

Afinidad

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA

SECCIONES

Legislación	248
Artículos Generales	251
Información General	311
Novedades Técnicas	314
Noticias de Empresas	315
Índice autores, palabras clave y artículos	317

Nº 568



ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ

ÍNDICE DE ANUNCIANTES

MONGAY, S.A. I.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, NUVOOLUR, EPOKIDUR, IMPERIAL, MONGAY, GO-GAY, TURIA, HUMO-FIX, BEL-PLAST, UNIMIX, TONO-PLAST

93 961-60 1467
BUREAU VERITAS
Certification

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.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

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, 2014

DIRECTOR

Jaume Árboles Muntadas

DIRECTOR ADJUNTO

Rafael Queralt Teixidó, S.I.

CONSEJO DIRECTIVO

José M^a Castelló Mestanza
Jaume Árboles Muntadas

COMITÉ DE REDACCIÓN

Antoni Ginebreda Martí
Joan Grimalt Obrador
Laia Ros Blanco
Jordi Teixidó Closa

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

ISSN versión electrónica 2339-9686

Título clave: Afinidad

Título abreviado: Afinidad

PERIODICIDAD

4 números año

SUMARIO

Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Junio a Septiembre de 2014 , D.B. Sánchez de Rojas	248-250	Desarrollo y validación del método para control de calidad de clorhidrato de tiamina en tabletas , Maritza Coureaux Gonzalez, María de los Ángeles Arada Pérez, Yania Suarez Pérez y Jorge Marín Moran	286-292
Polímeros conjugados: Síntesis y aplicaciones en optoelectrónica , Gonzalo Anguera y David Sánchez-García	251-262	Presión de cubrimiento de N₂ y CO₂ sobre carbones activados. Comparación con propiedades energéticas de la superficie de los sólidos , L. Giraldo y J. C. Moreno-Piraján	293-298
Efecto antimicrobiano de formulaciones limpiadoras de interés industrial en células de suspensión y biopelículas , Juan Francisco García Martín, Nikolay Bojkov Vassilev y Encarnación Jurado Alameda	263-268	Preparación de superficies nanoestructuradas de oro, plata y cobre mediante la aplicación de un campo de potencial de onda cuadrada , Mohammed Khair Hourani y Wael Mahmood	299-304
Estudio comparativo de eliminación de compuestos fenólicos utilizando la membrana NF-99 de poliamida , A.M. Hidalgo, G. León, M. Gómez, M.D. Murcia y P. Peralva	269-273	Síntesis, caracterización y actividades antimicrobianas de los hidroxitriacenos y sus complejos de Co(II) , Prabhat K. Baroliya, Mangilal Regar, R.S. Chauhan y A.K. Goswami	305-310
La integración de procesos en el esquema de una biorrefinería , Meilyn González Cortés, Lilibet Castellanos Gallo, Yaillet Albornas Carvajal y Erenio González Suárez	274-278	Información General	311-314
Impacto ecológico de los Intercambiadores de calor de tubo y coraza , Maida Bárbara Reyes – Rodríguez, Jorge Laureano Moya Rodríguez y Oscar Miguel Cruz Fonticiella	279-285	Novedades Técnicas	314-315
		Novedades de Empresa	315-316
		Índice autores, palabras clave y artículos 2014	317-323

SUMMARY

Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from June to September 2014 , D.B. Sánchez de Rojas	248-250	Development and validation of methods for quality control of hydrochloride thiamine tablets , Maritza Coureaux Gonzalez, María de los Ángeles Arada Pérez, Yania Suarez Pérez and Jorge Marín Moran	286-292
Conjugated polymers: Synthesis and applications in optoelectronics , Gonzalo Anguera and David Sánchez-García	251-262	Spreading pressure N₂ and CO₂ on activated carbons. Comparison with energy properties of surface solids , L. Giraldo and J. C. Moreno-Piraján	293-298
Antimicrobial effect of cleaning formulations of industrial interest on free-living cells and biofilms , Juan Francisco García Martín, Nikolay Bojkov Vassilev and Encarnación Jurado Alameda	263-268	Preparation of gold, silver and copper nanostructured surfaces by application of a square wave potential regime , Mohammed Khair Hourani and Wael Mahmood	299-304
Comparative study of the removal of organic compounds using NF-99 polyamide membrane , A.M. Hidalgo, G. León, M. Gómez, M.D. Murcia and P. Penalva	269-273	Synthesis, characterization and antimicrobial activities of hydroxytriazenes and their Co(II) complexes , Prabhat K. Baroliya, Mangilal Regar, R.S. Chauhan y A.K. Goswami	305-310
Process integration in a biorefinery scheme , Meilyn González Cortés, Lilisbet Castellanos Gallo, Yaillet Albornas Carvajal and Erenio González Suárez	274-278	General Information	311-314
Ecological impact of Shell and tube heat exchangers , Maida Bárbara Reyes – Rodríguez, Jorge Laureano Moya Rodríguez and Oscar Miguel Cruz Fonticiella	279-285	New Techniques	314-315
		News Enterprises	315-316
		Author's index, key words and 2014 articles	317-323

SUMARI

Legislació Espanyola i Comunitària, publicada al B.O.E. i D.O.U.E. de Juny a Setembre 2014 , D.B. Sánchez de Rojas	248-250	Desenvolupament i validació del mètode pel control de qualitat de clorhidrat de tiamina en comprimits , Maritza Coureaux Gonzalez, María de los Angeles Arada Pérez, Yania Suarez Pérez i Jorge Marín Moran	286-292
Polímers conjugats: Síntesis i aplicacions en optoelectrònica , Gonzalo Anguera i David Sánchez-García	251-262	Pressió de cobriment de N₂ i CO₂ sobre carbons activats . Comparació amb propietats energètiques de la superfície dels sòlids , L. Giraldo i J. C. Moreno-Piraján	293-298
Efecte antimicrobià de formulacions netejadores de interès industrial en cèl·lules en suspensió i biopel·lícules , Juan Francisco García Martín, Nikolay Bojkov Vassilev i Encarnación Jurado Alameda	263-268	Preparació de superfícies nanoestructurades d'or, plata i coure mitjançant l'aplicació d'un camp de potencial d'ona quadrada , Mohammed Khair Hourani i Wael Mahmood	299-304
Estudi comparatiu d'eliminació de compostos fenòlics utilitzant la membrana NF-99 de poliamida , A.M. Hidalgo, G. León, M. Gómez, M.D. Murcia i P. Penalva	269-273	Síntesi, caracterització i activitats antimicrobianes dels hidroxitriacenos i els seus complexos de Co(II) , Prabhat K. Baroliya, Mangilal Regar, R.S. Chauhan y A.K. Goswami	305-310
La integració de processos en l'esquema d'una bio-refineria , Meilyn González Cortés, Lilibet Castellanos Gallo, Yaillet Albornas Carvajal i Erenio González Suárez	274-278	Informació general	311-314
Impacte ecològic dels intercanviadors de calor de tub i cuirassa , Maida Bárbara Reyes – Rodríguez, Jorge Laureano Moya Rodríguez i Oscar Miguel Cruz Fonticiella	279-285	Novetats tècniques	314-315
		Notícies d'empresa	315-316
		Índex d'autors, mots clau i articles 2014	317-323

Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Junio a Septiembre de 2014

D.B. Sánchez de Rojas
Ingeniero Forestal

Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from June to September 2014

Legislació Espanyola i Comunitària, publicada al B.O.E. i D.O.U.E. de Juny a Setembre 2014

ADITIVOS

DOUE L-252 de 26/08/14 p. 11-17

Reglamento (UE) n° 923/2014 de la Comisión, de 25 de agosto de 2014, que modifica el anexo II del Reglamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo en cuanto a la utilización de lacas de aluminio de riboflavina (E 101) y cochinilla, ácido carmínico y carmines (E 120) en determinadas categorías de alimentos y el anexo del Reglamento (UE) n° 231/2012 en cuanto a las especificaciones para la riboflavina (E 101).

DOUE L-270 de 11/09/14 p. 1-3

Reglamento (UE) n° 957/2014 de la Comisión, de 10 de septiembre de 2014, por el que se modifican el anexo II del Reglamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo y el anexo del Reglamento (UE) n° 231/2012 de la Comisión por lo que se refiere a la eliminación de los ésteres de ácido montánico (E 912).

DOUE L-272 de 13/09/14 p. 8-10

Reglamento (UE) n° 969/2014 de la Comisión, de 12 de septiembre de 2014, que modifica el anexo II del Reglamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo en cuanto a la utilización de ascorbato cálcico (E 302) y alginato sódico (E 401) en determinadas frutas y hortalizas no elaboradas.

DOUE L-272 de 13/09/14 p. 1-2

Reglamento (UE) n° 966/2014 de la Comisión, de 12 de septiembre de 2014, que se modifica el anexo del Reglamento (UE) n° 231/2012, por el que se establecen especificaciones para los aditivos alimentarios que figuran en los anexos II y III del Reglamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que respecta a las especificaciones para el propionato cálcico.

ALIMENTACIÓN ANIMAL

DOUE L-196 de 03/07/14 p. 44

Corrección de errores del Reglamento de Ejecución (UE) n° 399/2014 de la Comisión, de 22 de abril de 2014, relativo a la autorización de los preparados de *Lactobacillus brevis* DSM 23231, *Lactobacillus brevis* DSMZ 16680, *Lactobacillus plantarum* CECT 4528 y *Lactobacillus fermentum*

NCIMB 30169 como aditivos en los piensos para todas las especies animales.

BOE n° 165 de 08/07/14 p. 53130-8

Real Decreto 578/2014, de 4 de julio, por el que se dictan disposiciones para la aplicación en España de la normativa de la Unión Europea relativa a la alimentación de animales de producción con determinados piensos de origen animal.

DOUE L-212 de 18/07/14 p. 48

Corrección de errores del Reglamento de Ejecución (UE) n° 121/2014 de la Comisión, de 7 de febrero de 2014, relativo a la autorización de L-selenometionina como aditivo en piensos para todas las especies animales.

DOUE L-232 de 05/08/14 p. 10-12

Reglamento de Ejecución (UE) n° 847/2014 de la Comisión, de 4 de agosto de 2014, relativo a la autorización de la DL-selenometionina como aditivo en piensos para todas las especies animales.

DOUE L-232 de 05/08/14 p. 13-15

Reglamento de Ejecución (UE) n° 848/2014 de la Comisión, de 4 de agosto de 2014, relativo a la autorización de L-valina producida por *Corynebacterium glutamicum* como aditivo para piensos destinados a todas las especies de animales y por el que se modifica el Reglamento (CE) n° 403/2009 por lo que se refiere al etiquetado del aditivo para piensos L-valina.

DOUE L-232 de 05/08/14 p. 16-19

Reglamento de Ejecución (UE) n° 849/2014 de la Comisión, de 4 de agosto de 2014, relativo a la autorización de los preparados de *Pediococcus acidilactici* NCIMB 30005, *Lactobacillus paracasei* NCIMB 30151 y *Lactobacillus plantarum* DSMZ 16627 como aditivos en los piensos para todas las especies animales.

DOUE L-233 de 06/08/14 p. 22-24

Reglamento de Ejecución (UE) n° 852/2014 de la Comisión, de 5 de agosto de 2014, relativo a la autorización de L-metionina como aditivo en piensos para todas las especies animales.

DOUE L-235 de 08/08/14 p. 12-13
Reglamento de Ejecución (UE) n° 862/2014 de la Comisión, de 7 de agosto de 2014, por el que se modifica el Reglamento de Ejecución (UE) n° 496/2011 en lo que respecta al nombre del titular de la autorización del benzoato sódico como aditivo para la alimentación animal.

DOUE L-235 de 08/08/14 p. 14-15
Reglamento de Ejecución (UE) n° 863/2014 de la Comisión, de 7 de agosto de 2014, por el que se modifican los Reglamentos (CE) n° 1730/2006 y (CE) n° 1138/2007 en lo que respecta al nombre del titular de la autorización del ácido benzoico (VevoVital) como aditivo para la alimentación animal.

DOUE L-254 de 28/08/14 p. 43
Corrección de errores del Reglamento de Ejecución (UE) n° 847/2014 de la Comisión, de 4 de agosto de 2014, relativo a la autorización de la DL-selenometionina como aditivo en piensos para todas las especies animales.

DOUE L-272 de 13/09/14 p. 17-18
Recomendación de la Comisión, de 11 de septiembre de 2014, por la que se modifica el anexo de la Recomendación 2013/711/UE relativa a la reducción de los niveles de dioxinas, furanos y PCB en los piensos y los productos alimenticios.

DOUE L-281 de 25/09/14 p. 9
Corrección de errores del Reglamento de Ejecución (UE) n° 669/2014 de la Comisión, de 18 de junio de 2014, relativo a la autorización del D-pantotenato cálcico y del D-pantenol como aditivos en piensos para todas las especies animales.

ALIMENTACIÓN HUMANA

DOUE L-196 de 03/07/14 p. 24-26
Decisión de Ejecución de la Comisión, de 1 de julio de 2014, por la que se autoriza la comercialización de citicolina como nuevo ingrediente alimentario con arreglo al Reglamento (CE) n° 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo.

DOUE L-196 de 03/07/14 p. 27-29
Decisión de Ejecución de la Comisión, de 1 de julio de 2014, por la que se autoriza la puesta en el mercado de la proteína de semilla de colza como nuevo ingrediente alimentario con arreglo al Reglamento (CE) n° 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo.

DOUE L-209 de 16/07/14 p. 55-58
Decisión de Ejecución de la Comisión, de 14 de julio de 2014, por la que se autoriza la comercialización de aceite de la microalga *Schizochytrium sp.* como nuevo ingrediente alimentario con arreglo al Reglamento (CE) n° 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo y se derogan las Decisiones 2003/427/CE y 2009/778/CE.

DOUE L-228 de 31/07/14 p. 5-8
Reglamento de Ejecución (UE) n° 828/2014 de la Comisión, de 30 de julio de 2014, relativo a los requisitos para la transmisión de información a los consumidores sobre

la ausencia o la presencia reducida de gluten en los alimentos.

BIOCIDAS

DOUE L-205 de 12/07/14 p. 76-78
Decisión de la Comisión, de 10 de julio de 2014, relativa a la comercialización para usos esenciales de biocidas que contengan cobre.

LÍMITES MÁXIMOS DE RESIDUOS

DOUE L-202 de 10/07/14 p. 1-63
REGLAMENTO (UE) N° 737/2014 DE LA COMISIÓN de 24 de junio de 2014 por el que se modifican los anexos II y III del Reglamento (CE) n° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que se refiere a los límites máximos de residuos de 2-fenilfenol, ciflufenamida, ciflutrina, clor-mecuat, dicamba, fluopicolide, flutriafol, fosetil, fosmet, indoxacarbe, isoprotilano, mandipropamid, metaldehído, metconazol, picloram, piriproxifén, propizamida, saflufenacil, spinosad y trifloxistrobina en determinados productos.

DOUE L-208 de 15/07/14 p. 1-71
Reglamento (UE) n° 752/2014 de la Comisión, de 24 de junio de 2014, por el que se sustituye el anexo I del Reglamento (CE) n° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo.

DOUE L-279 de 23/09/14 p. 1-16
Reglamento (UE) n° 991/2014 de la Comisión, de 19 de septiembre de 2014, que modifica el anexo III del Reglamento (CE) n° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de fosetil en determinados productos.

MATERIALES Y OBJETOS PLÁSTICOS DESTINADOS A ENTRAR EN CONTACTO CON ALIMENTOS

DOUE L-238 de 09/08/14 p. 1-2
Reglamento (UE) n° 865/2014 de la Comisión, de 8 de agosto de 2014, por el que se corrige la versión española del Reglamento (UE) n° 10/2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos.

NORMAS UNE

BOE n° 170 de 14/07/14 p. 55399-55403
Resolución de 24 de junio de 2014, de la Dirección General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa, por la que se publica la relación de normas UNE aprobadas por AENOR durante el mes de mayo de 2014.

BOE n° 180 de 25/07/14 p. 59631-5
Resolución de 8 de julio de 2014, de la Dirección General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa, por la que se publica la relación de normas UNE aprobadas por AENOR durante el mes de junio de 2014.

BOE nº 232 de 24/09/14 p. 74951-9

Resolución de 9 de septiembre de 2014, de la Dirección General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa, por la que se publica la relación de normas UNE aprobadas por la Asociación Española de Normalización y Certificación, durante el mes de julio de 2014.

