 %, estabilizándose a los 11 días de funcionamiento a estas condiciones lográndose del 90 % hasta el final de los experimentos. Durante esta etapa el biofiltro alcanza su máxima capacidad de eliminación de $4.76 \text{ gDMSm}^{-3}\text{h}^{-1}$. En este trabajo se muestra la posibilidad del empleo del bagazo de caña como soporte en biofiltración para la eliminación del sulfuro de dimetilo al igual que otros autores usaron el mismo soporte en biofiltración para el tratamiento de emisiones gaseosas conteniendo H_2S en aire contaminado [31].

4. CONCLUSIONES

Los experimentos realizados muestran la viabilidad del uso del bagazo de caña de azúcar como soporte en la biofiltración. El biofiltro inoculado con *Hyphomicrobium VS* alcanza una máxima eficiencia de remoción de 97.6 % a un flujo $0.03 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ y una concentración de entrada de 12 ppmv de sulfuro de dimetilo. La máxima capacidad de eliminación de DMS de $4.76 \text{ gDMSm}^{-3}\text{h}^{-1}$ se obtiene a un flujo de $0.06 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ y 50 ppmv de DMS a la entrada del biofiltro.

El sistema empleado es propuesto como una alternativa efectiva para el tratamiento de aire contaminado con DMS para concentraciones moderadas de 12 a 50 ppmv.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la colaboración del Programa α fa, Formación Científica y Técnica. BIOPROAM Bioprocesos: Tecnologías limpias para la protección y sustentabilidad del Medio Ambiente Contrato N° AML/190901/06/18414/II-0548-FC-FA y al grupo ENVOC de la Universidad de Ghent, Bélgica.

BIBLIOGRAFÍA

1. Smet E, Van Langenhove H. Abatement of volatile organic sulfur compounds in odorous emissions from the bio-industry, *Biodegradation* 9:273–284 (1998).
2. De Bo Inge, Van Langenhove H. Removal of dimethyl sulfide from waste air in a membrane bioreactor. *Desalination* 148:281–287 (2002).
3. Shareefdeen Z, Herner B, Webb D, Polenek S, Wilson S. Biofiltration removes VOC Emissions from a printed circuit board manufacturing facility. *AWMA 94th Annual Conference*, Orlando, Florida, June 24–28 (2001).
4. Shareefdeen Z, Biran H, Wilson S. Biofiltration of nuisance sulfur gaseous odors from a meat rendering plant. *J Chem Technol Biotechnol* 77:1–4 (2002).
5. Chan AA. Attempted biofiltration of reduced sulphur compounds from a pulp and paper mill in Northern Sweden. *Environ Prog* 25:152–160 (2006).
6. Cheng X, Peterkin E, Burlingame GA. A study on volatile organic sulfide causes of odors at Philadelphia's Northeast Water Pollution Control Plant. *Water Res* 39:3781–3790 (2005).
7. Arellano L, Revah S, Ramírez M, Gómez J, Cantero D. Dimethyl sulphide degradation using immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter. *Environmental Technology* 12:1273–1279 (2009).

8. Welsh DT. Ecological significance of compatible solute accumulation by micro-organisms: from single cells to global climate. *FEMS Microbiol Rev* 4:263-290 (2000).
9. Tsai CH, Huang YJ, Chen JC, Liao WT. Deodorization of dimethyl sulfide using a discharge approach at room temperature. *J Air Waste Manage Assoc* 53:1225-1232 (2003).
10. Luvsanjanba M, Sercu B, Van Peteghem J, Van Langenhove H. Long-term operation of a thermophilic biotrickling filter for removal of dimethyl sulfide. *Chemical Engineering Journal* 142: 248-255 (2008).
11. Shareefdeen Z, Herner B, Wilson S. Biofiltration eliminates nuisance chemical odors from industrial air streams. *J Ind Microbiol Biotechnol.* 30: 168-174 (2003).
12. Bo ID, Heyman J, Vincke J, Verstraete W, Van Langenhove H. Dimethyl sulfide removal from synthetic waste gas using a flat poly(dimethylsiloxane)-coated composite membrane bioreactor. *Environ Sci Technol* 37:4228-4234 (2003).
13. Ito T, Miyaji T, Nakagawa T, Tomizuka N. Degradation of dimethyl disulfide by *Pseudomonas fluorescens* strain 76. *Biosci Biotechnol Biochem* 71:366-370 (2007).
14. De Zwart JMM, Nelisse PN, Kuenen JG. Isolation and characterization of *Methylophaga sulfidovorans* sp.nov: an obligately methylotrophic, aerobic, dimethylsulfide oxidizing bacterium from a microbial mat. *FEMS Microbiol Lett* 20:261-270 (1996).
15. Zhang L, Hirai M, Shoda M. Removal characteristics of dimethyl sulfide, methanethiol and hydrogen sulfide by *Hyphomicrobium* sp. I55 isolated from peat biofilter. *J Ferment Bioeng* 72:392-396 (1991).
16. Fuse H, Ohta M, Takimura O, Murakami K, Inoue H, Yamaoka Y. Oxidation of trichloroethylene and dimethyl sulphide by a marine ethylomicrobium strain containing soluble methane monooxygenase. *Biosci Biotechnol Biochem* 62:1925-1931(1998).
17. Hanlon SP, Holt RA, Moore GR, McEwan AG. Isolation and characterization of a strain of *Rhodobacter sulfidophilus*: a bacterium which grows autotrophically with dimethylsulphide as electron donor. *Microbiol* 140:1953-1958 (1994).
18. Visscher PT, Van Gemerden H. Photo-autotrophic growth of *Thiocapsa roseopersicina* on dimethyl sulfide. *FEMS Microbiol Lett* 81:247-250 (1991).
19. Visscher PT, Taylor BF. A new mechanism for the aerobic catabolism of dimethyl sulfide. *Appl Environ Microbiol* 59:3784-3789 (1993).
20. Zhang L, Kuniyoshi I, Hirai M, Shoda M. Oxidation of dimethyl sulfide by *Pseudomonas acidovorans* DMR-11 isolated from peat biofilter. *Biotechnol Lett* 13:223-228 (1991).
21. Pol A, Op den Camp H, Mees M, Kersten M, Van der Drift C. Isolation of a dimethylsulfide-utilizing *Hyphomicrobium* species and its application in biofiltration of polluted air. *Biodegradation* 5:105-112 (1994).
22. Shu C, Chen C. Enhanced removal of dimethyl sulfide from a synthetic waste gas stream using a bioreactor inoculated with *Microbacterium* sp.NTUT26 and *Pseudomonas putida*. *J Ind Microbiol Biotechnol.* 10: 1007-1017 (2009).
23. Devinny J, Dehusses M. . Biofiltration for Air Pollution Control. pp. 15. Lewis publisher: Boca Ratón, Florida. (1999).
24. Martín Lara M. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis para optar por el grado de Doctor Universidad de Granada, España. (2008).
25. Cárdenas B, Revah S. Tratamiento biológico de compuestos orgánicos volátiles de fuentes fijas., INE-Semarnat, México. (2003).
26. Sercu B, Nuñez D, Van Langenhove H, Aroca G, Verstraete W. Operational and Microbiological Aspects of a Bioaugmented Two-Stage Biotrickling Filter Removing Hydrogen Sulfide and Dimethyl Sulfide. *Biotechnology and Bioengineering* 90:2-12 (2005).
27. Roeges, N. A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures, Wiley, New York, (1994).
28. Martín Lara M, Pagnanelli F, Mainelli S, Calero M, Toro L. Chemical treatment of olive pomace: effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity, *J. Hazard. Mater.* 156:448-457 (2008).
29. Luvsanjamba M., Kumar A, Van Langenhove H. Removal of dimethyl sulfide in a thermophilic membrane bioreactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 10:1002-1010 (2008).
30. Smet E, Chasaya G, Van Langenhove H and Verstraete W, The effect of inoculation and the type of carrier material used on the biofiltration of methyl sulfides. *Appl Microbiol Biot.*45:293-298 (1996).
31. Jover J, Ramírez M, Rodríguez I, Gómez J.M, Cantero D. Evaluation of two methods for pH control in a Biofilter packed with sugarcane bagasse for hydrogen sulphide removal. Conference on Biofiltration for Air Pollution Control. Washington D.C. (2010).

Solvent and compartmentalization effects on the photophysics of 4-(benzothiazol-2-yl)-N,N-diphenylaniline

Silvana Valdebenito, Renzo Zanocco, Germán Günther, Else Lemp and Antonio L. Zanocco*

¹Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica, Casilla 233, Santiago - 1, Santiago, Chile,

Efectos de disolvente y la compartimentalización en la fotofísica de 4 - (benzotiazol-2-il)-N, N-diphenylaniline
Efectes de dissolvent i la compartimentació fotofísica de 4 - (benzotiazol-2-il)-N, N-diphenylaniline

Recibido: 20 de mayo de 2011; aceptado: 26 de mayo de 2011

RESUMEN

Se estudiaron las propiedades fotofísicas del 4-(benzotiazol-2-il)-N,N-difenilamnilina en una serie de solventes. Los espectros de absorción UV-Vis, son independientes de la polaridad del solvente, mientras que los espectros de fluorescencia obtenidos en el mismo conjunto de solventes muestran un importante efecto solvatoacrómico que produce grandes corrimientos de Stokes. Se emplearon relaciones lineales de energía libre de solvatación para correlacionar la posición del máximo del espectro de fluorescencia con parámetros empíricos microscópicos del solvente. Este estudio, indica que durante el proceso de excitación, se produce una significativa transferencia intramolecular de carga. Además, un análisis del comportamiento solvatoacrómico de los espectros de fluorescencia y de absorción UV-Vis en términos de la ecuación de Lippert-Mataga, muestra un gran aumento del momento dipolar en el estado excitado, el que es también compatible con un estado excitado con transferencia intramolecular de carga. Considerando estas propiedades, nosotros exploramos el potencial uso de esta prueba fluorescente en la determinación de parámetros termodinámicos de sistemas micelares. Nosotros encontramos que el 4-(benzotiazol-2-il)-N,N-difenilamnilina, puede ser ventajosamente empleado para determinar valores de la CMC de surfactantes iónicos (dodecil sulfato de sodio) y no iónicos (Tritón X-100 y monocrato de sacarosa) y las constantes de reparto de n-alcoholes en micelas de SDS.