PRODUCTOS COSMÉTICOS

DOUE L-238 de 09/08/14 p. 3-7

Reglamento (UE) nº 866/2014 de la Comisión, de 8 de agosto de 2014, por el que se modifican los anexos III, V y VI del Reglamento (CE) nº 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos.

DOUE L-254 de 28/08/14 p. 39-42

Corrección de errores del Reglamento (UE) nº 866/2014 de la Comisión, de 8 de agosto de 2014, por el que se modifican los anexos III, V y VI del Reglamento (CE) nº 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos.

DOUE L-282 de 26/09/14 p. 1-4

Reglamento (UE) nº 1003/2014 de la Comisión, de 18 de septiembre de 2014, por el que se modifica el anexo V del Reglamento (CE) nº 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos.

DOUE L-282 de 26/09/14 p. 5-8

Reglamento (UE) nº 1004/2014 de la Comisión, de 18 de septiembre de 2014, por el que se modifica el anexo V del Reglamento (CE) nº 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos.

REACH

DOUE L-244 de 19/08/14 p. 6-9

Reglamento (UE) nº 895/2014 de la Comisión, de 14 de agosto de 2014, por el que se modifica el anexo XIV del 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 mezclas químicas (REACH).

DOUE L-247 de 21/08/14 p. 1-111

Reglamento (UE) nº 900/2014 de la Comisión, de 15 de julio de 2014, que modifica, con vistas a su adaptación al progreso técnico, el Reglamento (CE) nº 440/2008, por el que se establecen métodos de ensayo de acuerdo con 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).

REGISTRO GENERAL SANITARIO DE EMPRESAS ALIMENTARIAS Y ALIMENTOS

BOE nº 208 de 27/08/14 p. 68459-65

Real Decreto 682/2014, de 1 de agosto, por el que se modifica el Real Decreto 191/2011, de 18 de febrero, sobre registro general sanitario de empresas alimentarias y alimentos, y otros cuatro reglamentos sobre esta materia.

SEGURIDAD DE LOS JUGUETES

DOUE L- 192 de 01/07/14 p. 49-51

Directiva 2014/84/UE de la Comisión, de 30 de junio de 2014, por la que se modifica el apéndice A del anexo II de la Directiva 2009/48/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre la seguridad de los juguetes, por lo que se refiere al níquel.

TRANSPORTE DE MERCANCÍAS PELIGROSAS

BOE nº 228 de 19/09/14 p. 73411-12

Resolución de 5 de septiembre de 2014, de la Dirección General de Ferrocarriles, por la que se publica el tribunal y se señala el lugar, fecha y horas para la realización de los exámenes para la obtención y renovación de los certificados de consejeros de seguridad para el transporte de mercancías peligrosas por ferrocarril, convocados por Resolución de 11 de abril de 2014.

Conjugated polymers: Synthesis and applications in optoelectronics

Gonzalo Anguera, David Sánchez-García*

Grup d'Enginyeria Molecular, IQS, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, E-08017 Barcelona (Spain)

Polímeros conjugados: Síntesis y aplicaciones en optoelectrónica

Polímers conjugats: Síntesis i aplicacions en optoelectrònica

Recibido: 17 de marzo de 2014; revisado: 30 de junio de 2014; aceptado: 11 de julio de 2014

RESUMEN

En los últimos 50 años el desarrollo de polímeros conjugados para aplicaciones en energía y optoelectrónica ha generado un gran interés debido a su uso como conductores, en celdas solares o en dispositivos electrónicos. El continuo avance de esta tecnología precisa de nuevos polímeros con propiedades adecuadas para cada uso. Se presenta una revisión del estado del arte de la tecnología de polímeros conjugados y las diferentes estrategias para la obtención de polímeros útiles para cada área.

Palabras clave: polímeros conjugados, polímeros conductores, celdas solares, sensores poliméricos.

SUMMARY

In the last 50 years the development of conjugated polymers for applications in optoelectronics and energy has attracted great interest because of its use as conductive polymers, in solar cells or electronic devices. The continuous progress of such technology needs new polymers with suitable properties for each use. A review of the state of the art of polymer technology and the efforts for obtaining the most suitable polymers for each area is presented.

Key words: conjugated polymer, conducting polymer, solar cells, polymeric sensors.

RESUM

En els últims 50 anys el desenvolupament de polímers conjugats per aplicacions en energia i optoelectrònica ha atret gran interès degut al seu ús com a conductors, en cel·les solars o en dispositius electrònics. El continu avanç d'aquesta tecnologia necessita de nous polímers amb propietats adequades per a cada ús. Es presenta una revisió de l'estat de l'art de la tecnologia de polímers conjugats i les diferents estratègies d'obtenció de polímers adients a cada àrea.

Mots clau: polímers conjugats, polímers conductors, cel·les solars, sensors polimèrics.

*Corresponding autor: david.sanchez@iqs.edu

1. INTRODUCTION

In 1963, Weiss *et al.* reported the synthesis of polypyrrole, prepared by pyrolysis of tetraiodopyrrole under an inert atmosphere in the presence of iodine. Polypyrrole was obtained as a black, amorphous insoluble solid in organic solvents⁽¹⁾. At the time of the discovery, very little was understood about the properties of polypyrrole. It was not until 1977, when MacDiarmid, Shirakawa and Heeger reported the conducting properties of doped polyacetylene, that polypyrrole and other conducting polymers attracted the attention of the scientific community (Figure 1)⁽²⁾.

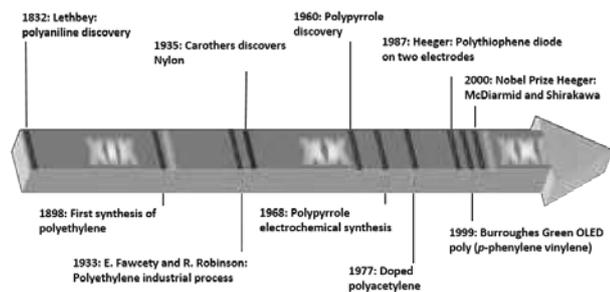


Figure 1: Milestones in polymer chemistry and conjugated polymers.

Although polyacetylene is one of the most extensively studied conducting polymers, it presents several practical limitations such as its high instability in presence of air. Consequently the development of new kinds of conducting polymers has received much attention. An special case is the family of polyheterocycles constituted of polymers such as the aforementioned polypyrrole (PPy) or polythiophene (PT), polyaniline (PANI) or poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) to name some examples. In general, these materials display good thermal stability, high conductivities and can be easily prepared (Figure 2)^(3, 4).

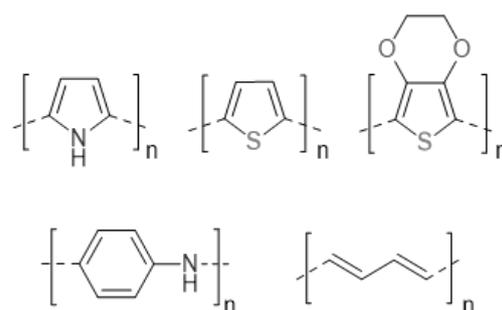


Figure 2: Structure of some conjugated polymers.

2. SYNTHESIS OF CONJUGATED POLYMERS

Conjugated polymers can be synthesized in two different ways, either chemically or electrochemically⁽⁵⁾. The election of the methodology is important since the properties of the materials depend greatly on the type of polymerization. In turn, the chemical method can be broken into two types of polymerization: by organometallic coupling or by treatment with a proper oxidant.

2.1. ORGANOMETALLIC COUPLING

The most common chemical reactions used to prepare conjugated polymers are the Suzuki and the Stille couplings, using both a catalyst, typically a palladium complex. These two versatile reactions use as starting materials a halogenated derivative and a boronic acid derivative or a stannylated derivative respectively (Figure 3)^(6, 7).

2.2. CHEMICAL OXIDATIVE POLYMERIZATION

Polymerization by chemical oxidation is based on the treatment of the proper monomer with an oxidant⁽⁷⁾ such as FeCl_3 or $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Figure 4).

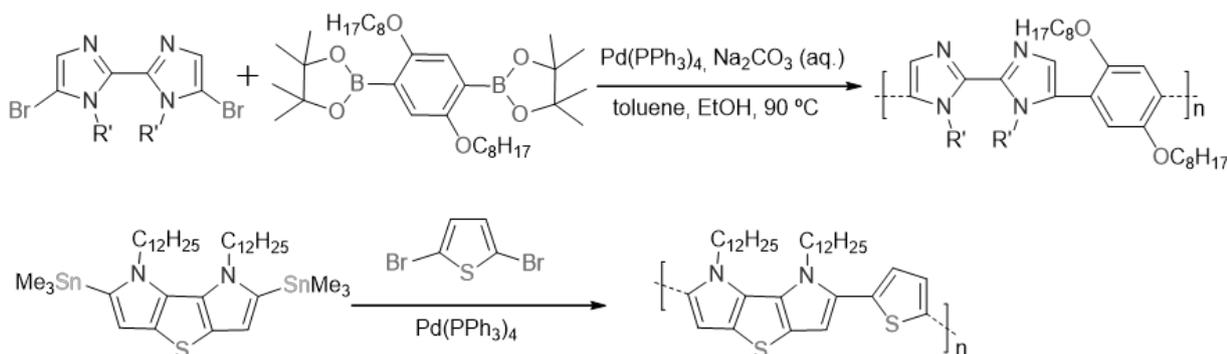


Figure 3: Polyaromatic polymers synthesised by cross-coupling reactions⁽⁶⁾.

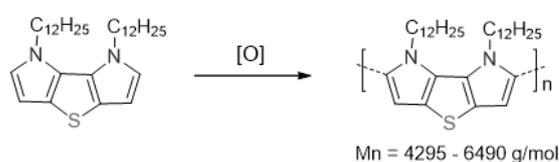


Figure 4: Preparation of a conjugated polymer by chemical oxidation⁽⁷⁾.

The oxidizing agent, usually FeCl_3 , generates a radical cation which initiates the polymerization process (Figure 5). As with other synthetic methods, the choice of the suitable solvent, the temperature and amount of the oxidizing agent are key factors which determine the backbone length and the quality of the final polymer ⁽⁸⁾.

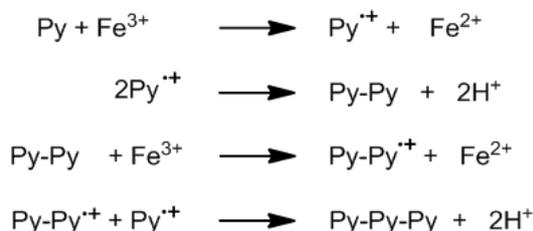


Figure 5: Chemical oxidative polymerization mechanism of pyrrole ⁽⁹⁾.

2.3. ELECTROCHEMICAL OXIDATIVE POLYMERIZATION

The first example of electrochemical polymerisation of a CP was described in 1968 when a film of polypyrrole was obtained on a platinum electrode by exposing a solution of pyrrole in sulfuric acid to an oxidation potential ⁽⁹⁾. Nowadays, the electrochemical polymerization is performed on a three electrode cell. In such device a reference electrode measures and controls the potential of the working electrode whereas the counter electrode passes all the current required to balance the observed current on the working electrode (Figure 6) ⁽¹⁰⁾. The working electrode acts as a substrate for the electro-deposition of the polymer. It is necessary that at the time that the polymer is deposited, by an oxidative process, oxidation of the electrode does not occur. Therefore, inert electrodes of Pt, Au, SnO_2 , ITO (Indium Tin Oxide) and stainless steel substrates must be used. The counter electrode is made of glassy carbon or a metal foil, typically Pt or Au. The reference electrode is usually a saturated calomel electrode (SCE) or Ag / AgCl system (useful for aqueous and non-aqueous solvents).

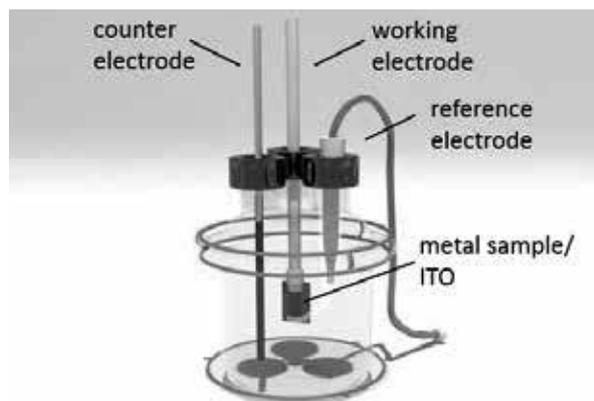


Figure 6: Three-electrode electrochemical cell.

During the electrochemical polymerization a current is passed through a solution of the monomer and the deposition of the polymer occurs (in the anode). In order to perform a proper deposition of the polymer, the following five variables must be taken into account:

- Deposition time and temperature
- Solvent type (aqueous or organic solvent) and purity
- Electrolyte type

- Electrode system
- Deposition load

All these parameters determine the morphology of the polymer film and its mechanical and electrical properties which dictate the final properties of the material and its usefulness (Table 1).

Table 1: Advantages and disadvantages of chemical and electrochemical polymerization.

Polymerization Method	Advantages	Disadvantages
Chemical	<ul style="list-style-type: none"> - Large scale production - Post-polymerization covalent modification - Various options to modify the CPs 	<ul style="list-style-type: none"> - Cannot produce thin films - Complex synthesis of monomers
Electro-chemical	<ul style="list-style-type: none"> - Preparation of very thin films (20 nm) - Monomers easy to be synthesized - Molecule occlusion inside the CPs - Polymer is doped simultaneously during its formation 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficult removal of the polymer from the electrode once synthesized - Difficult covalent modification of CPs

In principle, the chemical approach can be considered a general methodology, whereas electrochemical synthesis is restricted to systems with monomers amenable to be oxidized in the presence of a potential that forms free radical reactive species (Figure 7). Some of the best known conductive polymers such as PEDOT can be obtained in both ways, but many CPs with modified monomers can be only synthesized by chemical polymerization ⁽¹¹⁾.

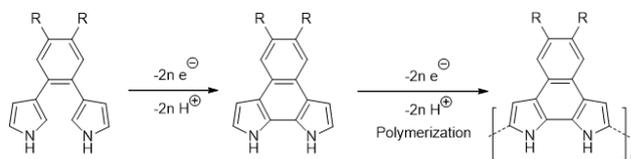


Figure 7: Electrochemical polymerization of a bipyrrole ⁽¹¹⁾.

3. CONDUCTIVITY IN CONJUGATED POLYMERS

Conductivity is a measure of electrical conduction. Thus, it measures the ability of a material to pass the current. Typically materials having a conductivity less than 10^{-8} S / cm are considered insulating materials while materials with values of conductivity in the range of 10^{-8} to 10^3 S / cm are considered semiconductors (Figure 8).

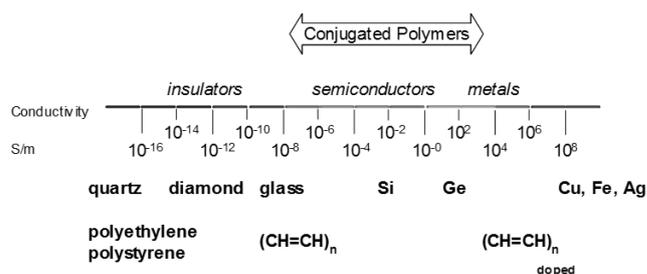


Figure 8: Conductivity of conjugated polymers.

Conjugated polymers exhibit alterations in their unsaturated backbone, which give the polymer the semiconducting properties. Several studies have shown that the planar form of the conjugate system maximizes the overlap between different π orbital, which is critical for conductivity. Such a system is described as an electronic function delocalized throughout the chain. Delocalization allows mobility of the charge along the polymer chain and between adjacent chains, but it is limited by disorder and coulombimetric interactions between electrons. One way to increase the mobility of the charges is the use of a polymer containing intercalated acceptors (A) and donors (D) monomers along its backbone (...-A-D-A-D-A-...), thus charges travels faster and more efficiently by the polymer chain. An alternative method is the doping of the polymer⁽¹²⁾. This process is analogous to the doping of inorganic semiconductors and implies a reductive (n-doping) or oxidant (p-doping) treatment of the polymer. The conductivity of such polymers could be increased up to 12 orders of magnitude (10^2 S / cm) depending on the type of polymer and doping (Table 2)⁽¹³⁾.

Table 2: Conductivity of common conjugated polymers.

Conductive polymer	Maximum conductivity (S / cm)	Doped
Polyacetylene (PA)	200-1000	n, p
Polyparaphenylene (PPP)	500	n, p
Polyparavinylene (PPV)	1-1000	p
Polypyrrole (PP)	40-200	p
Polythiophene (PT)	10-100	p
Polyaniline (PANI)	5	n, p

The doping process introduces charge carriers as polarons (an electron or a hole, plus a distortion of the charge's surroundings) or bipolarons within the polymer (Figure 9). The movement of these charge carriers through the conjugated polymer chain generates an electrical current⁽¹⁴⁾.

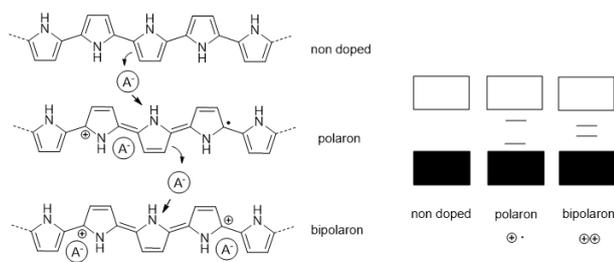


Figure 9: Polymer doping: polarons and bipolarons. Effect on the conduction and valence bands⁽¹⁴⁾.

The process of doping decreases the gap between the valence and the conducting bands. Thus, small band gaps provide with higher conductivities. On the other hand, doping adds a counterion to the polymer which, in turn, can be used to enhance the solubility of the conducting material and hence its processability (Figure 10).

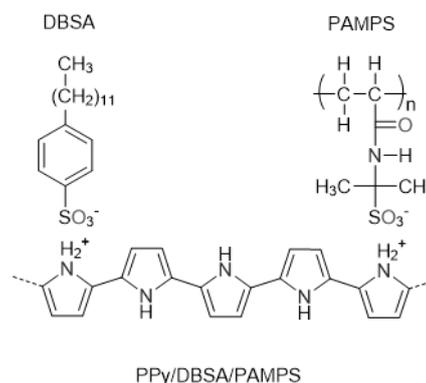


Figure 10: PPy doped by addition of two different species, DBSA (dodecyl benzene sulfonic acid) and PAMPS (poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)).

4. ELECTRONIC CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE POLYMERS

In order to assess the electrical properties of conducting polymers two main techniques have been adopted: the so called four point probe technique (4PPT) to measure conductivity and voltamperometry to gain insight in the redox behavior of the material. In this context it is also worth mentioning the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) which allows very sensitive analysis of the dielectric properties of the polymers.

4.1. FOUR POINT PROBE TECHNIQUE

In order to characterize the conductivity of polymers, the resistivity (X), which is the inverse of conductivity, is determined. Conductivity is expressed in Ω^{-1} units, also known as Siemens (S), per distance unit, usually meters or centimeters (S/m, S/cm). The resistivity is calculated from the resistance of the material (R) which can be obtained in different ways, for instance, the technique of the four points probe. This technique was originally developed by Wenner in 1916 for measuring Earth resistivity. Valdes in 1954 adopted the 4PPT for measuring the resistivity of semiconductors⁽¹⁵⁾. The 4PPT is currently widely used in the semiconductor industry for monitoring the production of conductive materials⁽¹⁶⁾. The 4PPT is based on applying a constant current (I) through two electrodes placed on the surface of the material, then the change of potential (V) is measured with the aid of another pair of electrodes. The resistivity of the material can be calculated by the following equation: $\rho = RCF (V_{\text{measured}} / I_{\text{measured}})$, where RCF is the correction factor of the resistivity depending on the size of the structure, thickness, size of electrodes and electrode position (Figure 11)^(17, 18).

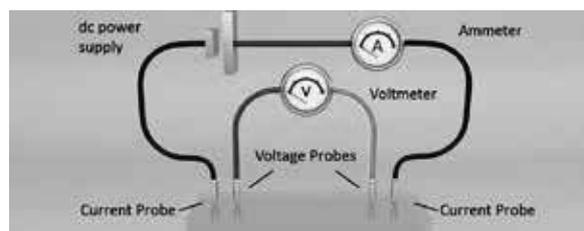


Figure 11: Scheme of 4PPT.

There are other techniques for measuring the conductivity, perhaps the simplest is based on the direct measurement of the resistance generated by the polymer by applying a known potential. In this case, where there is not geometric information of system the conductivity value is given in Siemens square units.

4.2. CYCLIC VOLTAMMETRY

Cyclic voltammetry (CV) is used to characterize the redox properties of the material and also allows inferring whether it is conductive or not. The apparatus is similar to that used in a three electrode setup for electropolymerization, the only difference is the replacement of the power supply by a potentiostat. The technique provides with the values of the potentials of reduction / oxidation and information about the reversibility of the redox process⁽¹⁹⁾. The measurement consists in applying a cyclic potential sweep between two voltage values at a constant rate. The typical aspect of a CV for a reversible reaction is shown in (Figure 12).

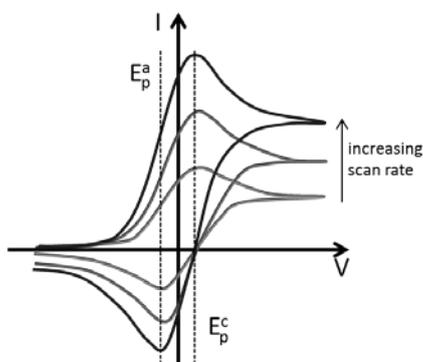


Figure 12: Voltammogram for a reversible reaction.

On the other hand, in a quasi-reversible reaction, where the electronic transfer is not reversible, I-V curves are shifted toward more reductive potentials. This phenomenon can be ascribed to the fact that the equilibrium at the surface is not quickly established. In these cases the peak separation is not constant but varies depending on the rate constant (Figure 13).

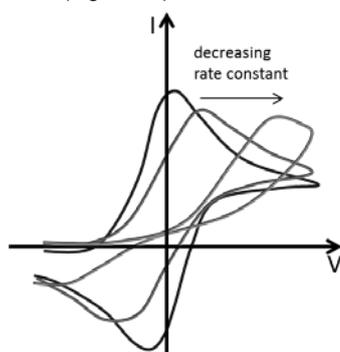


Figure 13: Voltammogram for a quasi-reversible reaction.

5. APPLICATIONS IN OPTOELECTRONICS

Conducting polymers possess optical and electrical properties similar to metals and inorganic semiconductors, and additionally display attractive properties associated with conventional polymers, such as easy processability and tunability. This unique combination of properties has given

to conductive polymers a wide range of applications such as electrochromic devices, OLED's, batteries and super-capacitors, and photovoltaic cells.

5.1. ELECTROCHROMIC DISPLAY AND SOLID-STATE ELECTROCHROMIC CELL

Conductive polymers can be used in manufacturing electrochromic devices (Figure 14). A common example of electrochromic device is used to alter the opacity of crystals.

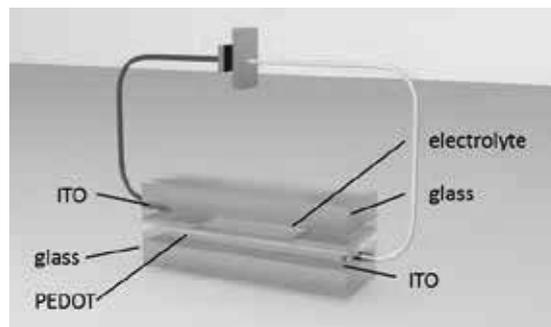


Figure 14: Scheme of an electrochromic device.

Materials that exhibit a reversible color change over a reversible charge and discharge process are called electrochromic materials. Electrochromic devices are typically constructed by combining an electrode covered with a thin layer of an electrochromic compound, an electrolyte, a transparent polymer and a complementary electrochromic material as a counter electrode. An example of such device contains amorphous Li_xVO_y , poly(oxyethylene) as electrolyte and the conductive polymer PEDOT. The device changes the color from blue / purple opaque to transparent blue sky with only a voltage of +1.5 V. The time required to change from one color to another at room temperature is just 4 seconds, and the polymer stability in repeating the cycle of oxidation / reduction is durable⁽²⁰⁾.

5.2. OLEDs: ELECTROLUMINESCENT DEVICES

The phenomenon of electroluminescence was first discovered by Destriau *et al.* in 1936 by sandwiching ZnS and phosphor powder between two electrodes⁽²¹⁾. In the early 60s General Electric introduced in the market the first red light-emitting diodes (LEDs) based on the inorganic semiconductor GaAsP⁽²²⁾. In the following years of the decade, electroluminescence of organic materials was observed in anthracene crystals. In the mid-80s van Slyke and Tang at the same time as Saito and Tsutsui rekindled the field of organic LEDs using fluorescent salts of organic products. The big breakthrough in the field was achieved by Friend who reported, in 1990, the first OLED made of an organic polymer⁽²³⁾. The polymer, PPV (Poly(*p*-phenylenevinylene)), is insoluble and difficult to process, however, Friend found a method to process it by thermal conversion of a precursor polymer. With this technology in hand, it was possible to build displays of various sizes by printing techniques. The first organic LED of PPV emitted green-yellow light and had a quantum efficiency of only 0.05%. Several years later, in 1996, Philips developed a dialkoxy substituted PPV derivative which displays a value of quantum efficiency of 2.1%⁽²⁴⁾. In comparison with conventional semiconductors, CPs are endowed with a large number of advantages such as their mechanical and optical properties. For instance, only the family of polythiophenes emits

light in a broad range of wavelengths from blue to the infrared (Table 3).

Table 3: Electroluminescent materials used in OLEDs.

Electroluminescent materials	
Emission Color	Luminescent material
Red	Cyano derivative of PPV, PTOPT (poly(3-(4-octyl phenyl 2,2'-bithiophene)))
Yellow	PCH (poly(3-cyclohexane thiophene))
Orange	MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene])
Green	PPV (poly(p-phenylene vinylene))
Blue	PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxy thiophene)), PCHMT (poly(3-methyl-4-cyclohexane thiophene))

Polymer LEDs are particularly attractive for its use in screens due to the variety of colors that can be produced and their processability⁽²⁵⁾. Each LED is fabricated by sandwiching a polymer layer between two electrodes (Figure 15). Electrons are injected from the cathode (made of aluminum, calcium, and indium) into the LUMO of the polymer. At the same time, holes are generated at the anode (usually ITO). Then an exciton, a neutral quasiparticle which consists of an electron bound to an electron hole, is formed. The exciton can migrate under the electric field and, finally, recombines radiatively to yield electroluminescence.

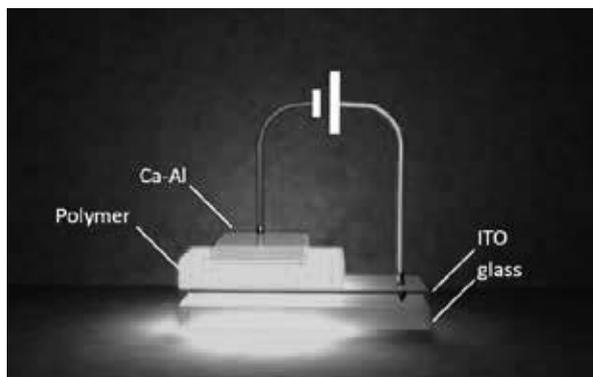


Figure 15: Scheme of a OLEDs device.

5.3. SOLID STATE RECHARGEABLE BATTERIES

Batteries are devices that store electrical energy in the form of chemical energy. Ideal batteries should allow an indefinite number charge cycles. For this purpose, it has been proposed the use of polyaniline as a cathode for the manufacture of rechargeable batteries⁽²⁶⁾. An example of this technology has been disclosed by the group of Trivedi⁽²⁵⁾ who has prepared a dry cell type battery replacing MnO_2 with polyaniline (130-170 W·h / Kg) in a Leclanché battery (Figure 16). Such batteries should be advantageous due to its lower cost compared to Ni-Cd (40-60 W·h / Kg) and its low environmental impact.

5.4. SUPERCAPACITORS

A capacitor is a device that stores electrical energy when a magnetic field is applied across a dielectric material (Figure 17).

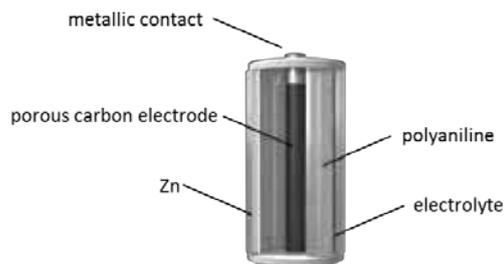


Figure 16: Solid state battery scheme using polyaniline⁽²⁵⁾.
supercapacitors

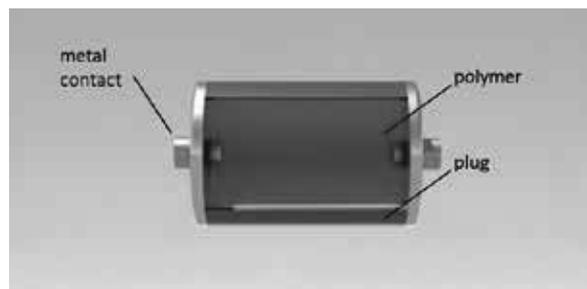


Figure 17: Supercapacitor scheme.

Electrochemical capacitors use a charged double layer formed at the electrode/electrolyte interface, therefore depends on the capacitance of the electrode area. In an ideal capacitor, the stored charge amount is proportional to the potential difference. A redox capacitor is based on the Faraday pseudo-capacitance of two dimension materials or nearly two dimensions. These capacitors are made of metal oxides or CP's, such as PEDOT because of its rapid kinetics and their high chemical stability⁽²⁷⁾. Supercapacitors are intended to work in conjunction with batteries in electrical devices to provide peaks of power when needed. This combination helps to reduce the size of the batteries and increase their span life.

5.5. CONDUCTIVE INKS: FLEXIBLE ELECTRONICS

Another promising application of CPs is the production of inexpensive printed circuit boards. This new technology is predicated on the possibility to work with CP's in solution which avoids the more expensive deposition in vacuum. In order to be practical, the use of soluble CP's in electronics requires the development of techniques for accurate printing for all components of the board, which does not change the self-assembly of polymer molecules⁽²⁸⁾. In this regard, inkjet printing (IJP) has emerged as a technique for producing LEDs and high-resolution displays. However, IJP has not yet been applied to organic transistors due to its low resolution of 20-50 nm, which is limited by the flight direction of the ink drops and its spread on the substrate. This definition is still not enough to obtain Thin-Film Transistors (TFTs) without electrical defects in the device.

One of the most used polymers for electronic inks is the mixture PEDOT: PSS. This blend is partly soluble in water and is marketed as a suspension in water which can be printed by inkjet methods (Figure 18).

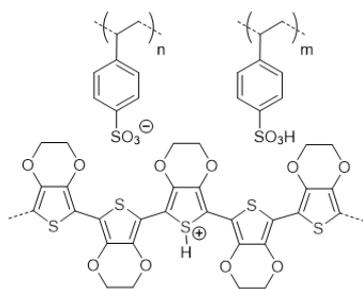


Figure 18: PEDOT:PSS.

5.6. PHOTOVOLTAIC CELLS

Crystalline silicon solar cells have dominated the photovoltaic market since the early 1950s. The conversion efficiency of such solar cells ranges from 8 to 29%. Nevertheless, the production of such devices is still expensive and complex. As an alternative, in recent years, it has been sought the development of solar cells based on inexpensive organic materials such as conductive polymers⁽²⁹⁾. The foreseeable advantages of this new kind of devices are its low price, easy processability and intrinsic flexibility.

The working mechanism of solar cells is straightforward. Photons of light are absorbed by a semiconductor generating an exciton. Then, the electron is excited from the valence band into the conduction band. This mechanism is operational in silicon based cells; however, there are some important differences between inorganic and organic cells. Whereas in inorganic semiconductors its high dielectric constant allows an easy dissociation of the exciton (low binding energy), organic polymers are characterized by a lower dielectric constant and a higher exciton binding energy. To overcome this drawback, organic solar cells are made of two types of materials: an electron acceptor (A) and a donor (D) (Figure 19b, c). Therefore, the charges are generated by a photo-induced electron transfer between the two components (Figure 19a).