Palabras clave: Fotofísica; benzotiazoles; transferencia intramolecular de carga; micelas; CMC; constante de reparto.

SUMMARY

The photophysical properties of 4-(benzothiazol-2-yl)-N,N-diphenylaniline, were studied in a series of solvents. UV-Vis absorption spectra are insensitive to solvent polarity whereas the fluorescence spectra in the same solvent set show an important solvatochromic effect leading to large Stokes shifts. Linear solvation energy relationships were employed to correlate the position of fluorescence spectra maxima with microscopic empirical solvent parameters. This study indicates that important intramolecular charge transfer takes place during the excitation process. In addition, an analysis of the solvatochromic behavior of the UV-Vis absorption and fluorescence spectra in terms of the Lippert-Mataga equation, shows a large increase of

the excited-state dipole moment, which is also compatible with the formation of an intramolecular charge-transfer excited state. Given the above properties, we explored the potential of this fluorescent probe for the determination of thermodynamic parameters of micellar systems. We found that 4-(benzothiazol-2-yl)-N,N-diphenylaniline can be advantageously employed to determine CMC values of ionic (sodium dodecyl sulfate) and non-ionic (Triton X-100 and sucrose monocrate) surfactants and the partition constant of n-alcohols in SDS micelles.

Keywords: Photophysics; benzothiazoles; intramolecular charge transfer; micelles; CMC; partition constant.

RESUM

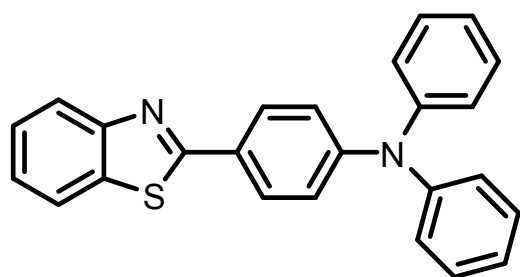
Es van estudiar les propietats fotofísiques del 4 - (benzotiazol-2-il)-N, N- difenilamnilina en una sèrie de solvents. Els espectres d'absorció UV-Vis, són independents de la polaritat del solvent, mentre que els espectres de fluorescència obtinguts en el mateix conjunt de solvents mostren un important efecte solvatoacròmic que produeix grans desplaçaments de Stokes. Es van emprar relacions lineals d'energia lliure de solvatació per correlacionar la posició del màxim de l'espectre de fluorescència amb paràmetres empírics microscòpics del solvent. Aquest estudi, indica que durant el procés d'excitació, es produeix una significativa transferència intramolecular de càrrega. A més a més, una anàlisi del comportament solvatoacròmic dels espectres de fluorescència i d'absorció UV-Vis en termes de l'equació de Lippert-Mataga, mostra un gran augment del moment dipolar en l'estat excitat, el que és també compatible amb un estat excitat amb transferència intramolecular de càrrega. Considerant aquestes propietats, es va explorar el possible ús d'aquesta prova fluorescent en la determinació de paràmetres termodinàmics de sistemes micel·lars. Es va trobar que el 4-(benzotiazol-2-il)-N,N- difenilamnilina, pot ser emprat avantatjosament per determinar valors de la CMC de surfactants iònics (dodecil sulfat de sodi) i no iònics (Tritó X-100 i monocrato de sacarosa) i les constants de repartiment de n-alcoholes en micel·les de SDS.

Paraules clau: Fotofísica; benzotiazol, transferència intramolecular de càrrega; micel·la, CMC, constant de repartiment.

*Corresponding author: azanocco@ciq.uchile.cl
Phone: 56-2-9782878, Fax: 56 - 2 - 9782868.

INTRODUCTION

Exploring new fluorescent dyes and expanding the tool box of the currently available fluorescent probes for the monitoring of chemical and biological systems and processes is a challenge crucial to several research areas. The small benzothiazole nucleus has been incorporated into a wide variety of fluorescent probes. Accordingly, studies on the absorptive and emissive characteristics of benzothiazole derivatives with the aim of accounting for their applications are currently carried out. This family of compounds is endowed with large absorption coefficients in the ultraviolet, fluorescence quantum yields close to unity in a large variety of solvents, and high photostability [1,2]. These properties make benzothiazoles excellent fluorophores for a large variety of applications. Over the last few years, benzothiazoles have been studied mainly for two-photon spectroscopy developments [3,4], as amyloid fluorescent markers [5], for the quantification of metal ions [6-8], DNA detection [9,10], development of 'click-on' fluorogenic dyes [11] and in the study and determination of properties of micro-compartmentalized systems [12-14]. Recently, Wang et al., as part of a work on the synthesis and characterization of a series of dipolar compounds containing donor and acceptor materials of triphenylamine-benzothiazole [15], showed that 4-(benzothiazol-2-yl)-N,N-diphenylaniline (Figure 1) has a high extinction coefficient and fluoresces efficiently in chloroform ($\Phi_F = 0.66$). However, this fluorescent probe neither has been fully characterized nor studies on its applications have been reported. In connection with our studies on the solvent effect on photophysics of naphthoxazole derivatives, we synthesized several benzothiazoles, including 4-(benzothiazol-2-yl)-N,N-diphenylaniline, DPAPBTZ. We report in this work the results of the study of effect of solvent and compartmentalization on the steady-state fluorescence of DPAPBTZ. The results suggest that it is a valuable fluorescent probe to determine thermodynamic parameters of micellar systems such as critical micellar concentration and partition constant of added compounds.



4-(benzothiazol-2-yl)-N,N-diphenylaniline

Figure.1 Molecular structure of DPAPBTZ

EXPERIMENTAL DETAILS

General

All solvents used in the syntheses, spectroscopic and kinetic measurements were of reagent grade, spectroscopic or HPLC quality. NMR spectra were recorded in a Bruker Advance 300 MHz spectrometer. Chemical shifts

are referred to the internal standard tetramethylsilane, TMS. Steady state fluorescence spectra were recorded in a ISS PC1 spectrofluorometer and the UV-Vis spectra in a Unicam UV-4 spectrophotometer.

Chemical Synthesis

4-(benzo[d]thiazol-2-yl)-N,N-diphenylaniline was synthesized employing a modification of a method previously described in the literature [16]. Briefly, in a porcelain mortar a mixture of 2-aminothiophenol (1 mmol), 4-diphenylaminobenzaldehyde (1 mmol) and a catalytic quantity of sublimed molecular iodine (0.5 mmol) was carefully blended at room temperature for 15 min. The reaction completion was verified using thin-layer chromatography. Then, the mixture was dissolved in small volume of methylene dichloride and chromatographed over silica gel using petroleum ether-ethyl acetate (4:1) to afford the pure product. Yield 96%, m.p. = 146-149 °C, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 8.01 ppm (d, $J_d = 8.2$ Hz, 1H), 7.92 ppm (d, $J_d = 8.8$ Hz, 2H), 7.86 ppm (d, $J_d = 8.2$ Hz, 1H), 7.46 ppm (t, $J_t = 7.6$ Hz, 1H), 7.37-7.24 ppm (m, 6H), 7.19 – 7.06 ppm (m, 7H).

Methods

Fluorescence quantum yields, Φ_F , were measured by the comparative method described by Eaton and Demas [17-18], using quinine sulphate in 0.1N sulfuric acid ($\Phi_F = 0.55$) as reference. Optical densities of sample and reference solutions were set below 0.2 at the excitation wavelength and the fluorescence spectra were corrected by using rhodamine G as reference. Sample quantum yields were evaluated by using equation (1):

$$\Phi_x = \left(\frac{\text{Grad}_x}{\text{Grad}_{Act}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{Act}^2} \right) \Phi_{Act} \quad (1)$$

where Grad_x and Grad_{Act} are the slope of integrated fluorescence vs. absorbance plots for the sample and the actinometer, respectively, and η_x and η_{Act} are the refractive index of sample and actinometer solutions, respectively. Geometry optimizations, energy evaluations, Franck-Condon transition calculations and Onsager cavity radius calculations were carried out with Gaussian 09W, Revision B.03 package [19].

RESULTS AND DISCUSSION

Absorption Spectra

The absorption spectrum of DPAPBTZ was determined in a large set of solvents of different polarity and proton donating capacity at room temperature. Figure 2 shows the absorption spectra in selected solvents representatives of the polarity scale, including non-polar, polar, and polar protic solvents. The corresponding spectral data are summarized in Table 1. DPAPBTZ display absorption spectra with an intense low-energy broad band with maximum wavelength near to 372 nm. The molar extinction coefficient at the maximum wavelength are high, (2.02 – 2.33) $\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The wavelength of the absorption maximum located around of 372 nm is almost insensitive on the solvent polarity. Only in non-polar solvents, such as cyclohexane and heptane, a fair vibrational fine structure was observed, consistent with the $\pi-\pi^*$ nature of the transition and to some extent due to the partial double bond

character of the bridge between the thiazole ring and the 4-diphenylamino phenyl substituent [20].