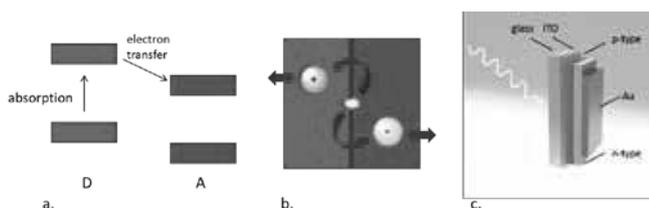
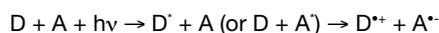


Figure 19: Structure and basic processes in a solar cell.

For an efficient performance of the cell, the spectrum of the photoactive layer must overlap the solar emission spectrum in order to capture the maximum of incident light. On the other hand charge separation is the key step. Thus, ideally, charges generated by photoinduced electron transfer in the donor (D, p-type semiconductor) must be transferred efficiently to the acceptor (A, n-type semiconductor) (Eq. 1).



Equation 1.

It is essential that the charge separation would be thermodynamically and kinetically favorable. However, part of the energy of the absorbed photon is lost in competitive processes such as fluorescence or non-radiative decay. It is also important that the charge separation is stabilized,

so the photogenerated charges could migrate toward the electrodes and avoid their recombination (Figure 20).

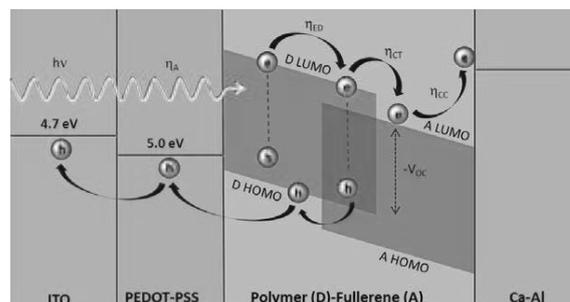


Figure 20: Electronic transfer in solar cells (PEDOT-C₆₀ cell).

The first organic solar cell was reported by Tang^(30, 31) et al. in 1979. The device was made of copper phthalocyanine as a donor and a perylene derivative as acceptor. The photoactive materials were placed between a transparent ITO electrode (Indium tin oxide) and a silver cathode. Total energy conversion was about 1% (Figure 21).

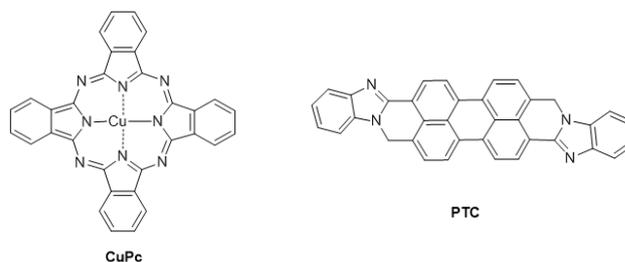


Figure 21: Copper phthalocyanine (CuPc) and perylene derivative (PTC)^(30, 31).

Nowadays, by virtue to its strong electronegativity and high electron mobility, fullerene (C₆₀) and its derivatives (usually PCBM) have become the standard acceptors for organic solar cells (Figure 22)⁽³²⁾.

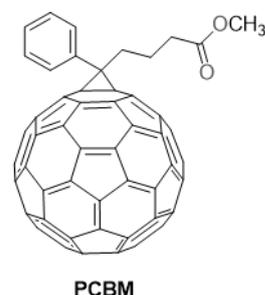


Figure 22: Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)⁽³²⁾.

One of the main limitations of the classic bilayer architecture of solar cells is the small interface area between the donor and acceptor. As a consequence, only a small fraction of the excitons can reach the interface due to their short lifetime. This problem was addressed with the introduction of the bulk heterojunction cells (BHJ cells). In this kind of device a blend of donor and acceptor is used to ensure maximum contact surface area (Figure 23).

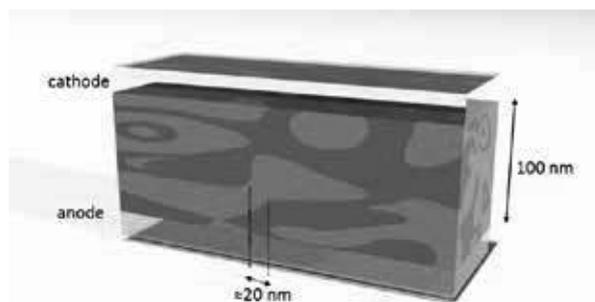


Figure 23: Structure of a Bulk Heterojunction Cell.

BHJ cells were first disclosed by Heeger and Friend in 1995^(33, 34). Reported efficiencies for such devices are as high as 10%. Typical polymer donors for BHJ cells are polyfluorenes and polyphenylenes (i.e. [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylene vinylene]) (MEH-PPV)⁽³⁵⁾. However, these cells still possess a limited load mobility and poor absorption of visible light. The use of soluble polythiophenes, especially poly(3-hexylthiophene) (P3HT) with a high mobility of charge and broader absorption of the visible spectrum than their predecessors, became a standard in organic solar cells the first decade of the 21st century (Figure 24).

Other suitable polymers used in the design of BHJ cell are based on alternating heterocycles, for instance, PCPDTBT (Figure 25) which contains subunits of benzodithiazole and bithiophene and extends the absorption of the polymer above 900 nm. Cells prepared with this polymer reach efficiencies up to 3.5%⁽³⁶⁾. Another example of such kind of polymers is a copolymer which consisted of thieno[3,4-*b*]thiophene and benzodithiophene as alternating units. This copolymer reaches efficiencies of 7-8% (Figure 24)⁽³⁷⁻³⁹⁾.

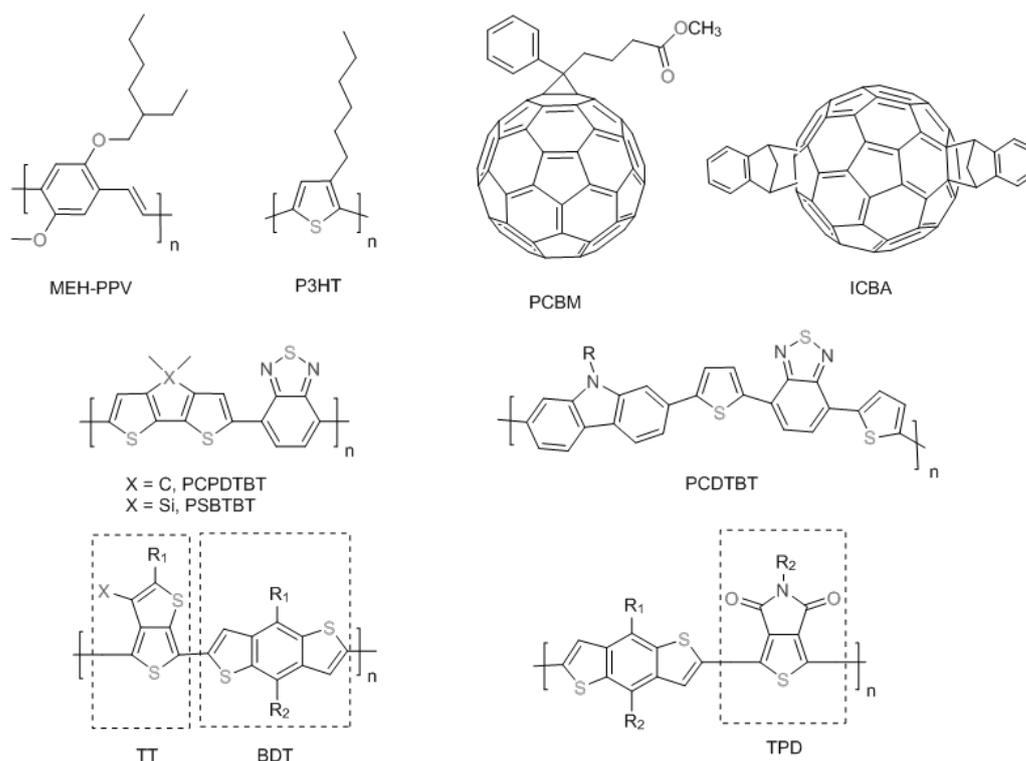


Figure 24: Acceptors and donors used in BHJ cells⁽³³⁻³⁹⁾.

The success of a particular type of polymer depends to a great extent on the magnitude of the band gap between the HOMO and the LUMO. In order to modulate this parameter⁽⁴⁰⁾, five factors should be taken into account: aromaticity of the monomers, rigidity of the polymer backbone, interchain coupling, inductive and mesomeric effects and electronic nature of the rings (Figure 25).

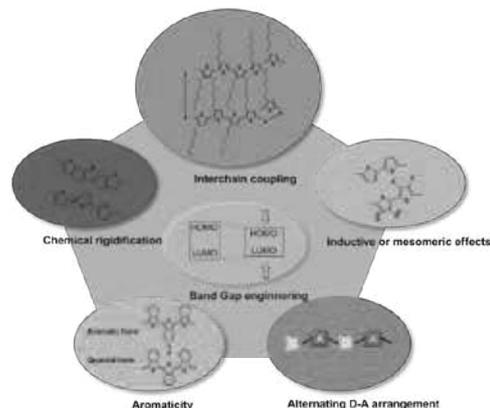


Figure 25: Strategies to reduce the band gap.

Thus, for polyaromatic polymers two possible resonance structures can be drawn, an aromatic form and a quinoid form. The latter is less stable since the aromaticity of the subunits is lost, and therefore the energy gap is smaller. The intercalation of double bonds into the benzene polymer, increasing the π delocalization through the chain, enhances the quinoid character of the polymeric backbone (Figure 26).

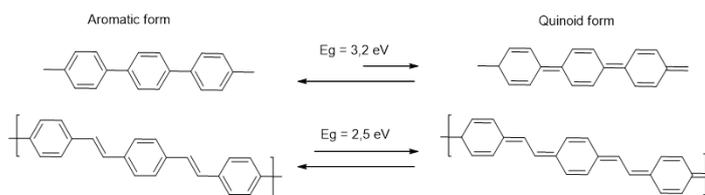


Figure 26: Addition of double bonds to stabilize the polyphenylene quinoid form

Another strategy to reduce the band gap is the rigidification of the polymer to achieve a planar system. A planar backbone allows parallel p orbitals to interact what, in turn, enhances the conjugation and facilitates charge delocalization. Roncali ^(41, 42) *et al.* verified this phenomenon by limiting the rotation of a polythiophene by adding heteroatomic bridges between the thiophene rings (Figure 27).

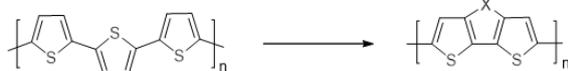


Figure 27: Rigidification of polythiophene ^(41, 42).

Substitution of the monomers with electron withdrawing and donating groups also tunes the energy gap. In general, electron donating groups increase the energy of the HOMO and withdrawing groups decrease the LUMO. For instance, the band gap of polythiophene is reduced from 2.0 to 1.5 eV with the incorporation of alkoxy groups (PEDOT) ⁽⁴³⁾. Even a more dramatic effect can be achieved with the installation of alternating amino and nitro groups ⁽⁴⁴⁾ (Figure 28).

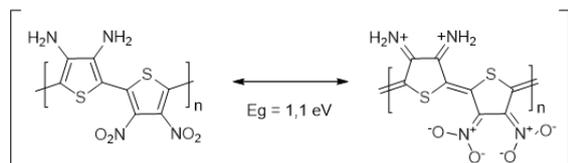


Figure 28: Effect on the band gap of polythiophene by substitution with electron withdrawing and donating groups ⁽⁴³⁾.

Arguably, the most extended strategy to control the band gap is the copolymerization of donors and acceptors subunits (-ADADA-) ⁽⁴⁵⁾ (Figure 29).

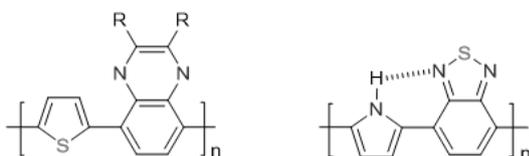


Figure 29: Acceptor-donor copolymers ⁽⁴⁵⁾.

The electronic properties of acceptor-donor polymers can be explained in light of the perturbation theory. According to this theory, in acceptor-donor polymers the HOMO is more energetic than the donor's HOMO and the LUMO displays lower energy than the acceptor's LUMO. Hence, the band gap is reduced (Figure 30) ⁽⁴⁶⁾.

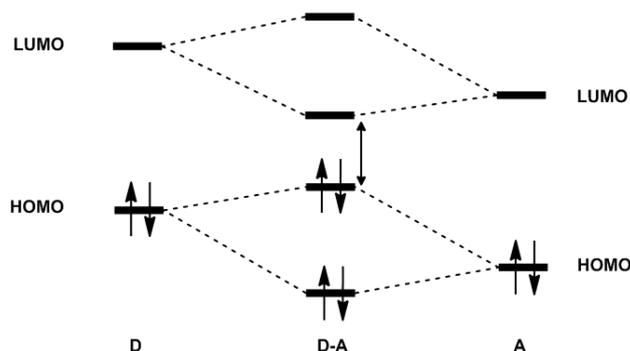


Figure 30: Reduction of the HOMO - LUMO gap in acceptor-donor copolymers ⁽⁴⁶⁾.

Finally, another important factor which determines the band gap is the presence of intermolecular interactions induced by secondary forces in the solid state which allow the delocalization between chains ⁽⁴⁷⁾. Therefore a highly stereoregular coplanar structure with an extended conformation is a prerequisite for achieving a domain with crystalline order.

5.7. POLYMER SENSORS

The development of sensors for inorganic species and biomolecules from CPs has become a major focus of attention by many research groups in recent years, due to their versatility and high sensibility.

5.7.1. Conjugated polymers as biosensors

Conducting polymers are versatile materials suitable for biomedical applications given their biocompatibility. As such, CPs have found many uses in medicine such as biosensors ⁽⁴⁸⁻⁵¹⁾, tissue engineering ⁽⁵²⁻⁵⁴⁾, neural probes ⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾, drug-delivery ^(58, 59), and bio-actuators ⁽⁶⁰⁻⁶²⁾. In particular, the first biosensor was created by integrating an enzyme to an electrode ⁽⁶³⁾, from that discovery there have been many advances in the world of biosensors and currently metabolites, hormones, antibodies or neurotransmitters can be easily monitored for clinical purposes. The principle of a biosensor is simple. In short, the interaction of the sensor with the analyte generates a chemical signal which is transmitted to a transducer, in turn, it is converted into an electric signal. Depending on how the signal is transmitted, different types of transducers have been used: amperometric, potentiometric, conductimetric, optical, among others. In the case of an amperometric transducer, the produced current is measured when a specific product is oxidized or reduced; the CP is responsible for the electron transfer process (Figure 31) ⁽⁶⁴⁾.

Table 4: Immobilization techniques of biomolecules on conducting polymers for biosensing devices.

Immobilization	Advantage	Limitations
Adsorption	- Simple	- Desorption with time - Limited control over the immobilization - Random orientation on the surface
Entrapment	- Simple - Elements close in space	- Potential loss of activity of the biomolecule - Need of high concentrations of biomolecules
Afinity binding	- Control over the orientation of the molecule - High accessibility of the analytes	- Requires prior immobilization of one of the related molecules
Chemical conjugation	- Control on the immobilization - High accessibility of the analytes - Minimal loss of biomolecules	- Complex - The conditions are not always appropriate for biomolecules - Potential loss of activity of the biomolecules

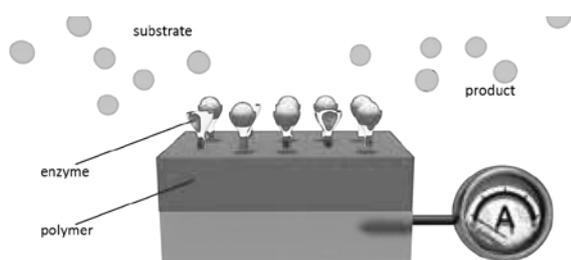


Figure 31: Amperometric biosensor with electronic transfer⁽⁶⁴⁾.

Usually redox mediators such as ferrocene, prussian blue, or their derivatives are used to improve the electronic transfer of the biochemical reaction. Thereby the selectivity and sensitivity of the biosensor is improved. These mediators can be trapped or incorporated as dopants, or chemically conjugated to the monomer. There are various methods to trap the biomolecule depending on the type of sensor being used (Table 4)⁽³⁾.