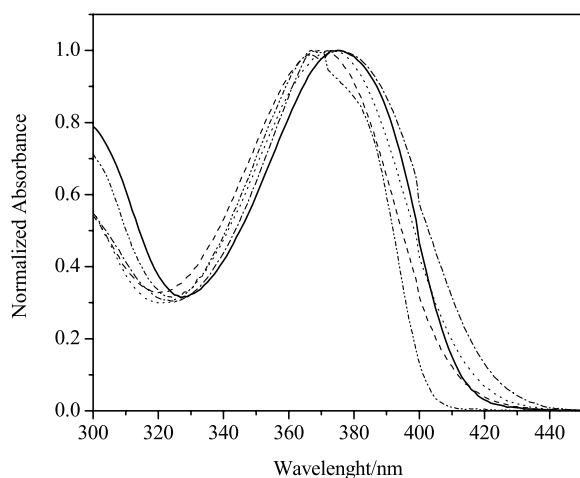


Figure 2. Absorption spectra of DPAPBTZ in selected solvents: — Benzene, --- ACN,Methanol, -.-.- Formamide, -.-.-.- Heptane.

We calculated the spectra employing the DFT formalism (B3LYP-6311g+) for structure optimization and ZINDO-S, CIS and TD-SCF to calculate the vertical Franck-Condon transitions. Our calculations in gas phase, show that the CIS (6-31g basis) underestimate λ_{max} values by a large amount, whereas ZINDO-S and TD-SCF (DFT 6311+g level of theory), predict vertical transitions at 386.6 nm ($f = 1.13$) and 384.7 nm ($f = 0.86$), respectively, in good agreement with the experimental values. Inclusion of the PCM solvation model, red-shifts the low energy vertical Franck-Condon transition when methanol (395 nm) and water (406 nm) are employed as solvents. In addition, molecular orbital analysis indicates a $\pi-\pi^*$ transition from valence HOMO orbital to the LUMO

orbital. These results are comparable to those reported for benzothiazole-based fluorophores [3,15] and structurally related compounds such as benzoxazoles [21].

Emission Spectra

DPAPBTZ exhibits an intense emission spectrum. The position of the fluorescence maximum is strongly affected by the solvent polarity, a red-shift being observed upon increasing the solvent polarity (Figure 3). Such behavior indicates that the fluorescent state would be a highly polar state with an important charge transfer character. The relevant absorption and emission parameters in the solvent set employed are included in Table 1.

A deeper rationalization of solvent-induced shift of the fluorescence spectra can be obtained from the analysis of the fluorescence maximum dependence on microscopic solvent parameters by employing linear solvation energy relationship, LSER, equations.

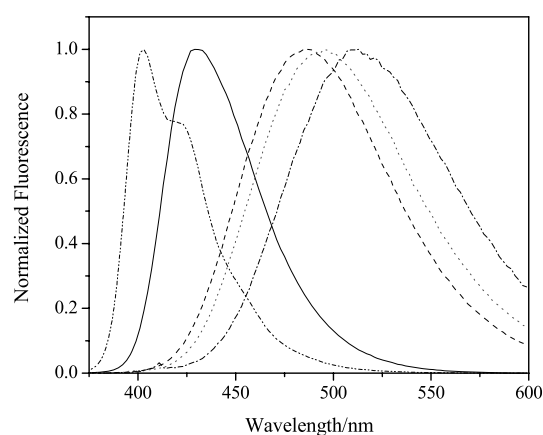


Figure 3. Normalized fluorescence spectra of DPAPBTZ in solvents representative of the polarity scale: — Benzene, --- ACN, Methanol, -.-.- Formamide, -.-.-.- Heptane.

Table 1. Absorption and fluorescence spectral properties of DPAPBTZ in protic and non-protic solvents

	Solvent	$\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$	λ_{max}^{abs}/nm	λ_{max}^{em}/nm	$\Delta Stokes/cm^{-1}$	Φ_F
1	Acetone	22765	372	471	5650	0.56
2	ACN	21259	370	487	6493	0.47
3	Benzene	23310	375	430	3411	1.00
4	1-Butanol		372	470	5605	0.71
5	Cyclohexane	21978	370	405	2336	1.00
6	Chloroform		376	456	4666	0.85
7	Methylene dichloride		375	466	5207	0.75
8	Dioxane	22115	373	437	3926	1.00
9	Dimethylacetamide		375	476	5658	0.60
10	DMF	23009	373	482	6063	0.54
11	DMSO	23140	375	488	6175	0.53
12	Ethanol		373	481	6020	0.56
13	Ethyl acetate		371	448	4633	0.40
14	Ethyl ether		376	430	4714	0.62
15	Formamide		373	508	6608	0.21
16	n-Heptane		373	407	4587	0.91
17	Methanol	22098	374	495	6536	0.30
18	2-Propanol		372	468	5514	0.36
19	Trifluoroethanol	20200	372	502	5514	0.01
20	Tetrahydrofuran		374	448	4416	0.77
21	Toluene		376	431	3393	0.98
22	Water		372	462	5236	0.03

To do this, we employed the semiempirical solvatochromic equation of Taft, Kamlet et al. (equation 2)[22,23]:

$$\bar{\nu}_F = \bar{\nu}_0 + a\pi^* + d\delta + b\alpha + c\beta + h\rho_H^2 \quad (2)$$

In equation (2), π^* accounts for polarizabilities and dipolarities of solvent [24,25], δ is a correction term for polarizability, α corresponds to the hydrogen bond donor solvent ability, HBD, β indicates solvent capability as a hydrogen bond acceptor, HBA, and ρ_H is the Hildebrand parameter, a measure of disruption of solvent-solvent interactions in creating a cavity [22]. The coefficients of the LSER equation (equation (2)) obtained by multilinear regression analysis of the dependence of $\bar{\nu}_F$ on the solvent parameters are given in Table 2 and the correlation between the experimental and calculated values of the fluorescence maximum is shown in Figure 4. This analysis is supported by purely statistical criteria. To sum up, sample size, N, correlation coefficient, R, standard deviation, SD, and the Fisher index of equation reliability, F, indicates the quality of the overall correlation equation. The reliability of each term is indicated by t-statistic, t-stat, and the variance inflation factor, VIF. Suitable quality is indicated by large N, F, and t-stat values, small SD values, and R and VIF values close to one [26]. Also, we analyzed the dependence of the fluorescence maximum on solvent by using the solvent parameters proposed by Catalán et al., the SPP general solvent scale [27], the SA [28] and SB [29] specific solvent scales. These parameters are orthogonal and support the use of these scales for the multiparametric analysis of data sets sensitive to the solvent effect on the basis of equation 3:

$$\bar{\nu}_F = \bar{\nu}_0 + aSPP + bSA + cSB \quad (3)$$

where SPP, SA and SB are the corresponding polarity/polarizability, acidity and basicity values for a solvent; coefficients a , b and c denote the sensitivity of the measured property to such effects; and $\bar{\nu}_0$ is the property value in the absence of solvent (i.e. the gas phase, which is given a zero value in these scales). Each of these scales (SPP, SB and SA) has previously been correlated with other solvent scales and found to be pure scales for the respective effects.

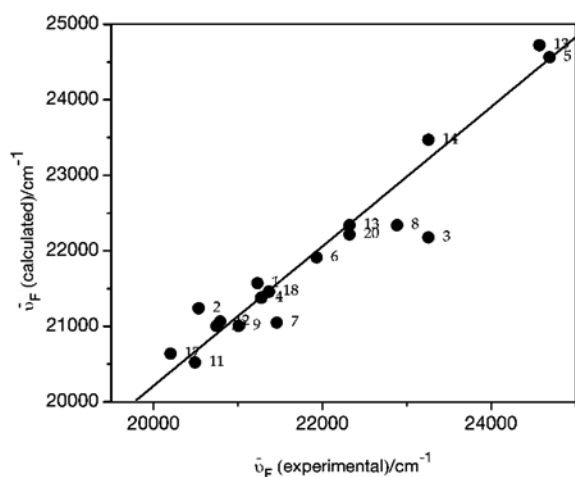


Figure 4. Plot of $\bar{\nu}_F^{Em_{Max}}$ (calculated) vs. $\bar{\nu}_F^{Em_{Max}}$ (experimental). Calculated $\bar{\nu}_F^{Em_{Max}}$ obtained according to the equation $\bar{\nu} = 24563.1 - 4042.2\pi^* - 1528.6\alpha$. Labels correspond to the list of Table 1.

The coefficients of the SPP equation obtained by multilinear regression analysis for the dependence of the fluorescence maximum on solvent parameters are given in Table 2 and the correlation between the experimental and calculated values of the fluorescence maximum is shown in Figure 5.

Results in Table 2 show that not all descriptors are important. Descriptor coefficients accepted in the correlation equation were those that have a significance level ≥ 0.95 . Accordingly, both, the β and the ρ_H parameters were not included in LSER correlation for DPAPBTZ. The LSER coefficients in Table 2, indicate that the energy of the fluorescent state decrease in solvents with largest capacity to stabilize charges and dipoles and in strong HBD solvents. This result support an emissive state with a strong intramolecular charge transfer character which is stabilized in solvents with high π^* values. Further stabilization of the excited state is obtained from the interactions of HBD solvents with the most negative centre of the singlet excited state. We perform the optimization of the excited state using TD-DFT formalism (B3LYP-6311g+dp) and the PCM solvation model in methanol as solvent. The result, as expected, indicates that the most negative centre of the molecule in the excited state corresponds to the oxazole ring which probably undergoes hydrogen bonding like interactions with HBD solvents.

Table 2. Correlation equations for the dependence of the $\bar{\nu}_{Max}^{Em}$ (expressed in cm^{-1}) on the solvent parameter

$$\bar{\nu}_F = \bar{\nu}_0 + a\pi^* + b\alpha$$

	$\bar{\nu}_0$	a	b
Coeff	24563.1	-4042.2	-1528.6
\pm	225.3	349.9	208.3
t-stat	109.0	-11.5	-7.3
P(2-tail)	<0.0001	<0.0001	<0.0001
N = 19		R = 0.96	F = 100

$$\bar{\nu}_F = \bar{\nu}_0 + aSPP + bSA$$

	$\bar{\nu}_0$	a	b
Coeff	29141.4	-8723.8	-1740.1
\pm	450.4	567.6	306.7
t-stat	64.5	-15.4	-5.8
P(2-tail)	<0.0001	<0.0001	<0.0001
N = 20		R = 0.98	F = 181.9

Similar results on the solvent effect were obtained employing equation 3. With this equation, SPP and SA were included in the correlation. Furthermore, the large values of the SPP coefficient in comparison to the SA coefficient (Table 2) emphasizes the strong charge transfer character of the excited singlet, accounting for the large red-shift of the emission observed in polar solvents.

Fluorescence quantum yields measured in a series of solvent are included in Table 2. The data show that in non-polar solvents such as benzene fluorescence quantum yields are close to 1. The smaller quantum yields, around 0.03-

0.01, were found in polar protic solvents such as water and trifluoroethanol. In polar non-protic solvents, fluorescence quantum yields take intermediary values, in the range 0.6 to 0.9. These results, suggest an important increase in the dipole moment of the relaxed S_1 excited state of the molecule during its lifetime. The ICT state favoured in polar/protic solvents is consistent with the high dipole moment that characterises this state, and decays without any appreciable energy barrier [30, 31]. This extra deactivation process decreases the fluorescent efficiency of the *DPAPBTZ* fluorescent probe in polar protic solvents.

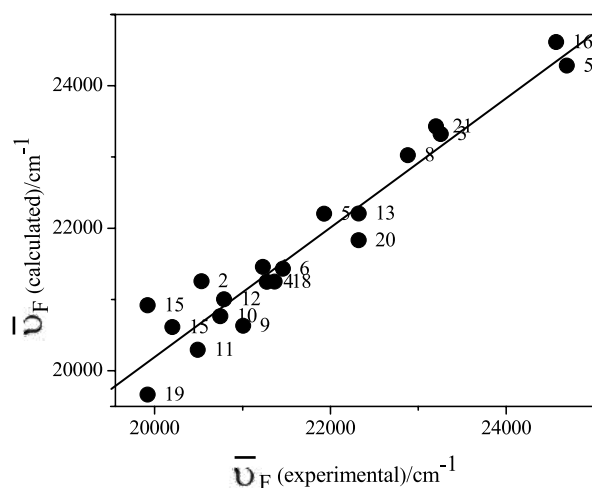


Figure 5. Plot of $\bar{\nu}_{F, \text{Max}}^{\text{Em}}$ (experimental) vs. $\bar{\nu}_{F, \text{Max}}^{\text{Em}}$ (calculated). Calculated $\bar{\nu}_{F, \text{Max}}^{\text{Em}}$ obtained according to the equation $\nu_F = 29141.4 - 8723.8 \text{ SPP} - 1740.1 \text{ SA}$. Labels according the list in Table 1.

Excited State Dipolar Moment Determination

The spectral shift of the fluorescence, or more rigorously, the difference between the positions of the absorption and fluorescence maximum depends on solvent polarity function defined by dielectric constant (ϵ) and refractive index (n) of the solvent. The dipole moment change between excited- and ground states can be experimentally calculated from the Lippert–Mataga relationship, if polarizability of the solute can be neglected, i.e., $a = 0$ [32-33]:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F &= m_l f(\epsilon, n^2) + \text{const.} \\ &= m_l \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) + \text{const.} \end{aligned} \quad (4)$$

$$m_l = \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{\kappa a^3} \quad (5)$$

where μ_e and μ_g are the dipole moments of the fluorophore in the excited and the ground state, respectively; a is a radius of the Onsager cavity, assumed to be a sphere and κ is a universal constant equal to $1.10511 \times 10^{-35} \text{ C}^2$. A representative Lippert–Mataga plot for *DPAPBTZ* is shown in Figure 6.

Based on the calculated value of Onsager's cavity radius, 5.96 \AA , and the ground-state dipole moment, 3.07 Debye , obtained from the DFT B3LYP (6311+g) optimization of the molecular geometry, the excited state dipolar moment calculated from the slopes of Lippert–Mataga plot was equal

to 14.1 Debye . This value compares reasonably, within the approximations included in the calculations, with the value of 18.44 Debye obtained from the optimization of the excited singlet using the TD-SCF formalism of Gaussian 09W (DFT B3LYP (6311+g), PCM solvation model, methanol as solvent). The result indicates a significant increase of the dipolar moment in the singlet excited state as consequence of the large charge transfer taking place during the excitation of the benzothiazole derivative. The larger dipolar moment calculated for *DPAPBTZ* in the excited state reflects the donor effect of the diphenylamino group on the phenyl substituent, implying that the diphenylaminophenyl substituent in position 2 is involved in the charge-transfer process towards the oxazole acceptor center. A similar intramolecular charge transfer process has been described for analogous benzothiazole derivatives [34].

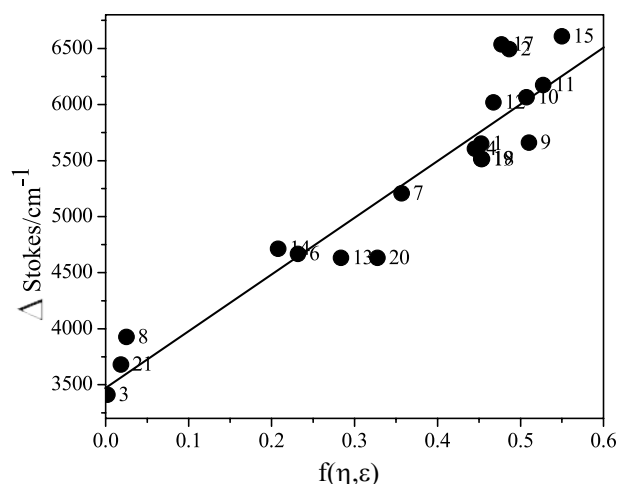


Figure 6. Lippert–Mataga plot of the difference between absorption and fluorescence maxima on the solvent-polarity function, $f(\eta, \epsilon) = ((\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)) - ((n^2 - 1)/(2n^2 + 1))$ for *DPAPBTZ*.

Studies in Micellar Systems

Self-association of long-chain amphiphilic molecules forms micellar aggregates in aqueous solutions, above certain concentration called critical micelle concentration, CMC. Herein, *DPAPBTZ* has been employed to determine the CMC values for the commonly used surfactants sodium dodecyl sulfate, *SDS*, triton X-100, *TX-100* and sucrose monooctate, *SuMC*. The CMC values were calculated from the variation of the relative fluorescence intensities ($I_f/I_f(0)$) with the surfactant concentration, however the observed change in the fluorescence spectrum with the surfactant addition depends on the surfactant chemical nature. Addition of *SDS* to an aqueous solution of *DPAPBTZ* increases the fluorescence intensity and shifts the emission maxima to the red (Figure 7), whereas unexpectedly, when *TX-100* and *SuMC* are added, the fluorescence maximum is blue-shifted.

This behavior can be rationalized in terms of the *DPAPBTZ* localization in the micelle. It is obvious that the probe is not incorporated into the micelle core otherwise a noteworthy blue shift (up to approx. 410 nm) of the emission maxima would be observed due to the non-polar nature of this microenvironment. Then the *DPAPBTZ* should be located near to the micellar interface, probably with the benzothiazole moiety towards the lipophilic tail and the diphenylamino group oriented in the direction of the interfa-

ce [35]. Consequently, red-shifting can be understood in terms of two factors, the larger stabilization of the probe ground state in water, a process markedly dominated by hydrogen bond interactions, and the greater stabilization of *DPAPBTZ* excited singlet state in the *SDS* micellar interface where the larger molecular dipole of the excited species strongly interacts with the charged interface. The blue shift observed in *TX-100* and *SuMC* micelles can also be understood in terms of the *DPAPBTZ* localization in the interface. For sure, the transference of the probe from water media to the non-ionic, although containing hydroxyl groups, interface of *TX-100* or *SuMC* destabilize the *DPAPBTZ* ground state because hydrogen-bond interactions are broken. However, an even more important destabilization of the excited probe in the interface should take place, due to the increase of the *DPAPBTZ* dipolar moment with the excitation and the less-polar microenvironment around it as result of the presence of structured water molecules near to surfactant heads. Anyway, independently of the emission-shift, the CMC values obtained for *SDS*, *TX-100*, and *SuMC*, are in good agreement with those obtained by using other well-known probes [36-39].

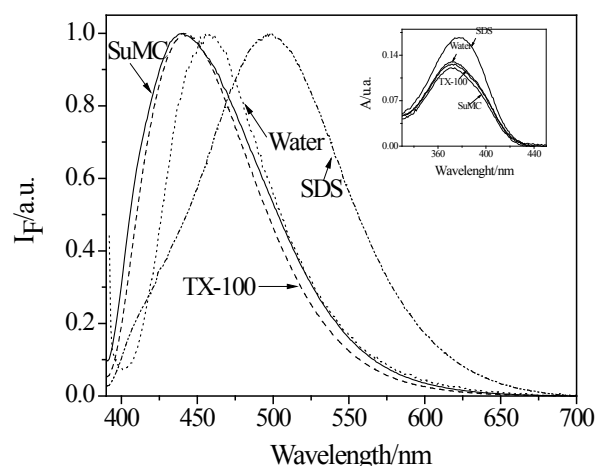


Figure 7. Comparison of the normalized fluorescence spectra of *DMAPBTZ* in water and in micellar solution of various surfactants. Inset: Absorption spectra of the *DPAPBTZ* in the same solutions.