Probably, the physical adsorption of the analyte is the simplest method. An example of this technology is a sensor for glucose which consisted in a glucose oxidase absorbed into a polypyrrole matrix. This sensor is able to work in the 2.5-30 mM range using dimethylferrocene as an electron transfer mediator⁽⁶⁵⁾.

The intrinsic fluorescence of some conjugated polymers has been capitalized to design new biosensors⁽⁶⁶⁾. For instance, Whitten *et al.* reported in 1999 a sensor for avidine based on poly(2-methoxy-5-propoxy sulfonate phenylene vinylene) and a viologen derivative (Figure 32).

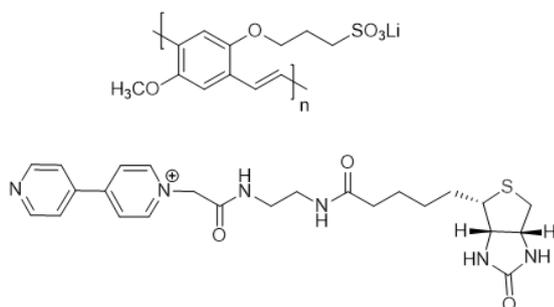


Figure 32: Poly (2-methoxy-5-propoxy sulfonate phenylene vinylene) and viologen derivative⁽⁶⁶⁾.

A viologen derivative conjugated with biotin quenches the fluorescence of the polymer. However, in the presence of

avidine the quencher is removed from the polymer which, in turn, restores the fluorescence of the polymer (Figure 33)⁽⁶⁷⁾.

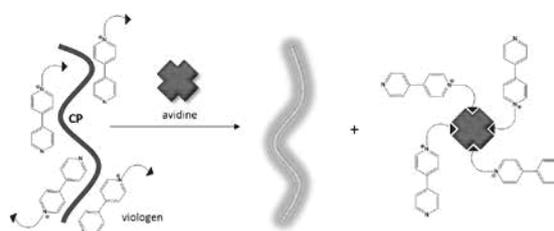


Figure 33: Avidin biosensor⁽⁶⁷⁾.

5.7.2 Conjugated polymers for inorganic species sensing

Conjugated polymers can be used as sensors for anions and cations. The main feature of this family of sensors is the great enhancement of sensibility. On the other hand the fact that the receptor is the polymeric matrix itself can be advantageous in terms of applications. The detection and quantification of anions are important in many fields ranging from medicine to the preservation of the environment. For instance, sensors for fluoride are of great interest in the detection of nerve gases as well as for the manufacture of nuclear weapons⁽⁶⁶⁾. In 2002 Miyata and Chujo reported the use of an organic boron polymer that is sensitive to the presence of fluoride in chloroform. The interaction of the polymer with fluoride changes the boron hybridization from sp^2 to sp^3 , which quenches the polymer emission (Figure 34)⁽⁶⁸⁾.

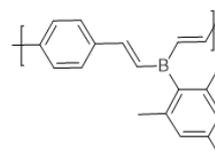


Figure 34: Fluoride sensitive polymer, described by Miyata and Chujo⁽⁶⁸⁾.

An alternative approach for fluoride sensing with polymeric sensors is predicated on the basicity of fluoride and its ability to form hydrogen bonds. Wang *et al.* in 2003 used this strategy to obtain a polymer derived from polyquinoline, which could detect fluoride from dimethylsulfoxide solutions. The presence of the anion produces a red shift of the fluorescence band⁽⁶⁹⁾. The same group developed a series of copolymers containing fluorene and oxadiazole which showed a fluorescence amplification of more than 100 times upon addition of fluoride compared to the mon-

omeric sensor. This effect is ascribed to an increase in the number of binding sites along the polymer backbone. Such polymers display high selectivity for fluoride and are insensitive to other common anions such as Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- (Figure 35) ⁽⁷⁰⁾.

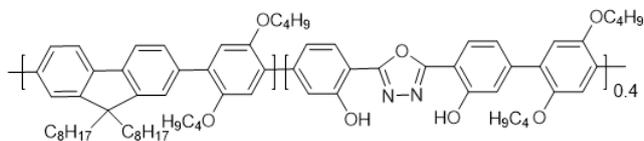


Figure 35: Polymer described by Wang et al. with F^- selectivity (70).

Cation selective sensors can be designed by the proper functionalization of conjugated polymers. In 2000, Swager and coworkers reported a potassium sensor which consisted of a poly(*p*-phenylene ethylene) containing peripheral crown ether. This system is based on the ability of 18-crown-6 ethers to form 2:1 complexes with the K^+ . Hence, the formation of the complex aggregates the polymer resulting in a redshift in the maximum absorption spectrum from 434 nm to 459 nm (Figure 36) ⁽⁷¹⁾.

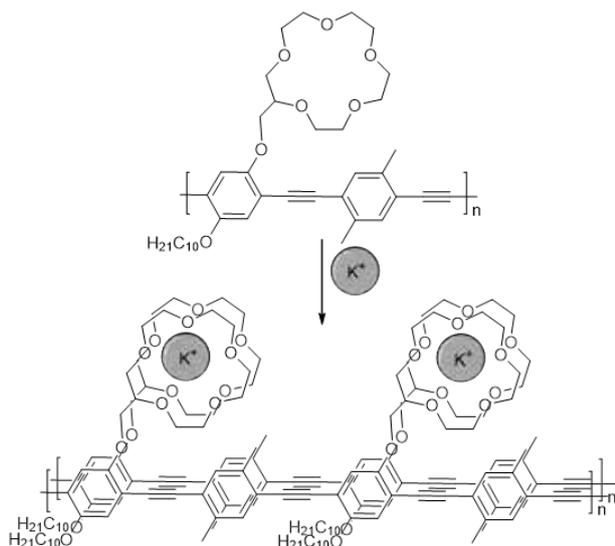


Figure 36: Polymeric K^+ sensor ⁽⁷¹⁾.

Another important family of cation sensors developed is based on the incorporation of pyridine in the polymeric backbone. Pyridine containing polymers have been introduced as good sensors for cations, especially transition metal cations. In 2004, Wang et al. reported the design and preparation of a selective Pd^{2+} polymer (Figure 37) ^(66, 72).

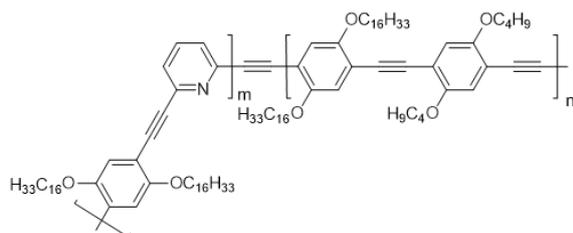


Figure 37: Polymer described by Wang for detection of Pd^{2+} ^(66, 72).

6. CONCLUSIONS

The discovery of organic conductive materials by Heeger, Shirakawa and McDiarmid opened a new age in the field of Materials Science. In recognition to this achievement the three authors were awarded with the Nobel Prize in 2000. Since their pioneering work, research on conjugated polymers has become a major focus of attention due to their large number of applications, such as donor materials for solar cells, metal substitutive for conductive applications or as sensing devices in biosciences. Currently, an area of rapid growth is organic photovoltaics where conjugated polymers play a key role as electron donors. Although, a considerable effort has been devoted to this matter, still a number of problems remain to be addressed such as the morphology of the surface, the correct mixing of the donor and acceptor polymers and the efficient movement of the charge/hole formed during the light gathering. These factors have to be considered to obtain the maximum efficiency in solar cells. However, the future of the conjugated polymers is brighter than ever.

7. ACKNOWLEDGMENTS

G.A. thanks the Generalitat de Catalunya (DURSI) and the European Social Fund for a predoctoral fellowship (2014FI_B2 00140).

8. REFERENCES

- Street GB, *Polypyrrole: from powders to plastics*. In: Skotheim T.A., Ed. Handbook of conducting polymers, vol. I. New York: Marcel Dekker; 265-291, (1986).
- Shirakawa H, Louis E.J., McDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J.: *J. Chem. Soc. Commun.*, 578-80, (1977).
- Guimard N.K., Gomez N., Schmidt C.E.: *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 876-921, (2007).
- Lee Y.H, Lee J.Y., Lee D.S.: *Synt. Met.*, **114**, 347-353, (2000).
- Diaz A.F., Bargon J.: Electrochemical synthesis of conducting polymers. In: Skotheim TA, editor. Handbook of conducting polymers, vol. I. New York: Marcel Dekker, 81-115, (1986).
- Bao Y., Wang H., Li Q. Liu B., Li Q., Bai W. Jin B. and Bai R.: *Macromolecules*, **45**, 3394-3401, (2012).
- Nguyen H.Q., Rainbolt E.A., Sista P., Stefan M.C.: *Macromol. Chem. Phys.*, **213**, 425-430, (2012).
- Cai T., Zhou Y., Wang E., Hellstrom S., Zhang F., Xu S., Inganas O., Andersson M.R.: *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, 1275-1281, (2010).
- Diaz A.F., Kanazawa K.K.: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 635, (1979).
- Allen A.J; Faulkner L.R. *Electrochemical Methods, fundamental and applications*; 2nd edition 2001, John Wiley and sons; New York
- Nadeau J.M., Swager T.M.: *Tetrahedron*, **60**, 7141-7146, (2004).
- Swager T.M., Samuel T.W.III, Guy J.D.: *Chem. Rev.*, **107**, 1339-1386, (2007).
- Collier J.H., Camp J.P., Hudson T.W., Schmidt C.E.: *J. Biomed. Mater. Res.*, **50**, 574-584, (2000).

14. Bredas J.L., Electronic structure of highly conducting polymers. In: Skotheim TA, editor. Handbook of conducting polymers, vol. II. New York: Marcel Dekker; 1986. p. 859–913
15. Wenner F.: Bur. Stand. U.S. Bull. **12**, 469–478, (1915)
16. Schuetze A.P., Lewis W., Brown C. and Geerts W.J.: *Am. J. Phys.* **72**, 2, (2004)
17. Schroder D.K., *Semiconductor Material and Device Characterization* Wiley, New York, 1990.
18. Valdes L.B.: *Proceedings of the I.R.E.*, **42**, 420–427, (1954).
19. Allen A.J; Faulkner L.R.: *Electrochemical Methods, fundamental and applications*; 2nd edition 2001, John Wiley and sons; New York.
20. Gustafsson J.C., Liedberg B., Inganas O.: *Solid State Ionics*, **69**, 145, (1994).
21. Destriau G.: *J. Chim. Phys.*, **33**, 587, (1936).
22. Mitschke U., Baèuerle P.: *J. Mater. Chem.*, **10**, 1471–1507, (2000).
23. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L., Holmes A. B.: *Nature*, **347**, 539, (1990).
24. Salbeck J., Bunsenges B.: *Phys. Chem.*, **100**, 1666, (1996).
25. Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R., Mulik U.P. Amalnerkar D.P.: *Materials chemistry and physics*, **61**, 173–191, (1999).
26. Gustafsson, J.C., Inganas, O., Andersson, A.M.: *Synth. Met.*, **62**, 17, (1994).
27. Carlberg J.C., Inganas O.: *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L61, (1997).
28. Siringhaus H., Kawase T., Friend R. H., Shimoda T., Inbasekaran M., Wu W., Woo E. P.: *Science*, **290**, (2000).
29. Li G., Zhu R., Yang Y.: *Nature Photon.*, **6**, 153–161, (2012).
30. Tang, C. W. Multilayer organic photovoltaic elements. US patent 4,164,431, (1979).
31. Tang, C. W.: *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183–185, (1986).
32. Hummelen, J. C., Knight B.W., LePeq F., Wudl F., Yao Jie, Wilkins C.L.: *J. Org. Chem.*, **60**, 532–538, (1995).
33. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., Heeger, A. J.: *Science*, **270**, 1789–1791, (1995).
34. Halls, J. J. Walsh J.C.A., Greenham N.C., Marseglia E.A., Friend R.H., Moratti S.C., Holmes A.B.: *Nature*, **376**, 498–500, (1995).
35. Wudl, F., Srdanov, G.: Conducting polymer formed of poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene). US patent 5,189,136 (1993).
36. Park, S. H., Anshuman R., Beaupre S., Cho S., Coates N., Moon J.S., Moses D., Leclerc M., Lee K. Heeger A.J.: *Nature Photon.* **3**, 297–302, (2009).
37. Liang, Y. Y. Wu Y., Feng D., Tsai S.T., Son H.J., Li. G., Yu L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 56–57, (2009).
38. Liang, Y. Y., Feng D. Wu Y., Tsai S.T., Li G.; Ray C., Yu L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7792–7799, (2009).
39. Chen, H. Y., Hou J.H., Zhang S., Liang Y., Yang G., Yang Y., Yu L., Wu Y., Li G.: *Nature Photon.* **3**, 649–653, (2009).
40. Roncali, J. *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1761, (2007).
41. Brisset H., Thobie-Gautier C., Gorgues A., Jubault M., Roncali J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1305, (1994).
42. Roncali J., Thobie-Gautier C. *Adv. Mater.*, **6**, 846, (1994).
43. Pei Q., Zuccarello G., Ahlskog, M., Inganas, O.: *Polymer*, **35**, 1347, (1994).
44. Zhang Q. T., Tour J. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5355, (1998).
45. Kitamura C., Tanaka S., Yamashita Y.: *Chem. Mater.*, **8**, 570, (1996).
46. Cheng Y.J., Yang S.H., Hsu C.S.: *Chem. Rev.*, **109**, 5868–5923, (2009).
47. Van Mullekom H. A. M., Vekemans J. A. J. M., Meijer E. W.: *Chem. Commun.*, 2163, (1996).
48. Foulds N.C., Lowe C.R.: *J Chem Soc Faraday Trans.*, **82**, 1259–1264, (1986).
49. Fu Y., Yuan R., Chai Y., Zhou L., Zhang Y.: *Anal. Lett.* **39**, 467–482, (2006).
50. Yamagishi F.G., Stanford Jr. T.B., VanAst C.I.: *Proc. Electrochem. Soc.*, **18**, 213–223, (2001).
51. Kang S.K., Kim J.H., An J., Lee E.K., Cha J., Lim G.: *Polym J.*, **36**, 937–942, (2004).
52. Collier J.H., Camp J.P., Hudson T.W., Schmidt C.E.: *J. Biomed. Mater. Res.*, **50**, 574–584, (2000).
53. Rivers T.J., Hudson T.W., Schmidt C.E.: *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 33–37, 2002
54. George P.M., Lyckman A.W., LaVan D.A., Hegde A., Leung Y., Rupali A.: *Biomaterials*, **26**, 3511–3519, (2005).
55. Cui X., Hetke J.F., Wiler J.A., Anderson D.J., Martin D.C.: *Sensors Actuators A*, **93**, 8–18, (2001).
56. Cui X.Y., Martin D.C.: *Sensors Actuators B*, **89**, 92–102, (2003).
57. Xiao Y.H., Cui X.Y., Hancock J.M., Bouguettaya M., Reynolds J.R., Martin D.C.: *Sensors Actuators B*, **99**, 437–443, (2004).
58. Abidian MR, Kim DH, Martin DC. *Adv. Mater.*, **18**, 405–409, (2006).
59. Li Y., Neoh K.G., Kang E.T.: *J Biomed. Mater. Res. A*, **73A**, 171–181, (2005).
60. Otero T.F., Sansinena J.M.: *Bioelectrochem. Bioenergy*, **42**, 117–122, (1997).
61. Tahhan M., Truong V.T., Spinks G.M., Wallace G.G.: *Smart Mater. Struct.* **12**, 626–632, (2003).
62. Spinks G.M., Xi B., Truong V.T., Wallace G.G.: *Synth. Met.*, **151**, 85–91, (2005).
63. Clark L.C., Lyons C.: *Ann. NY Acad. Sci.*, **102**, 29–45, (1962).
64. Gerard M., Chaubey A., Malhotra B.D.: *Biosensors Bioelectron.*, **17**, 345–359, (2002).
65. Tamiya E., Karube I., Hattori S., Suzuki M., Yokoyama K.: *Sensors Actuators*, **18**, 297–307, (1989).
66. Thomas III S.W., Joly G.D., Swager T.M.: *Chemical Reviews*, **107**, 1339–1386, (2007).
67. Chen L. McBranch D. W., Wang H.L., Helgeson R., Wudl F., Whitten D. G.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **96**, 12287, (1999).
68. Miyata, M., Chujo, Y.: *Polym. J.*, **34**, 967, (2002).
69. Tong H., Wang L., Jing, X., Wang F.: *Macromolecules*, **36**, 2584, (2003).
70. Zhou G., Cheng Y., Wang L., Jing X., Wang F.: *Macromolecules*, **38**, 2148, (2005).
71. Kim J., McQuade D. T., McHugh S. K., Swager T. M.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3868, (2000).
72. Huang H., Wang K., Tan W., An D., Yang X., Huang S., Zhai Q., Zhou L., Jin Y.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 5635, (2004).