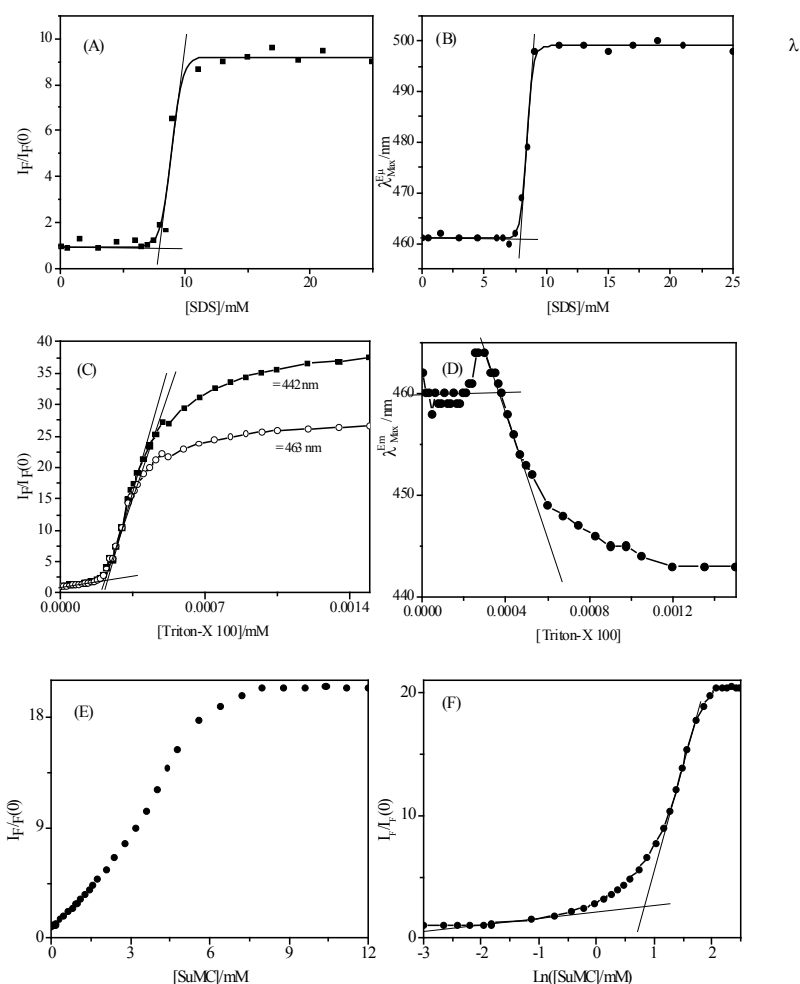


Figure 8. (A) Dependence of the relative fluorescence intensity of *DPAPBTZ* measured at 498 nm on the *SDS* concentration, (B) Dependence of the fluorescence maxima of *DPAPBTZ* on the *SDS* concentration, (C) Dependence of the relative fluorescence intensity of *DPAPBTZ* measured at 463 and 442 nm on the *TX-100* concentration, (D) Dependence of the fluorescence maxima of *DPAPBTZ* on the *TX-100* concentration, (E) Dependence of the relative fluorescence intensity of *DPAPBTZ* measured at 442 nm on the *SuMC* concentration, (F) Plot of the relative fluorescence intensity of *DPAPBTZ* measured at 442 nm on the logarithm of *SuMC* mM concentration.

Figures 8 (A) and (B) show the plots obtained for the dependence the values of $I_F/I_F(0)$ (monitored at 498 nm) and the emission maxima on the SDS concentration. From these plots CMC values of 8.0 and 7.9 mM, respectively, were obtained. When TX-100 was the surfactant, Figure 8 (C) and (D), the $I_F/I_F(0)$ values increases abruptly at the CMC, when the fluorescence intensity changes are followed at 463 nm (near to the maximum in water) or at 442 nm (the maximum in the micelle). From these plots CMC values of 0.21 and 0.22 mM were obtained. The dependence of the emission maxima on the TX-100 concentration is more complex showing an increase at low surfactant concentration (probably reflecting probe-surfactant pre-micellar interactions), and then, a slow decrease that no reflects clearly micelles formation, although a CMC value of 0.32 mM was determined, in reasonable agreement with the value obtained from the $I_F/I_F(0)$ plots. With SuMC the situation seems to be more complicated as deduced from the plot of $I_F/I_F(0)$. The fluorescence intensity increases gradually from very low SuMC concentration values, behavior that can be explained in terms of the probe interactions with the hydroxyl groups of the sucrose head of the surfactant and probably with SuMC aggregates at the pre-micellization range. In spite of this result, a CMC value for SuMC equal to 1.78 mM was obtained from $I_F/I_F(0)$ vs. $\ln[\text{SuMC}]$ plots, in very good agreement with reported values [39].

On the other hand, we hypothesized that the dependence of the emission maxima of DPAPBTZ on the interphase nature of micelles could be used to study the incorporation of additives that modify the micelle interface. Then, we used the DPAPBTZ probe to monitor the incorporation of n-hexanol in SDS micelles.

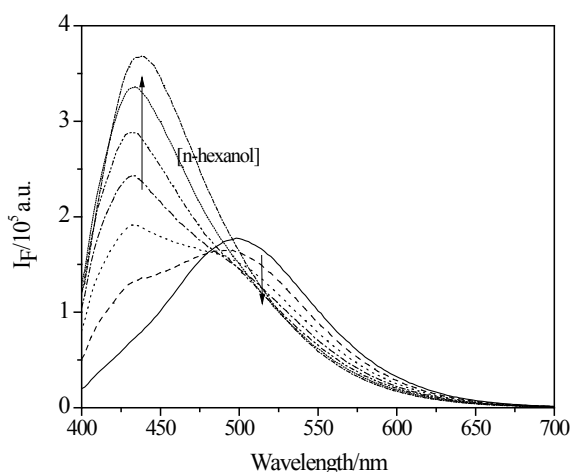


Figure 9. Dependence of the fluorescence spectra of DPAPBTZ in SDS micelles on the addition of n-hexanol. $[\text{n-Hexanol}] = 0; 13.2; 26.4; 39.6; 52.9; 66.1; 79.3 \text{ mM}$.

The addition of the alcohol to a SDS solution above the CMC results in a dramatic change of the DPAPBTZ fluorescence spectra when the concentration of DPAPBTZ is very low ($[\text{DPAPBTZ}]/[\text{SDS}] < 5 \times 10^{-4}$; Figure 9). The emission maxima at 500 nm observed in SDS micelles is shifted up to 438 nm upon n-hexanol addition. This result shows that the alcohol is incorporated to the micelles modifying the nature of the interface where the probe is located. Hence, the change in the fluorescence intensity at 438 nm can

be related to the partition constant of the alcohol between the micelles and the aqueous continuous pseudophase. According to Lissi et al. [40] the alcohol apparent partition constant is defined as:

$$K_A = \frac{X_A}{Y_A} \quad (6)$$

where K_A is the apparent partition constant given in terms of mole fraction, X_A is the mole fraction of the n-hexanol in the micellar pseudophase, and Y_A is the mole fraction of the n-hexanol in the aqueous pseudophase. K_A can be calculated from a plot of the left-side of equation (7), against $C_D \times 18 / (1000 - \Psi_{mic})$, using a successive approximations method:

$$\frac{(C_A)_{Tot} \times 18}{(1000 - \Psi_{mic})} = \frac{X_A}{K_A} + \frac{X_A}{(1 - X_A)} \frac{C_D \times 18}{(1000 - \Psi_{mic})} \quad (7)$$

In equation (7), $(C_A)_{Tot}$ is the total alcohol concentration. From plots $I_F/I_F(0)$ versus $(C_A)_{Tot}$ at different surfactant concentrations a set of $(C_A)_{Tot}$ values which correspond to the same $I_F/I_F(0)$ and hence with the same X_A and K_A , can be obtained. Ψ_{mic} the volume of micellar pseudophase in a litre of solution was calculated using a density equal to 0.85 g/ml, independent of the composition. (C_D) , the molar concentration of the micellized surfactant, was determined from the equation (8):

$$C_D = [\text{SDS}]_{Tot} - [\text{SDS}]_{free} \quad (8)$$

where the free surfactant concentration $[\text{SDS}]_{free}$ was taken from data of Lissi et al., [40] equal to the CMC measured when the alcohol mole fraction in the aqueous pseudophase is equal to Y_A . Figure 10 shows the data plotted according to equation (7) from which K_A values as function of X_A were obtained.

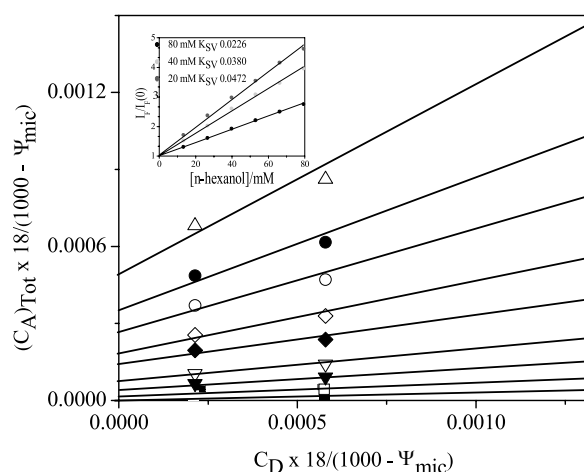


Figure 10. Experimental data plotted according to equation (7). $(C_A)_{Tot}$ values interpolated for $I_F/I_F(0)$ equal to: \blacksquare 1.2; \square 1.3; \blacktriangledown 1.5; ∇ 1.7; \blacklozenge 2.0; \diamond 2.3; \circ 2.6; \bullet 2.7; Δ 2.8. Inset: Stern-Volmer like plots of the increase of the relative fluorescence of DPAPBTZ at 438 nm in SDS micelles as function of the n-hexanol addition.

The values of $\log K_A$, obtained in our experiments by measuring the increase of the DPAPBTZ fluorescence at 438

nm upon incorporation of n-hexanol to the SDS micelles is nearly constant and equal to 3.1 ± 0.09 over the X_A range between 0.18 and 0.48. This value compares reasonably well with the value of 3.3 ± 0.08 determined by Lissi et al. [40], from measurements of the pyrene fluorescence quenching by oxygen after n-hexanol addition to SDS solutions. In summary, DPAPBTZ shows spectroscopic and photo-physical changes of the dipole moment on excitation that make this molecule a valuable fluorescent probe to determine micellar properties such as CMC and partition constants of additives included in micellar pseudophases.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from FONDECYT (grant 1080410 and 1080412) is gratefully acknowledged.

BIBLIOGRAPHY

1. S.P.G. Costa; J.A. Ferreira; G. Kirsch; A.M.F. Oliveira-Campos. *J. Chem. Res.-S*, 314–315, 1997.
2. J.K. Dey; S.K. Dogra. *B. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 3142–3152, 1991.
3. V. Hrobáriková; P. Hrobárik; P. Gajdos; I. Fitis; M. Fakis; P. Persephonis; P. Zahradník. *J. Org. Chem.* 75, 3053–3068, 2010.
4. K.D. Belfield; M.V. Bondar; F.E. Hernandez; A.E. Masunov; I.A. Mikhailov; A.R. Morales; O.V. Przhonska; S. Yao. *J. Phys. Chem. C*, 113, 4706–4711, 2009.
5. C.C. Kitts; D.A. Vanden Bout. *J. Fluoresc.*, 20, 881–889, 2010.
6. J.-S. Bae; S.-Y. Gwon; Y.-A. Son and S.-H. Kim. *Dyes Pigments*, 83, 324–327, 2009.
7. R. Sarma; B. Nath; A. Ghritlahre; J. B. Baruah. *Spectrochim. Acta A*, 77, 126–129, 2010.
8. R. Joseph; J.P. Chinta; C.P. Rao. *Inorg. Chim. Acta*, 363, 2833–2839, 2010.
9. R.M. El-Shishtawy; A.M. Asiri; S.A. Basaif; T.R. Sobahi. *Spectrochim. Acta A*, 75, 1605–1609, 2010.
10. V.P. Tokar; M.Y. Losytskiy; T.Y. Ohulchanskyy; D.V. Kryvorotenko; V.B. Kovalska; A.O. Balanda; I.M. Dmytruk; V.M. Prokopets; S.M. Yarmoluk; V.M. Yashchuk. *J. Fluoresc.*, 20, 865–872, 2010.
11. J. Qi; C.-H. Tung. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 21, 320–323, 2011.
12. M. Sowmiya; A.K. Tiwari; S.K. Saha. *J. Coll. Interf. Sci.*, 344, 97–104, 2010.
13. S.S. Jaffer; M. Sowmiya; S.K. Saha; P. Purkayastha. *J. Coll. Interf. Sci.*, 325, 236–242, 2008.
14. A.P. Romani; A.E. da Hora Machado; N. Hioka; D. Severino; M.S. Baptista; L. Codognoto; M.R. Rodrigues; H. P. M. de Oliveira. *J. Fluoresc.*, 19, 327–332, 2009.
15. H.-Y. Wang; G. Chen; X.-P. Xu; S.-J. Ji. *Synthetic Met.*, 160, 1065–1072, 2010.
16. F.M. Moghaddam; G.R. Bardajee; H. Ismaili; S.M.D. Taimory. *Synthetic Commun.*, 36, 2543–2548, 2006.
17. D.F. Eaton. *Pure Appl. Chem.*, 60, 1107–1114, 1988.
18. J.N. Demas; G.A. Crosby. *J. Phys. Chem.*, 75, 991–1024, 1971.
19. G.W.T. M. J. Frisch; H.B. Schlegel; G.E. Scuseria; M.A. Robb; J.R. Cheeseman; J.A. Montgomery Jr.; T. Vreven; K.N. Kudin; J.C. Burant; J.M. Millam; S.S. Iyengar; J. Tomasi; V. Barone; B. Mennucci; M. Cossi; G. Scalmani; N. Rega; G.A. Petersson; H. Nakatsuji; M. Hada; M. Ehara; K. Toyota; R. Fukuda; J. Hasegawa; M. Ishida; T. Nakajima; Y. Honda; O. Kitao; H. Nakai; M. Klene; X. Li; J.E. Knox; H.P. Hratchian; J.B. Cross; C. Adamo; J. Jaramillo; R. Gomperts; R.E. Stratmann; O. Yazyev; A.J. Austin; R. Cammi; C. Pomelli; J.W. Ochterski; P.Y. Ayala; K. Morokuma; G.A. Voth; P. Salvador; J.J. Dannenberg; V.G. Zakrzewski; S. Dapprich; A.D. Daniels; M.C. Strain; O. Farkas; D.K. Malick; A.D. Rabuck; K. Raghavachari; J.B. Foresman; J.V. Ortiz; Q. Cui; A.G. Baboul; S. Clifford; J. Cioslowski; B.B. Stefanov; G. Liu; A. Liashenko; P. Piskorz; I. Komaromi; R.L. Martin; D.J. Fox; T. Keith; M.A. Al-Laham; C.Y. Peng; A. Nanayakkara; M. Challacombe; P.M.W. Gill; B. Johnson; W. Chen; M.W. Wong; C. Gonzalez; J. A. Pople. *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, 2003.
20. Y. Kanegae; K. Peariso; S.S. Martinez. *Appl. Spectrosc.*, 50, 316–319(1996).
21. K. Guzow; K. Mazurkiewicz; M. Szabelski; R. Ganzykiewicz; J. Karolczak; W. Wicz. *Chem. Phys.*, 295, 119–130, 2003.
22. M.J. Kamlet; J.L.M. Abboud; M.H. Abraham; R.W. Taft. *J. Org. Chem.*, 48, 2877–2887, 1983.
23. A.F.M. Barton. *Chem. Rev.*, 75, 731–753, 1975.
24. M.H. Abraham; R.M. Doherty; M.J. Kamlet; J.M. Harris; R.W. Taft. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 913–920, 1987.
25. M.J. Kamlet; P. Cam; R.W. Taft; M.H. Abraham. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6060–6066, 1981.
26. D.T. Cronce; G.R. Famini; J.A. De Soto; L.Y.J. Wilson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1293–1301, 1998.
27. J. Catalán; V. López; P. Pérez; R. Martín-Villami; J.G. Rodríguez. *Liebigs Ann.*, 241–252, 1995.
28. J. Catalán; C. Díaz. *Liebigs Ann.*, 1941–1949, 1997.
29. J. Catalán; C. Díaz; V. López; P. Pérez; J.L.G. de Paz; J.G. Rodríguez. *Liebigs Ann.*, 1785–1794, 1996.
30. F. López-Arbeloa; J. Bañuelos-Prieto; V. Martínez-Martínez; T. Arbeloa-López; I. López-Arbeloa. *Chem-PhysChem*, 5, 1762 – 1771, 2004.
31. M.F. Broglia; S.G. Bertolotti; C.M. Previtali; H.A. Montejano. *J. Photoch. Photobio. A*, 180, 143–149, 2006.
32. E. Lippert. *Z. Naturforsch A*, 6, 1962–975, 1957.
33. N. Mataga; Y. Kaifu; M. Koizumi. *B. Chem. Soc. Jpn.*, 29, 465–470, 1956.
34. T.A. Fayed; S.S. Ali. *Spectrosc. Lett.*, 36, 375–386, 2003.
35. T.A. Fayed, *Colloid Surface A*, 236, 171–177, 2004.
36. R. Chaudhuri; J. Guharay; P.K. Sengupta. *J. Photoch. Photobio. A*, 101, 241–244, 1996.
37. N. Sharkar; A. Datta; S. Das; K. Bhattacharyya. *J. Phys. Chem.*, 100, 15483–15486, 1996.
38. H. Heerklotz; J. Seelig. *Biophys. J.*, 78, 2435–2440, 2000.
39. N. Becerra; C. Toro; A. L. Zanocco; E. Lemp; G. Gunther. *Colloid Surface A*, 327, 134–139, 2008.
40. E. B. Abuin; E. A. Lissi. *J. Colloid Interf. Sci.*, 95, 198–203, 1983.

INFORMACIÓN GENERAL

INFORMACION DE CURSOS, CONGRESOS, SIMPOSIUMS

ALIMENTACIÓN

26ª EDICION DEL SALÓN DE GOURMETS

Del 5 al 8 de marzo de 2012 en los pabellones 3, 5 y 7 de Feria de Madrid - Ifema

El Salón de Gourmets es una feria internacional y de carácter exclusivamente profesional dedicada a los productos de alimentación y bebidas de calidad, considerada como la primera de Europa del sector. La proyección internacional del Salón queda constatada en el aumento progresivo que se registra cada año en la presencia de expositores extranjeros. Desde la primera edición, pensando siempre en la innovación y el futuro, en el ámbito del Salón se han venido celebrando foros, conferencias, mesas redondas, degustaciones y demás actividades paralelas vinculadas con el hecho gastronómico. Cabe destacar el Campeonato de España de Cocineros, cuyo ganador representa a España en el prestigioso Concurso Internacional Bocuse d'Or, el Concurso de Cortadores de Jamón/Dehesa de Extremadura, único en España, que este año alcanza su décimo quinta edición, las sucesivas ediciones del Foro del Vino, el V Gourmetquesos, Cata-Concurso de los Mejores Quesos de España y otras muchas actividades que continúan despertando el interés de los profesionales del sector y los medios de comunicación.