Antimicrobial effect of cleaning formulations of industrial interest on free-living cells and biofilms

Juan Francisco García Martín*, Nikolay Bojkov Vassilev, Encarnación Jurado Alameda

Department of Chemical Engineering, University of Granada, Granada, Spain.

Efecto antimicrobiano de formulaciones limpiadoras de interés industrial en células de suspensión y biopelículas

Efecte antimicrobià de formulacions netejadores de interès industrial en cèl·lules en suspensió i biopel·lícules

Recibido: 13 de enero de 2014; revisado: 25 de febrero de 2014; aceptado: 10 de marzo de 2014

RESUMEN

Las biopelículas son una fuente de contaminación de difícil eliminación debido a su resistencia a los procedimientos de limpieza y de higiene convencionales. En este trabajo se ha evaluado las propiedades antimicrobianas a temperatura ambiente de tensioactivos de interés industrial en la formulación de detergentes. En primer lugar se estudió la capacidad de adhesión de la levadura *Yarrowia lipolytica* y del moho *Aspergillus niger* a superficies de espuma de poliuretano y de vidrio, así como su habilidad para formar biopelículas bajo diferentes condiciones de cultivo. Las biopelículas más estables fueron tratadas a temperatura ambiente con una mezcla de un alquilpoliglucósido y un alcohol graso etoxilado, y con un ácido alquil éter carboxílico. Los resultados experimentales mostraron que células formando parte de biopelículas eran más resistentes al tratamiento desinfectante que células libres en suspensión del mismo microorganismo. Aunque las soluciones de tensioactivos ensayadas fueron poco eficaces contra biopelículas, mostraron un gran efecto inhibitorio sobre células en disolución. Además inhiben la formación de nuevas biopelículas. Por lo tanto, los buenos efectos antimicrobianos de estos tensioactivos ecológicos a temperatura ambiente podrían proporcionarles un interés potencial en procedimientos de limpieza a baja temperatura.

Palabras clave: alcohol graso etoxilado, alquilpoliglucósido, biopelícula, éter carboxilato.

SUMMARY

Biofilms are a challenging source of contamination due to their resistance to conventional cleaning and hygiene procedures. In this work, we assessed the antimicrobial properties at room temperature of surfactants of industrial interest in detergent formulation. The adhesion abilities of the yeast *Yarrowia lipolytica* and the mould *Aspergillus niger* to polyurethane foam and glass surfaces and their ability to develop as biofilm was firstly studied under different culture conditions. The most stable biofilms were then treated at room temperature with a mixture of an alkylpolyglucoside and an ethoxylated fatty alcohol, and with an ether carboxylate. Experimental results illustrated that

surface-attached cells were more resistant to disinfectant treatment than cells of the same microorganism grown in suspension. Although the assayed surfactant solutions hardly removed attached biofilms, they showed a great inhibitory effect on free-living cells. What is more, biofilms did not grow during treatments. Therefore, the good antimicrobial effects of these ecological surfactants at room temperature could provide them a potential interest in low-temperature cleaning in place procedures.

Keywords: Alkylpolyglucoside, biofilm, ether carboxylate, ethoxylated fatty alcohol.

RESUM

Les biopel·lícules son una font de contaminació de difícil eliminació degut a la seva resistència als procediments de neteja i higiene convencionals. En aquest treball s'han avaluat les propietats antimicrobianes a temperatura ambient de tensioactius d'interès industrial en la formulació de detergents. En primer lloc es va estudiar la capacitat d'adhesió del llevat *Yarrowia lipolytica* i de la floridura *Aspergillus niger* a superfícies d'espuma de poliuretà i de vidre, així com la seva habilitat per a formar biopel·lícules sota diferents condicions de cultiu. Les biopel·lícules més estables van ser tractades a temperatura ambient amb una barreja d'un alquilpoliglucósid i un alcohol gras etoxilat, i amb un àcid alquil éter carboxílic. Els resultats experimentals mostren que cèl·lules formant part de biopel·lícules eren més resistents al tractament desinfectant que cèl·lules lliures en suspensió del mateix microorganisme, encara que les solucions de tensioactius assajades van ser poc eficaces contra biopel·lícules, mostrant un gran efecte inhibitori sobre cèl·lules en dissolució. A més inhibeixen la formació de noves biopel·lícules. Per tant, els bons efectes antimicrobians d'aquests tensioactius ecològics a temperatura ambient podrien proporcionar-los un interès potencial en procediments de neteja a baixa temperatura.

Mots clau: alcohol gras etoxilat, alquilpoliglucósid, biopel·lícula, éter carboxilat.

* Corresponding author. Tel.: +34 958243307; jfgarmar@ugr.es

INTRODUCTION

The formation of stable biofilms on surfaces protects colonies from cleaning and sanitation. A biofilm is a group of microorganisms that stick to each other on a surface, which can be composed of single species or mixtures of them, including bacteria, moulds, yeasts, protozoa, and other microorganisms. Biofilms can be found in any environment (natural, clinical or industrial) in which microorganisms live as they just need a hydrated medium and a minimum amount of nutrients in order to develop. Microorganisms attached to surfaces are more resistant to sanitization than free-living cells⁽¹⁾. Generally, the extracellular matrix made of proteins and polysaccharides is responsible for the adherence of biofilms. This matrix protects the cells within it and facilitates communication among them through biochemical signals.

A particularly challenging problem in many areas is the presence of these biofilms as a result of adhesion of microbial species to equipment surfaces. Therefore, a cleaning operation is required to avoid hygiene problems and damage in equipment. Generally, control of microbial strains in closed processing lines is carried out by cleaning in place (CIP) procedures, which involve the circulation of cleaning solutions⁽²⁾. The CIP process is designed for automatic cleaning without disassembly and assembly operations. However, due to the increased resistance of food-borne bacteria and biofilms, compared with free-living bacteria, sterilization in place (SIP) process is also required⁽³⁾. The use of a combined detergent-disinfectant can reduce time and costs.

Commonly, industry uses aqueous washing systems that work at high temperatures to improve the effectiveness of the cleaning solutions. However, heating, insulation and ventilation requirements increase operating costs. Low temperature cleaning can overcome this problem without resorting to costly heating systems, thus leading to a more energy-efficient cleaning system.

Widespread use of chemical surfactants as cleaning agents is discouraged due to their inherent toxicity⁽⁴⁾. Nowadays, detergent formulations of non-ionic surfactants such as alkylpolyglucosides and ethoxylated fatty alcohols are steadily increasing because they are not only readily biodegradable and highly efficient on fatty soils^(5,6), especially in the presence of an α -amylase⁽⁷⁾, but also come from renewable sources. On the other hand, ether carboxylates derived from ethoxylated alcohols are mild cryoanionic surfactants of growing importance in shampoos and liquid hand cleaners⁽⁸⁾. As for sanitizers, new disinfecting agents are needed due to the increasing resistance of pathogenic microbes to traditional sanitizers such as sodium hypochlorous acid and benzalkonium chloride⁽⁹⁾. As the above-mentioned surfactants have proved to be efficient detergents, the next step is to assess their antimicrobial properties at room temperature to include them in low-temperature CIP or SIP processes.

In this work, we assessed the antimicrobial effect at room temperature of a mixture of alkylpolyglucosides and ethoxylated fatty alcohols, a solution of an ether carboxylate in the presence of acetic acid, and of an α -amylase solution. To this end, we first studied the characteristics and stability of biofilms formed by the yeast *Yarrowia lipolytica* and the filamentous fungus *Aspergillus niger* on glass coupons and polyurethane foam. Subsequently, the most stable biofilms were used to analyse the antimicrobial ef-

fect of the cleaning formulations. As it was established that microorganisms attached to surfaces are more resistant than free-living cells, we also studied the cell growth of the yeast in culture medium containing the detergent solutions to assess their performance against it, using as control the traditional sanitizer benzalkonium chloride.

EXPERIMENTAL

Microorganisms and maintenance medium

Yarrowia lipolytica, an acid-producing yeast, and the strain *Aspergillus niger* NB2, a citric acid-producing filamentous fungus, used throughout this study, were maintained on potato dextrose agar slants at 4°C.

The liquid growth medium was composed of: glucose, 60 g/l; NH₄Cl, 3.0 g/l; KH₂PO₄, 0.4 g/l; MgSO₄·7H₂O, 0.5 g/l; yeast extract, 0.5 g/l. Cultivation (preculture) was performed in 250 ml Erlenmeyer flasks on shaker at 150 rpm for 40 h at 30°C, and the pH was stabilized between 4.5 and 5.5 with 7 g/l of CaCO₃.

Biofilms formation

Several combinations coupon-microorganism were assayed. Polyurethane foam (PUF) R60 (Espe Inc., Finland) (Fig. 1), free of isocyanate-reactive moieties, and glass coupons (2.5 x 3.5 x 0.15 cm) were used as surfaces for biofilm growth.

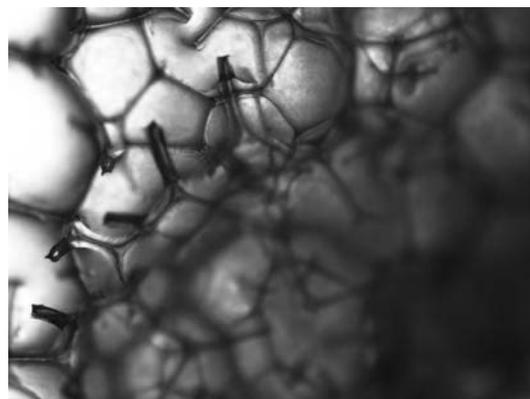


Figure 1. PUF coupons

Three schemes were assayed for *Y. lipolytica* and *A. niger* biofilms formation: biofilms formation on PUF coupons in a continuous 400-ml bioreactor; biofilms growth on PUF surface in submerged culture in 250-ml conical flasks; and biofilms formation on the surface of glass coupons in Petri dishes (90 mm diameter) in stationary phase.

The cultivation of the microorganisms before biofilm formation was performed in 250-ml Erlenmeyer flasks containing 100 ml of production medium (glucose, 80 g/l; MgSO₄·7H₂O, 0.7 g/l; yeast extract 0.1 g/l), as described elsewhere^(10,11).

Continuous biofilm formation from *Y. lipolytica* was performed under the following conditions: temperature, 28°C; residence time, 90 min; cell concentration, 1.3 × 10⁶ cell/ml, treatment time, 14 h. The submerged cultivation for the formation of biofilms from both *Y. lipolytica* and *A. niger* on PUF was carried out in batch mode in 250-ml Erlenmeyer flasks under the following conditions: temperature, 28°C; stirring, 220 rpm; cell concentration, 1.3 × 10⁶ cell/ml;

treatment time, 14 h. Finally, for cell adherence and biofilm formation in Petri dishes from both microorganisms, glass coupons were covered with 15 ml of cell suspension (cells in growth stationary phase) for 24 h at room temperature. Afterwards, glass coupons were placed in a laminar flow cabinet for 12 h at room temperature.

Cleaning solutions

The first cleaning solution assayed was composed of 1 g/l of an ethoxylated fatty alcohol supplied by Kao-Chemical Europe, and an alkylpolyglucoside supplied by Henkel-Cognis in a ratio 4:1 in a dry basis. This ratio was selected because it was previously illustrated that the wetting power of this mixture of surfactants increases when the ratio of ethoxylated fatty alcohol: alkylpolyglucoside is between 1:1 and 4:1⁽¹²⁾.

The second cleaning solution was composed of 1 g/l of capryleth-6 carboxylic acid supplied by Kao-Chemical Europe, whose low environmental impact was previously investigated⁽¹³⁾, and 0.3 g/l of acetic acid. The trade names, main properties and chemical structures of the above-mentioned surfactants are shown in Table I.

The last solution assayed contained 10 µl of α-amylase type XII-A from *Bacillus licheniformis* (Termamyl 300L type DX) supplied by Sigma in 1 l of pH 7 phosphate buffer solution. To compare effectiveness of cleaning solutions, replica of the experiments were made with distilled water. Finally, a surfactant largely used as cleaner and sanitizer in the industry, such as benzalkonium chloride, supplied by Sigma-Aldrich, was used in concentrations 0.10 %, 0.05%, and 0.01% (w/w) to compare the effectiveness of the above-mentioned cleaning solutions as biocides.

Biofilm treatment

Biofilm (from *Y. lipolytica*) glass coupons were introduced in Petri dishes (90 mm diameter) containing 20 ml of clean-

ing solution and placed in an orbital shaker at room temperature. The variables studied were time (1 h, 2 h, 12 h and 24 h) and stirring (0 and 50 rpm). Experiments were carried out in duplicate.

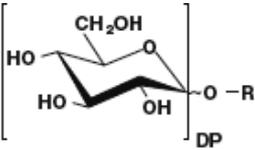
Culture medium treatment

1 ml of culture medium from *Y. lipolytica* was added to 9 ml of cleaning solution for 10, 25 and 40 min at room temperature and then cultivated in agar. 3 replicas of each experiment were made.

Analytical methods

Fig. 2 shows a scheme of the method used to assess the effect of the cleaning solutions assayed on biofilms formed on glass coupons. Biofilms were non-destructively observed by light microscopy. After treatments, biofilm on coupons were stained⁽¹⁵⁾ to differentiate living cells by microscopy using oil immersion. Biofilms of replicas of the same experiments were recovered using 20 ml of physiological solution (0.9% NaCl) for 7 h at 50 rpm at room temperature. The optical density of the resulting solutions was measured at 660 nm and then samples were cultivated on solid culture medium (39 g of glucose agar in 1 l for distilled water) in Petri dishes in dilutions up to 1:10⁻⁷. Sample incubation was performed as described elsewhere⁽¹⁶⁾ and CFU were determined in an IUL Counter Automatic Colony Counter. The cleaning solutions were also cultivated in the same solid culture medium and their biomass concentration was estimated by both optical density at 600 nm and by gravimetric measures (6 ml of cleaning solution centrifuged at 8,000 rpm for 10 minutes).

Table I. Main properties of the surfactants assayed.

					
Alkylpolyglucoside where R is the carbon chain length and DP is the degree of polymerization					
Trade name	DP	R	Humidity (%) ⁽¹²⁾	HLB	
Glucopone 650EC	1.3	C ₈ -C ₁₄	50	11.9	
(HLB value supplied by Sigma)					
Ethoxylated fatty alcohol where R is the alkyl chain length and n the average number of ethylene oxide units per molecule					
Trade name	Name	n	R	Humidity (%) ⁽¹⁴⁾	HLB
Findet 1214/N23	Polyoxyethylene (11) alkyl (C ₁₂ 70% and C ₁₄ 30%) ether	11	C _{12.6}	0.3	14.3
(HLB value supplied by Kao-Chemical Europe)					
Ether carboxylate where R is the alkyl chain length and n the average number of ethylene oxide units per molecule					
Trade name	Name	n	R	Humidity (%)	HLB
Akypo LF1	Capryleth-6 carboxylic acid	5	C ₈	11.5	13
(Humidity and HLB values supplied by Kao-Chemical Europe)					

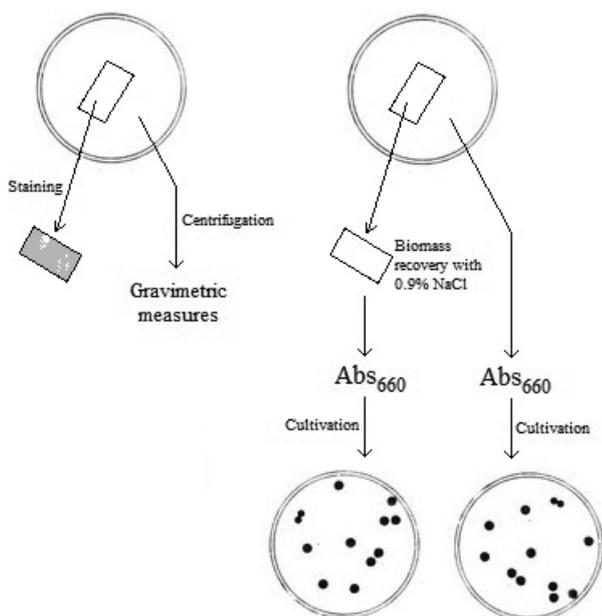


Figure 2. Scheme of the analytical procedure for biofilm removal assessment.