Más información: <http://www.salondegourmets.com/>

FOTEG ISTANBUL

**La feria se celebra en CNR Expo Istanbul
Del 1 al 4 de marzo 2012**

FOTEG Istanbul, la Feria Internacional de las Tecnologías del Procesamiento de Alimentos es una plataforma única que concentra a toda la industria presentando los últimos desarrollos y estableciendo nuevas relaciones comerciales. El evento reúne cinco ramas diferentes del sector: tecnologías del procesamiento de alimentos, aditivos de alimentos, sistemas de embalaje para alimentos, tecnologías para bollería y seguridad e higiene alimenticia, representando todas las fases del procesamiento de alimentos. En esta feria, se presentarán todos los productos y servicios relacionados con este sector.

Más información: <http://www.fotegistanbul.com/>

FARMACIA

**INFARMA 2012 MADRID: Congreso europeo de farmacia, medicamentos y parafarmacia
Del 20 al 22 de marzo 2012, en el recinto ferial de Ifema Madrid**

En Infarma 2012 Madrid, nos podemos encontrar con los siguientes servicios: Asesoría y Servicios, Comercialización y Distribución, Instalaciones, Decoración y Vestuario Sanitario, Publicaciones Técnicas y Prensa, Colectivos, Asociaciones e Instituciones, Multimedia - Informática, Utillaje para la Oficina de Farmacia.

Infarma 2012 celebrará este año en Madrid, su décimo primera edición de este congreso Europeo de Oficina de Farmacia, salón de especialidades farmacéuticas y parafarmacia, organizado por el Colegio Oficial de Farmacéuticos. En esta feria nos podemos encontrar con los siguientes productos: Especialidades Farmacéuticas, Dermofarmacia, Nutrifarmacia, Fitoterapia, Homeopatía, Productos Sanitarios: Óptica, Ortopedia, Material de cura, Productos y Utillaje para Fórmulas Magistrales.

Más información: <http://www.interalia.es/www.infarma.net/>

MEDIOAMBIENTE Y RECICLAJE

EGÉTICA-EXPOENERGÉTICA 2012

**4ª edición de la Feria Internacional de las energías
Del 29 de febrero al 2 de marzo de 2012, en la Feria de Valencia**

Egética-Expoenergética, feria internacional de las energías, cuya nueva edición tendrá lugar una vez más en Valencia entre el 29 de febrero y el 2 de marzo de 2012, será el punto de encuentro y reunión del sector energético. Desde la organización de este evento consideramos que es imprescindible que el perfil del visitante sea el correcto para que el tiempo y el dinero invertidos por todos, tanto expositores como visitantes hayan merecido la pena. Los resultados de ediciones anteriores nos avalan.

Egética-Expoenergética 2012 contará con un ciclo de conferencias de alto nivel en las que reconocidos ponentes ofrecerán sus conocimientos sobre los avances tecnológicos y nos darán su punto de vista sobre el futuro en el mercado energético global.

De forma paralela a Egética-Expoenergética y durante los días de celebración de la misma, se desarrollarán varios actos como los encuentros de transferencia tecnológica y algunos congresos o comités anuales de asociaciones del sector.

Más información: <http://www.egetica-expoenergetica.com/es>

IERC2012

**El Congreso de reciclaje de aparatos electrónicos
Del 18 al 20 de enero de 2012, en las instalaciones del recinto ferial Salzburgo Congreso**

El congreso reunirá en la ciudad austríaca de Salzburgo, a muchos de los pioneros de la "electrónica de Reciclaje". Sólo el esfuerzo conjunto entre productores, empresas de

reciclado, las autoridades y los consumidores van a hacer que el éxito suceder. La industria de reciclaje creado miles de empleos, invirtió miles de millones en maquinarias y plantas y los trajo millones de toneladas de materias primas en la cadena de reciclado.

Europa sigue siendo el primer mercado mundial en el campo del reciclaje de la electrónica. El diseño ecológico de los productos, los sistemas de recogida muy eficaz en los países, las estrictas leyes y reglamentos, y las plantas de reciclaje de alta tecnología son la base del negocio de éxito aquí en Europa.

Más información: <http://www.icm.ch/11th-international-electronics-recycling-congress-ierc-2012>

TECNOLOGÍA INDUSTRIAL

EMV 2012

La feria internacional sobre compatibilidad electromagnética

Del 7 al 9 de febrero, en el recinto ferial Messe Dusseldorf

Es el evento líder europeo sobre la compatibilidad electromagnética y la plataforma ideal para el intercambio entre los usuarios de todos los sectores de la industria de la electrónica, los proveedores de soluciones y servicios de EMC, así como expertos del mundo académico. En los años pares se lleva a cabo con la conferencia en Dusseldorf y en los años impares, los talleres que ofrece EMC en Stuttgart.

Indicar que la compatibilidad electromagnética es uno de los criterios más importantes para el uso de aparatos eléctricos y electrónicos, sistemas y componentes. Con la conjunción de exposiciones y convenciones, la de EMC ofrece a los ingenieros, técnicos y de gestión técnica de la oportunidad de la información sobre las tendencias y la evolución de primera mano.

Más información: http://www.mesago.de/en/EMV/For_visitors/Welcome/index.htm

INDUSTRIE PARIS 2012

Del 26 al 30 marzo 2012, Paris Nord Villepinte

Industria es una feria anual europea de profesionales de tecnologías de producción de alto nivel que presenta soluciones para diseño, producción e instalación. Industria combina diferentes ferias que responden a necesidades específicas del sector industrial.

En efecto, reúne 10 exposiciones: Máquina Herramienta, Soldadura, Control Francia, Inter Herramienta Expo, Thermic, Motek Francia, Robótica, Ind. y Stim. La combinación de estas exposiciones hace de Industria la feria líder de la industria francesa.

Más información: <http://www.industrie-expo.com/>

POLYMERS

GREEN POLYMER CHEMISTRY 2012

International industry conference on the production of polymers and additives from sustainable sources

20-22 March 2012, Maritim Hotel, Cologne, Germany

AMI's 1st international conference on Green Chemistry in the polymer industry will take place from 20-22 March 2012 at the Maritim Hotel in Cologne, Germany. Green Polymer Chemistry 2012 provides a forum for environment and sustainability managers, business development professionals, chemical engineers, plastics manufacturers, researchers, and suppliers to the industry to debate the latest developments in producing conventional polymers and additives from sustainable sources. There is a welcome reception on the first evening followed by a 2-day programme of presentations.

More information: <http://www2.amiplastics.com/Events/Event.aspx?code=C412&sec=1853>

SECTORIALES

EMPG 14 (Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry)

4-7 March 2012, Kiel Alemania

The EMPG meeting intends to bring together researchers from all fields of experimental geosciences. Researchers with a focus on material science and numerical modelling are very welcome as well. The organising committee of the 14th EMPG kindly invites you to submit sessions of your own special interest. A provisional list of topics is posted on the conference website .

More information: www.EMPG2012.uni-kiel.de/program

QUÍMICA ANALÍTICA

SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY CONFERENCE 2012
19-23 February 2012, Puerto Calero, Lanzarote

Supramolecular assembly at surfaces is a burgeoning field dealing with the use of hydrogen bonds, metal-organic coordination and van der Waals forces to form two-dimensional long range ordered patterns. At the same time, there has been a recent surge of interest in controlling the formation of covalent polymers at surfaces, following the need to create more robust structures that may have advanced functionalities.

This conference will bring together leading scientists from chemistry and surface physics communities presenting recent breakthroughs in the formation and scanning probe microscopy characterization of functional supramolecular structures at surfaces as well as surface-confined reactions, including synthesis of linear conjugated polymers (aka molecular wires) and two-dimensional polymers.

More information: <http://www.zingconferences.com/index.cfm?page=conference&intConferenceID=78&type=conference>

ATLAS COPCO lanza la nueva edición del Manual del Aire Comprimido. La séptima edición ofrece informa-

NOVEDADES TÉCNICAS

ción actualizada sobre los últimos avances en la industria

La división de Compresores de Atlas Copco se complace en anunciar la publicación de una nueva edición actualizada del Manual del Aire Comprimido, un completo libro de referencia escrito por ingenieros, concebido para ayudar a los usuarios de aire comprimido en la optimización de sus sistemas. La información incluida en el Manual del aire comprimido ha sido recopilada y escrita por ingenieros y ofrece teorías y soluciones con tecnología de vanguardia para una variedad de profesionales del aire comprimido: dirigentes empresariales, expertos en fabricación, estudiantes y científicos. Más de 1000 profesionales del aire comprimido ya han solicitado esta última versión del manual desde su reciente publicación.

Más información: www.atlascopco.es

ANSELL HEALTHCARE

Empresa líder global en soluciones punteras de protección de manos para la industria, anuncia la publicación de la Guía revisada de normativas EN para guantes. Esta guía totalmente revisada refleja toda la información sobre las Directivas Marco 89/391/EEC y 89/656/EEC de carácter obligatorio y la Directiva EPI 89/686/EEC. Diseñada para que todos los empleados puedan contar con la información necesaria más actualizada sobre la normativa en vigor, la nueva Guía ofrece también información útil y recomendaciones en materia de seguridad para usuarios.

En su intento por modernizar la política de bienestar social en toda Europa, El Acta Única Europea incluye un compromiso específico para mejorar la salud y la seguridad en el trabajo de todos los trabajadores europeos. El compromiso para adecuarse a las mejores prácticas utilizadas actualmente en la Unión Europea ha sido consagrado en una Directiva Marco de carácter obligatorio (89/391/EEC), donde se establecen las líneas directrices en materia de seguridad y salud y se dota de una total responsabilidad a los empleadores para garantizar la seguridad y la salud de los trabajadores en sus puestos de trabajo.

Más información: http://www.ansell.eu/industrial/pdf/en-guide/EN%20Guide_ES.pdf

AIR LIQUIDE, NUEVO SERVICIO DE DISTRIBUCIÓN DE HIELO SECO O PELLETS QUE LA COMPAÑÍA AIR LIQUIDE OFRECE DESDE SU PLANTA DE ALCALÁ DE GUADAIRA, SEVILLA

Con esta nueva máquina peletizadora, Air Liquide puede abastecer a particulares que necesitan hielo seco en momentos puntuales de forma rápida y eficaz, además de a los clientes que tiene en el sur del país. Se adelanta, así, a las necesidades del mercado situando a la región

como punto estratégico de la distribución de hielo seco en España.

Sectores en los que se utiliza el hielo seco:

Además de en la **vendimia**, donde es utilizado para el control de la temperatura de los mostos y su protección frente a las oxidaciones, el hielo seco tiene su aplicación en otros sectores como la **industria aeronáutica y auxiliar**, en el sector de la **automoción** o en el de **fundición**. En **catering y restauración**, los pellets se destinan tanto para el transporte de productos frescos, como de productos congelados en contenedores isotermos. Por otro lado, la **industria farmacéutica** y los **laboratorios** lo usan para el transporte de muestras. También cabe destacar que, en la actualidad, existe una gran demanda de hielo seco para **uso particular**.

Más información: http://www.es.airliquide.com/file/otherement/pj/a41_peletizadora%20sevilla_es75123.pdf

DOW INTRODUCE ENLIGHTTM DC-8300 Coolant for diamond wire ingot squaring: coolant offers cost savings, manufacturing efficiency and sustainability

The Dow Chemical Company (NYSE: DOW) has introduced a diamond wire ingot squaring coolant that improves photovoltaic (PV) wafer manufacturing efficiency while also improving the sustainability of the production process. ENLIGHTTM DC-8300 Coolant, which will be officially unveiled at the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference (26th EU PVSEC), is the latest innovation from Dow that can help improve performance and/or lower t Next-generation diamond wire saws are designed to reduce overall PV manufacturing costs by using a higher cut speed and fixed abrasive technology instead of loose abrasive slurry for cutting. ENLIGHTTM DC-8300 Coolant is designed to address common challenges associated with diamond wire cutting processes. The product offers:

High Cutting Precision and Efficiency: Because of its excellent suspension and dispersion capability, as well as other attributes, the percentage of bricks with high thickness variables (TV) can be reduced with ENLIGHT TM DC-8300 Coolant. In addition, ENLIGHTTM DC-8300 Coolant can sustain multiple rounds of cutting, thus helping to improve customers' production efficiency.

Easy Cleaning: With its remarkable properties, ENLIGHTTM DC-8300 Coolant helps to greatly reduce stickiness issues on the guide roller and on the machine interior parts. It also reduces the silicon sedimentation in the tank.

Good Environmental Profile: Water-based ENLIGHT™ DC-8300 Coolant offers a better environmental profile than glycol-based coolants in the marketplace. In addition, it enables easier silicon powder separation, thus offering higher potential for waste silicon recycling.

More information: www.dowsolarpv.com.

NOTICIAS DE EMPRESAS

AIR LIQUIDE, primera empresa gasista en obtener la acreditación FSSC 22000 multisede

Esta certificación proporciona los requisitos para un sistema de gestión de la inocuidad de los alimentos.

Air Liquide, líder mundial de los gases para la industria, la salud y el medio ambiente es la **primera empresa** gasista en obtener la acreditación FSSC 22000 para el CO2 utilizado en alimentación, para todos sus centros de España y Portugal así como para sus equipos centrales.

Esta certificación aúna las normas ISO 22000 y PAS 220, y está enfocada principalmente a los fabricantes de alimentos. Para la obtención de esta certificación la compañía ha creado un Equipo dedicado a implantar un Sistema de Gestión de Inocuidad de los Alimentos (ESGIA), compuesto por expertos de Air Liquide en diversas materias y con conocimientos en varias disciplinas tales como química, procesos industriales, Sistemas de Gestión ISO 9001 y análisis de riesgos.

Más información: www.es.airliquide.com

REPSOL contará con una nueva unidad productiva de EVA en Puertollano. La nueva unidad tendrá una capacidad de 15.000 toneladas al año de resinas EVA.

Repsol tiene previsto acometer a principios del segundo semestre, de este año, una nueva inversión en su complejo petroquímico de Puertollano para ampliar la capacidad productiva de copolímeros de etileno acetato de vinilo (EVA). La nueva unidad tendrá una capacidad de 15.000 toneladas al año de resinas EVA con posibilidad de alcanzar porcentajes de acetato de vinilo (AV) superiores al 35% y, por tanto, cubrir un amplio campo de aplicaciones diferenciadas.

Con dicha ampliación de capacidad de producción de EVA, Repsol continúa su ciclo inversor en Puertollano encuadrado en su estrategia de maximizar la producción de poliolefinas de alto valor añadido.

Más información: www.quimica.repsol.com

DOW WATER & PROCESS SOLUTIONS inaugura un centro global de desarrollo de tecnología del agua en España

El Centro ha supuesto una inversión de 15 millones de dólares (US). Centro de investigación para acelerar la comercialización de tecnologías avanzadas del agua. Asistieron a la ceremonia la ministra de Ciencia e Innovación, el Conseller de Territorio y Sostenibilidad de la Generalitat de Cataluña, así como el embajador de EE.UU. en España.

Dow Water and Process Solutions, una unidad de negocio de The Dow Chemical Company, celebró la inauguración oficial del Centro Global de Desarrollo de Tecnología del Agua en las instalaciones de Dow en Tarragona. Este centro, que cuenta con la tecnología más avanzada, se ha concebido para acelerar la comercialización de las tecnologías de membranas y ultrafiltración de Dow, que hacen posible la producción de agua potable.

Más información: www.DowWaterandProcess.com

DUPONT Y STAR REFRIGERATION alcanzan un acuerdo amistoso con la distribuidora española de refrigerantes ECCOGAS REFRIGERANTS S.A.

El acuerdo afecta a la venta del refrigerante R-422D patentado y empleado en sistemas de refrigeración y aire acondicionado no procedente de DuPont o de fuentes autorizadas.

DuPont y Star Refrigeration (Glasgow, Reino Unido) han anunciado hoy la conclusión de un acuerdo amistoso con una distribuidora española de refrigerantes, Eccogas Refrigerants S.A., en relación con la venta del producto R-422D no procedente de DuPont o de fuentes autorizadas. Star Refrigeration posee las patentes sobre el R-422D, un refrigerante respetuoso con la capa de ozono que se utiliza para la reconversión y el mantenimiento de equipos de refrigeración comercial y aire acondicionado en edificios. DuPont es el licenciario único de Star Refrigeration para estas patentes y comercializa el R-422D como DuPont™ ISCEON® MO29.

ISCEON® MO29 forma parte de la familia de refrigerantes de sustitución DuPont™ ISCEON®, que no perjudican la capa de ozono. Estos refrigerantes han llegado a ser los preferidos en Europa, ya que permiten a los propietarios continuar operando sus instalaciones diseñadas para el refrigerante HCFC-22 a pesar de la prohibición de utilizar HCFC-22 virgen en la Unión Europea.

Más información: www.dupont.com

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.ur.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 IQS

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA

Editada por la
ASOCIACION DE QUIMICOS E INGENIEROS DEL INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

Redacción y Administración:
Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona - Tel. 932.672.012 - Fax 932.804.276
e-mail: lidia.sirera@aiqs.eu - <http://www.aiqs.eu>

Precio Suscripción Anual (6 números año)

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

*NOI Número Operador Intercomunitario

AFINIDAD IQS

REVISTA DE QUIMICA
TEORICA Y APLICADA

Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona

BOLETIN DE SUSCRIPCION

D. _____

Empresa / Organismo _____

Calle _____

Cod. Postal _____ Ciudad _____

Tel. _____ Fax _____ NIF / DNI _____

E-mail: _____

Desea suscribirse a la Revista AFINIDAD.

Fecha _____

Firma,

NOTA: Las suscripciones se realizan por años naturales.

**Imprimir y enviar por
Fax +34.932.804.276**

**Enviar por E-mail
lidia.sirera@aiqs.eu**

AFINIDAD IQS

JOURNAL OF THEORETICAL AND APPLIED CHEMISTRY

Published by the
ASOCIACION DE QUIMICOS E INGENIEROS DEL INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

Editorial and Administration Dept.:
Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona (Spain) - Tel. +34.932.672.012 - Fax +34.932.804.276
e-mail: lidia.sirera@aiqs.eu - <http://www.aiqs.eu>

Yearly Subscription Rates (6 issues yearly)

Spain _____	43 € + 4% de IVA
EU member countries with ION* _____	43 €
EU member countries without ION* _____	43 € + 4% de IVA
Other countries _____	96 \$ USA + 4% IVA
Single issue (ordinary) _____	17€ / 21,50 \$ USA + 4% IVA
Issue _____	Special price

*ION Intercommunity Operator Number

AFINIDAD IQS

JOURNAL OF THEORETICAL AND APPLIED CHEMISTRY

Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona-(Spain)

SUBSCRIPTION FORM

Mr. _____

Position _____

Organization / Company _____

Address _____

City _____ Post Code _____ Country _____

Telephone _____ Fax _____ VAT. _____

E-mail: _____

Wishes to subscribe to the Journal AFINIDAD.

Date _____

Signature

NOTE: Subscription to be paid by the civil year.

**Print and send by
Fax +34.932.804.276**

**Send by E-mail
lidia.sirera@aiqs.eu**

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.

Con la colaboración de:



Santander