RESULTS AND DISCUSSION

Yarrowia lipolytica biofilms formation

Y. lipolytica biofilms were developed in both PUF and glass coupons. When working with the continuous bioreactor, biofilms on PUF grew on the coupons surface closer to the inlet pipe of the cell flow to the bioreactor, biofilms forming on the external surface of PUF. By contrast, biofilms were also formed inside the PUF coupons for the submerged cultures. Regarding glass coupons, biofilms from cells in stationary phase uniformly grew on the coupons surface. Some areas showed biofilms more developed than others, where only small biofilm colony units were observed (Fig. 3).

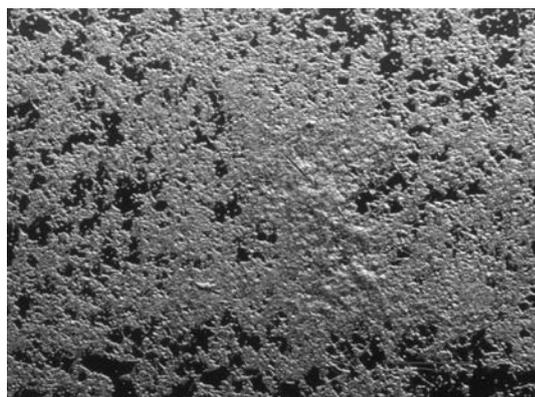


Figure 3. Immobilized *Y. lipolytica* on glass coupons.

The strong interaction between the microorganism used and the characteristic of each coupon was demonstrated. Of note was the instability of the biofilms of *Y. lipolytica* cells formed on PUF and the good cell-coupon compatibility with regards to the formation of immobilized biomass on glass coupons. For these reasons, glass coupons were selected for *Y. lipolytica* biofilms formation.

Aspergillus niger biofilms formation

A. niger biofilms were also obtained on PUF and glass coupons. Fig. 4 shows the abundant biofilm formed on glass coupon; a mycelial network with densely packed hyphal ramifications and spores formation were observed. Fig. 5 shows the immobilized *A. niger* culture on PUF coupons. The coupon surface was completely covered by fungus structures. PUF characteristics did not allow the fungus to grow in the same way than in the glass coupons: dense mycelial structures were formed within PUF pores.



Figure 4. Immobilized *A. niger* on glass coupons.

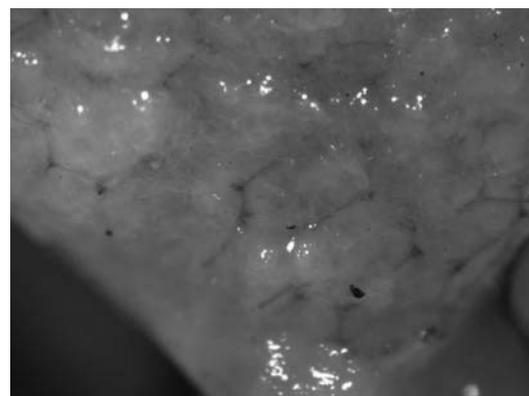


Figure 5. Immobilized *A. niger* on PUF.

Therefore, different cell-coupon relationships were found in the assays of biofilm formation with the fungus *A. niger*: a well-developed but unstable biofilm was formed. When working with PUF, hyphal ramifications and fungus colonies grew inside the PUF structure throughout the pores. As a result, the fungus *A. niger* was discarded for biofilm formation in the subsequent trials of biofilms removal.

Removal of biofilms formed on glass coupon

Biofilm growth was not observed during treatments, which was a major finding. The assayed solutions limited *Y. lipolytica* growth. On the contrary, treatments with distilled water, a mixture of an ethoxylated fatty alcohol and an alkylpolyglucoside, a mixture of capryleth-6 carboxylic acid and acetic acid, and an α -amylase in a pH 7 phosphate buffer solution were ineffective against biofilms at room temperature, as no biofilm detachment was observed at the maximum treatment time assayed (24 h). Petri dishes were let stand in orbital shaker for up to 1 week. A little cell removal was observed from 24 h on and probably could be

not due to the cleaning solutions action, since it is known that, at some point after the formation of the biofilm, cells and sometime spores are released, or pieces of the biofilm are sloughed off⁽¹⁷⁾.

Concentrations of biomass recovered by centrifugation in cleaning solutions are shown in Table II. Stirring did not exert a defined effect on biomass recovery. As it can be observed, the concentration of α -amylase assayed was totally ineffective against biofilms. Data from Table II suggests a gradual, ongoing removal of biomass by the mixture of an ethoxylated fatty alcohol and an alkylpolyglucoside. The ether carboxylate solution led to the highest biomass recovery. After a rapid initial release, the cell concentration decreased when increasing the treatment time, which could indicate that this solution not only had a positive effect in removing biofilms, but also contributed to the cell elimination within the medium. On the contrary, the cleaning solution could not exert any further effect on biofilm after the initial removal. Finally, α -amylase and ethoxylated fatty alcohol solutions presented turbidity after treatment while the ether carboxylate formulation was clean.

Table II. Concentration (g/l) of biomass in cleaning solutions after biofilm treatments with 10 μ l/l of α -amylase, a mixture of an ethoxylated fatty alcohol and an alkylpolyglucoside (solution 1), and mixture of capryleth-6 carboxylic acid and acetic acid (solution 2) at different times.

Time (h)	Stirring (rpm)	Biomass concentration (g/l)		
		α -amylase	Solution 1	Solution 2
2	0	0.00 \pm 0.00	0.13 \pm 0.01	1.02 \pm 0.07
2	50	0.00 \pm 0.00	0.11 \pm 0.02	0.93 \pm 0.03
12	0	0.00 \pm 0.00	0.28 \pm 0.01	0.70 \pm 0.02
12	50	0.00 \pm 0.00	0.22 \pm 0.03	0.70 \pm 0.04
24	0	0.00 \pm 0.00	0.45 \pm 0.03	0.46 \pm 0.04
24	50	0.00 \pm 0.00	0.34 \pm 0.01	0.50 \pm 0.01

There were no differences between staining of the biofilms coupons before and after treatments, and resulting staining could indicate that non-living-cell remained within the biofilm wall after biofilm formation. What is more, cell suspensions recovered from biofilms using the physiological solution and afterwards plated on agar did not grow. By contrast, cleaning solutions plated on agar after treatment grew in all the condition tested, which means that living cells were detached from biofilms.

Compared to distilled water as cleaning solution, the surfactant solutions assayed led to higher optical density at 660 nm after treatment, which could indicate a slight improvement in biofilm detachment (Table III). What is more, absorbances in physiological solutions used to recover remaining biofilms on coupons after treatments with surfactants solutions were slightly lower than that for untreated biofilm, which indicated that a small part of biofilm was removed during treatment. However, Table III also suggests that this effect on biofilms found for surfactant solutions is not much higher than the effect exerted by distilled water. Finally, as it was above mentioned, stirring did not exert a marked effect on biomass recovery.

Table III. Absorbance at 660 nm in cleaning and physiological solutions after biofilm treatment for 1 h with distilled water, a mixture of an ethoxylated fatty alcohol and an alkylpolyglucoside (solution 1), and mixture of capryleth-6 carboxylic acid and acetic acid (solution 2).

Sample	Stirring (rpm)	Abs ₆₆₀ (cleaning solution)	Abs ₆₆₀ (physiological solution)
Untreated biofilm	-	-	0.0564
Distilled water	0	0.0594	0.0496
Distilled water	50	0.0772	0.0514
Solution 1	0	0.1892	0.0489
Solution 1	50	0.1902	0.0483
Solution 2	0	0.1102	0.0474
Solution 2	50	0.1208	0.0465

Elimination of living cells

In the experiments in which inoculums were treated with mixtures of surfactants and then plated, the whole cultures grew. Compared to the treatment of the inoculums with distilled water, Table IV shows that cultures treated with surfactant solutions at room temperature were growth-inhibited, especially the one which contained an ether carboxylate and acetic acid, which is consistent with the results obtained from biofilm removal. Nevertheless, it remained unclear whether the antimicrobial effect was due to the surfactant itself or to the acetic acid. The cultivation measurement also showed that 40- min treatment was not enough to kill all the living cells.

Table IV. Plate counting of cultures from distilled water, mixture of an ethoxylated fatty alcohol and an alkylpolyglucoside (solution 1), mixture of capryleth-6 carboxylic acid and acetic acid (solution 2) and different concentrations of benzalkonium chloride (ADBAC) with the treatment time.

t (min)	Plate counting $\times 10^4$ (CFU/ml)					
	Distilled water	Solution 1	Solution 2	0.10% ADBAC	0.05% ADBAC	0.01% ADBAC
10	98 \pm 7	10 \pm 1	5 \pm 1	0 \pm 0.0	0 \pm 0.0	0 \pm 0.0
25	82 \pm 3	9 \pm 1	5 \pm 1	0 \pm 0.0	0 \pm 0.0	0 \pm 0.0
40	70 \pm 4	7 \pm 2	4 \pm 1	0 \pm 0.0	0 \pm 0.0	0 \pm 0.0

The antimicrobial effect of both cleaning solutions was lower than that found with benzalkonium chloride, which was able to eliminate all the biomass within the media in all the concentrations and treatment times assayed. Of note are the concentrations of benzalkonium chloride assayed, much lower than 10% (w/w). Above this concentration, benzalkonium chloride solutions are toxic to humans, causing irritation to the skin and mucosa, and death if taken internally⁽¹⁸⁾. By contrast, the advantages of the detergents assayed, such as the low toxicity, biodegradability, and high detergent power^(12,13), and the fact that experiments were carried at room temperature illustrate the potential use of these surfactants in low-temperature CIP processes.

CONCLUSIONS

Yarrowia lipolytica, under the conditions assayed, provided well-developed, stable biofilms from cells in stationary phase that uniformly grew on glass coupons surface. The aqueous solutions of mixtures of surfactants assayed have inhibitory effect on free yeast cells and limit their adhesion to surfaces, but are unable to remove attached

biofilms from the microorganism assayed, at least at room temperature. These surfactants could be included in the formulation of soap and detergents for domestic and industrial purposes as they have good detergent properties and low toxicity. As for low-temperature CIP procedures, the good antimicrobial effect showed at room temperature makes these surfactants an interesting alternative for CIP processes. The combination of the mechanical forces due to high flow rates used in industrial cleaning processes and the cell inhibitory effect of the assayed surfactants could enhance the removal of adherent bacterial spores and biofilms avoiding the use of high temperatures (operational costs reduction) and toxic cleaning agents and sanitizers. Nevertheless, the effect of the studied surfactants on hard-surface cleaning where well-established attached biofilms from numerous microorganisms are present remains to be demonstrated. Further research at different conditions is required.

REFERENCES

1. Hood S.K., Zottola E.A. 1995: «Biofilms in food processing». *Food Control* **6**, 9–18.
2. Faille C., Bénézec T., Blel W., Ronse A., Ronse G., Clarisse M., Slomianny C. 2013: «Role of mechanical vs. chemical action in the removal of adherent *Bacillus* spores during CIP procedures». *Food Microbiol* **33**, 149–157.
3. Ding S., Yang J. 2013: «Germicidal efficacy of sanitizers on food-borne bacteria and effect of sanitizers in CIP and SIP simulation». *Eur. Food Res. Technol.* **237**, 265–274.
4. Dusane D.H., Dam S., Nanchaiah Y.V., Kumar A.R., Venugopalan V.P., Zinjarde S.S. 2012: «Disruption of *Yarrowia lipolytica* biofilms by rhamnolipid biosurfactant». *Aquat. Biosys.* **8** art. no. 17.
5. Jurado E., Bravo V., Nuñez-Olea J., Bailón R., Altmajer-Vaz D., García-Román M., Fernández-Arteaga A. 2006: «Enzyme-based detergent formulas for fatty soils and hard surfaces in a continuous-flow device». *J. Surfactants Deterg.* **9**, 83–90.
6. Jurado E., Bravo V., Luzón G., Fernández-Serrano M., García-Román M., Altmajer-Vaz D., Vicaría J.M. 2007: «Hard-surface cleaning using lipases: enzyme-surfactant. Interactions and washing tests». *J. Surfactants Deterg.* **10**, 61–70.
7. Jurado E., Bravo V., Bailón R., Nuñez-Olea J., Altmajer-Vaz D. 2007: «Detergentes para superficies duras». Spanish Patent Number P200701880.
8. Schmidt W.W., Durante D.R., Gingell R., Harbell J.W. 1997: «Alcohol ethoxycarboxylates - Mild, high-foaming surfactants for personal-care products». *J. Amer. Oil Chem Soc.* **74**, 25–31.
9. Davidson P.M., Harrison M.A. 2002: «Resistance and adaptation to food antimicrobials, sanitizers, and other process controls». *Food Technol.* **56**, 69–78 (2002).
10. Vassileva M., Azcon R., Barea J.M., Vassilev N.: 2002: «Rock phosphate solubilization by free and encapsulated cells of *Yarrowia lipolytica*». *Bioprocess. Biochem.* **37**, 693–697.
11. Vassilev N., Vassileva M., Spassova D., Hadjiev P. 1992: «Citric acid production by immobilized *Aspergillus niger* on starch hydrolysate medium». *NATO Adv. Sci. I E-App.* **210**, 507–508.
12. Jurado E., Vicaría J.M., Fernández-Arteaga A., Chachalis P., García J.F. 2010: «Wetting power in aqueous mixtures of alkylpolyglucosides and ethoxylated fatty alcohols». *J. Surfactants Deterg.* **13**, 497–501.
13. Jurado E., Fernández-Serrano M., Lechuga M., Ríos F. 2012: «Environmental impact of ether carboxylic derivative surfactants». *J. Surfactants Deterg.* **15**, 1–7.
14. Jurado E., Vicaría J.M., García-Martín J.F., García-Román M. 2012. «Wettability of aqueous solutions of eco-friendly surfactants (ethoxylated alcohols and polyoxyethylene glycerin esters)». *J. Surfactants Deterg.* **15**, 251–258.
15. Bianchi D.E. 1965: «Differential staining of yeast for purified cell walls, broken cells, and whole cells». *Stain Technol.* **40**, 79–82.
16. García Martín J.F., Guillemet L., Feng C., Sun D.W. 2013: «Cell viability and proteins release during ultrasound-assisted yeast lysis of light lees in model wine». *Food Chem.* **141**, 934–939.
17. Flint S.H., Bremer P.J., Brooks J.D. 1997: «Biofilms in dairy manufacturing plant – description, current concerns and methods of control». *Biofouling*, **11**, 81–97.
18. Block S.S. 2001: «Disinfection, sterilization, and preservation» (5th ed). Lippincott Williams & Wilkins, London.

Estudio comparativo de eliminación de compuestos fenólicos utilizando la membrana NF-99 de poliamida

A.M. Hidalgo^{1,*}, G. León², M. Gómez¹, M.D. Murcia¹, P. Penalva¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, 30100 Murcia, Spain

²Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, Murcia, Spain

Comparative study of the removal of organic compounds using NF-99 polyamide membrane

Estudi comparatiu d'eliminació de compostos fenòlics utilitzant la membrana NF-99 de poliamida

Recibido: 6 de febrero de 2014; revisado: 15/03/2014; aceptado: 20 de marzo de 2014

RESUMEN

Actualmente los procesos físicos basados en la tecnología de membranas se han aplicado satisfactoriamente para el tratamiento de aguas residuales, siendo la nanofiltración y la ósmosis inversa los métodos más adecuados para la eliminación de microcontaminantes orgánicos como los compuestos fenólicos. En este trabajo se ha realizado un estudio comparativo sobre el comportamiento de la membrana NF-99 en el proceso de eliminación de fenol, 4-clorofenol y 4-cloro-2-metilfenol. Además, la membrana NF-99 se ha caracterizado con una disolución de cloruro de magnesio, estudiando la influencia de la presión de operación sobre los parámetros característicos del sistema, flujo de permeado y coeficiente de rechazo, antes de realizar la experimentación y tras la realización de los ensayos. De la caracterización de la membrana se obtuvo unos valores en los flujos de permeado y en los coeficientes de rechazo prácticamente constantes, tanto en los ensayos realizados en las condiciones iniciales como en las condiciones finales. El compuesto 4-cloro-2-metilfenol obtuvo los mayores coeficientes de rechazo en todas las condiciones de presión, concentración de alimentación y pH ensayados.

Palabras clave: Compuestos fenólicos; nanofiltración; membrana NF-99.

SUMMARY

Nowadays the physical processes based on membrane technology have been successfully applied for the treatment of wastewater being nanofiltration and reverse osmosis the best methods for removing organic micropollutants such as phenolic compounds. In this work a comparative study on the behaviour of the NF-99 membrane in the process of elimination of phenol, 4-chlorophenol and 4-chloro-2-methylphenol has been carried out. In addition, the NF-99 membrane has been characterized by a solution of magnesium chloride, studying the influence of the operating pressure on the characteristic parameters of the

system, the permeate flux and rejection coefficient, before and after the experimental series. From the membrane characterization, nearly constant values of the permeate flux and rejection coefficients were obtained for both the initial and the final conditions. The compound 4-chloro-2-methylphenol obtained higher rejection coefficients in all conditions of pressure, feed concentration and pH tested.

Keywords: Phenolic compounds; nanofiltration; NF-99 membrane.

RESUM

Actualment els processos físics basats en la tecnologia de membranes s'han aplicat satisfactòriament pel tractament d'aigües residuals, i la nanofiltració i l'osmosi inversa són els mètodes més adequats per a l'eliminació de microcontaminants orgànics com els compostos fenòlics. En aquest treball s'ha realitzat un estudi comparatiu sobre el comportament de la membrana NF-99 en el procés d'eliminació de fenol, 4-clorofenol i 4-cloro-2-metilfenol. A més, la membrana NF-99 s'ha caracteritzat amb una dissolució de clorur de magnesi, estudiant la influència de la pressió d'operació sobre els paràmetres característics del sistema, flux de permeació i coeficient de rebuig, abans de realitzar l'experimentació i després de la realització dels assajos. De la caracterització de la membrana es van obtenir uns valors en els fluxos de permeació i en els coeficients de rebuig pràcticament constants, tant en els assajos realitzats en les condicions inicials com en les condicions finals. El compost 4-cloro-2-metilfenol va obtenir els majors coeficients de rebuig a totes les condicions de pressió, concentració d'alimentació i pH assajats.

Paraules clau: Compostos fenòlics; nanofiltració; membrana NF-99.

*Corresponding author: ahidalgo@um.es; tel. +34868887355; fax +34868884148

1. INTRODUCCIÓN

Una de las principales causas de la contaminación de los recursos hídricos es la presencia de compuestos orgánicos de tipo fenólico. Estas sustancias suelen estar presentes en los efluentes de numerosas industrias, son sustancias químicas muy tóxicas, difíciles de degradar, ya que entre sus características se encuentra su baja solubilidad en agua y su elevada liposolubilidad en medios grasos, por tanto resultan bioacumulables en los tejidos de los organismos vivos, incorporándose en la cadena alimentaria. Tienen un tiempo muy prolongado en el medio, y además son capaces de soportar la degradación fotolítica, biológica y química, por todo esto presentan un grave peligro para el medio ambiente y la salud humana [1].

Desde hace varias décadas la concentración de estas sustancias persistentes se ha ido incrementando, debido fundamentalmente al crecimiento industrial y al vertido de estas sustancias al medio, sobre todo a las aguas, desde donde pasan al aire y a la tierra recorriendo grandes distancias. Esto supone un grave problema ambiental por la toxicidad de los compuestos persistentes, lo que causa graves enfermedades a los seres humanos expuestos a ellos y al medio.

Al estudiar los diferentes tipos de tratamientos (físicos, químicos y biológicos) en los procesos de eliminación de los compuestos fenólicos en aguas, nos encontramos que debido a la persistencia y no biodegradabilidad de estos compuestos algunas técnicas clásicas no resultan efectivas para tratar y eliminar este tipo de contaminantes. En la actualidad los procesos físicos basados en la tecnología de membranas han cobrado fuerza en el tratamiento de aguas residuales, siendo la nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (OI) los métodos más adecuados para la eliminación de microcontaminantes orgánicos entre los que se encuentran los pesticidas, compuestos fenólicos y derivados halogenados, entre otros [2-4].

En la realización de este trabajo, inicialmente se ha llevado a cabo la caracterización de la membrana NF-99 mediante el estudio del comportamiento de la misma frente a una disolución salina de cloruro de magnesio, estudiando la influencia de las variables tales como la presión de operación y la concentración de sales de la alimentación sobre los parámetros característicos del sistema, flujo de permeado (J_p) y coeficiente de rechazo (R), en el inicio de la experimentación y al final de los ensayos. Posteriormente se ha realizado un estudio comparativo sobre el comportamiento de la membrana NF-99 en el proceso de eliminación de diferentes compuestos fenólicos (fenol, clorofenol y 4-cloro-2-metilfenol).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El equipo de pruebas utilizado para realizar los ensayos a escala de laboratorio con membranas planas y un flujo transversal no muy elevado fue el módulo de membranas Triple System Model F1, de la casa comercial MMS.

En la figura 1 se muestra un diagrama de flujo de la unidad experimental. La disolución contenida en el tanque de alimentación es impulsada mediante una bomba al módulo, donde se albergan las membranas de poliamida NF-99. En este punto, la corriente se divide en dos:

- una corriente de permeado, que es recogida para su posterior análisis y

- una corriente de rechazo, que es devuelta al depósito de alimentación mediante una válvula de tres vías.

La presión de operación se consigue mediante la introducción de nitrógeno al sistema, dicha presión es regulada mediante una válvula de todo o nada y tres válvulas de aguja, estando una de ellas provista de un manómetro. Con el fin de controlar la temperatura del sistema y evitar una elevación de la temperatura que pueda dañar las membranas, se hace circular agua termostataada a través del encamisado del depósito de alimentación.

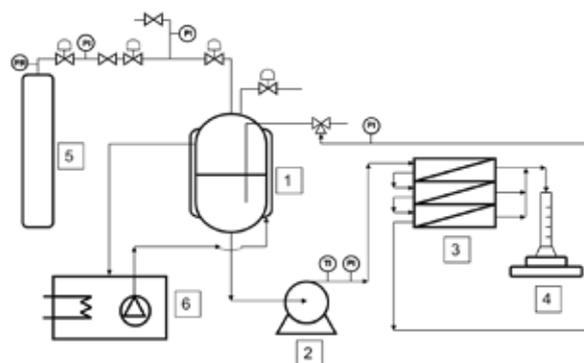


Fig. 1. Diagrama de procesos del equipo experimental. (1) Tanque de alimentación, (2) bomba impulsora, (3) módulo de membranas, (4) balanza, (5) nitrógeno, (6) baño termostático.

La unidad trabaja de forma discontinua pues no se puede retornar el permeado al tanque de alimentación. Sin embargo, devuelve al depósito de alimentación la corriente de rechazo, por lo que la concentración de la disolución que llega al módulo de membranas se va incrementando conforme transcurre el tiempo de operación.

La membrana NF-99 que fue seleccionada para la realización de los diferentes ensayos fue suministrada por Alfa-Laval. En la tabla 1 se exponen las principales características de dicha membrana.

Tabla 1. Características de la membrana NF-99.

Firma suministradora	Alfa Laval
Fabricante	Dow Chemical
Denominación	NF-99
Tipo	Compuesta de capa fina en poliéster
Composición	Poliamida
Área superficial (cm²)	(30) x 3
Máxima presión tolerada (bar)	55
Rechazo al MgSO₄ (%)	≥ 97
Rango de pH tolerado	3-10
Temperatura máxima tolerada (°C)	50

La caracterización de la membrana se ha llevado a cabo a través de una disolución salina de MgCl₂. Inicialmente se realizó una recta de calibrado preparando los patrones a concentraciones conocidas y midiendo la conductividad de las disoluciones. Se correlacionaron los valores de conductividad de las diferentes concentraciones de las disoluciones patrón, obteniendo la siguiente relación:

$$\Lambda = 0,1648 \cdot C_{\text{MgCl}_2} \quad (r = 0,9986)$$

La concentración en ambas sales de las fracciones recogidas se obtuvo mediante la medida de la conductividad de las distintas muestras con un conductímetro EC-Meter GLP 31.

El análisis de los diferentes compuestos (fenol, 4-clorofenol y 4-cloro-2-metilfenol) se ha llevado a cabo por espectrofotometría ultravioleta/visible, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-160 A. El método utilizado [5] se basa en la formación de un compuesto de color rojo vino mediante la reacción del compuesto fenólico con 4-aminoantipirina en presencia de ferricianuro potásico. Estos compuestos reaccionan presentando un máximo de absorbancia a una longitud de onda de 505 nm.

En la tabla 2 se muestran las rectas de calibrado obtenidas para los diferentes compuestos ensayados.

Tabla 2.- Rectas de calibrado de los diferentes compuestos fenólicos ensayados.

Compuesto	Ecuación	Coefficiente de correlación r
Fenol	$A = 10.142 \cdot C_p$	0.9991
4-clorofenol	$A = 9.5150 \cdot C_{CP}$	0.9999
4-cloro-2-metilfenol	$A = 8.9689 \cdot C_{4C2MP}$	0.9994

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de la membrana al inicio y final de los ensayos realizados

Para llevar a cabo la caracterización de la membrana y estudiar su capacidad de rechazo para iones divalentes ($MgCl_2$) se estudió la influencia de la presión de operación sobre el flujo de permeado y se calculó la eficacia de eliminación de estas sales. Dicha caracterización se realizó antes de las series experimentales con la membrana nueva (condiciones iniciales) y tras la realización de toda la experimentación con los compuestos orgánicos fenólicos (condiciones finales), estudiando la influencia de la presión de trabajo, con valores de 5, 10, 16 y 20 bar y manteniendo constante la concentración inicial de alimentación en 1 g/L. Debido al rango de temperatura y las concentraciones con las que se trabajó durante los ensayos realizados, se ha considerado que se puede suponer la densidad de las disoluciones salinas semejantes a las del agua [6].

En las figuras 2 y 3 se muestran los resultados de la influencia de la presión de operación sobre el flujo de permeado y el coeficiente de rechazo en las condiciones iniciales y finales ensayadas.

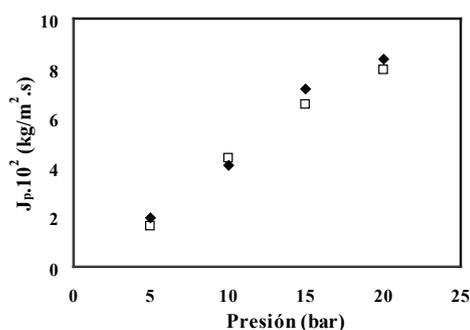


Fig. 2. Influencia de la presión de operación en el flujo de permeado: (□) inicio y (♦) final del ensayo.

En la figura 2 se observa que tanto al inicio de la experimentación como después de haber realizado los ensayos con los diferentes compuestos orgánicos, la membrana NF-99 muestra que para las disoluciones salinas de $MgCl_2$ el flujo de permeado aumenta conforme se incrementa la presión utilizada, lo que se debe a que al aumentar dicha presión variable, se vence más fácilmente la presión osmótica y se incrementa la fuerza impulsora del sistema, esto es, el gradiente de presión. No existe una diferencia significativa entre la caracterización inicial de la membrana y la llevada a cabo después de la experimentación.

Por otra parte, el aumento de presión en el sistema no provoca dependencia alguna, manteniéndose un elevado coeficiente de rechazo de la sal en torno al 99 %, incluso después de haber llevado a cabo los ensayos con los compuestos fenólicos, por lo que podemos concluir que la membrana no ve alterado su comportamiento respecto a la eliminación de sales.

3.2. Estudio comparativo de eliminación de diferentes compuestos fenólicos

Posteriormente a la caracterización de la membrana de nanofiltración NF-99 y al estudio realizado para determinar la capacidad de eliminación de los diferentes contaminantes fenólicos, 4-cloro-2-metilfenol, 4-clorofenol y fenol se procedió a realizar un estudio comparativo del comportamiento de la misma.

El fenol fue utilizado en un estudio previo [7] en el que se llevaron a cabo ensayos variando la concentración de fenol (de 50 a 200 mg/L), la presión de operación (de 10 a 20 bar) y el pH (de 7 a 9). El 4-clorofenol fue usado [8] en otro estudio, en el que se varió la concentración de 4-clorofenol (de 50 a 250 mg/L), la presión de operación (de 5 a 25 bar) y el pH (de 5 a 9). El estudio realizado con 4-cloro-2-metilfenol estuvo en los rangos de concentraciones (de 25 a 100 mg/L), presión de operación (de 5 a 20 bar) y pH (de 7 a 11). Además, para poder comparar correctamente el comportamiento que muestran los diferentes compuestos disueltos en disolución acuosa y que van a ser eliminados mediante el proceso de nanofiltración, es necesario conocer las características físicas y químicas de dichos compuestos. En la tabla 3 se recogen algunas de las propiedades físico-químicas de los citados compuestos.

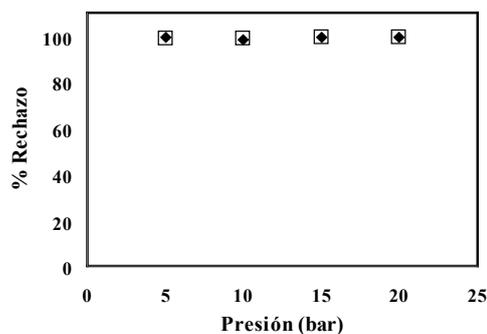


Fig. 3. Influencia de la presión de operación en el porcentaje de rechazo: (□) inicio y (♦) final del ensayo.

Tabla 3.- Propiedades físico-químicas de los compuestos.

COMPUESTO	ESTRUCTURA MOLECULAR	PESO MOLECULAR (g/mol)	pK _a	logK _{ow}
4-Cloro-2-metilfenol		142.60	9.71	3.09
4-Clorofenol		128.60	9.20	2.42
Fenol		94.11	9.90	1.46

En la tabla 4 se muestra una comparativa del estudio de eliminación de los distintos compuestos con la membrana NF-99, a distintas presiones de operación (pH = 7 y concentración de compuesto 150 mg/L). En dicha tabla se observa que el compuesto 4-cloro-2-metilfenol presenta un porcentaje de rechazo mayor que el 4-clorofenol y el fenol. También se observa que tanto para el 4-cloro-2-metilfenol como para el fenol, al aumentar la presión los porcentajes de rechazo disminuyen, mientras que para el 4-clorofenol no hay una tendencia clara. No obstante tanto el 4-cloro-2-metilfenol como los otros dos compuestos buscados en la bibliografía, presentan unos coeficientes de rechazo pequeños. En cuanto al flujo de permeado, se observa que para los tres contaminantes al incrementar la presión, el flujo es mayor, obteniéndose para el 4-cloro-2-metilfenol los caudales más elevados.

Tabla 4.- Comparación del coeficiente de rechazo y del flujo de permeado obtenidos para cada contaminante al variar la presión de operación.

NF-99	%R			J _p · 10 ² (kg/m ² s)		
	4C2MP	4-Clo-rofenol	Fenol	4C2MP	4-Clo-rofenol	Fenol
P (bar)						
10	18.37	6.37	12.81	3.88	2.31	1.48
15	14.20	4.86	9.64	6.22	3.38	2.58
20	12.30	7.32	8.08	7.83	4.39	6.21

En la tabla 5 se recogen los datos para la serie experimental en la que se varía el pH de la disolución de alimentación para cada uno de los contaminantes (presión = 20 bar y concentración de compuesto 150 mg/L).

Tabla 5.- Comparación del coeficiente de rechazo y del flujo de permeado obtenidos para cada contaminante al variar el pH de la alimentación.

NF-99	%R			J _p · 10 ² (kg/m ² s)		
	4C2MP	4-Clo-rofenol	Fenol	4C2MP	4-Clo-rofenol	Fenol
pH						
7	12.30	7.32	8.08	7.83	4.39	6.21
8	10.03	7.28	9.07	8.44	4.11	1.60
9	25.98	18.90	3.9	7.80	4.08	4.81

Si se observan los datos que se muestran en la tabla 5, se aprecia que conforme aumenta el pH de la disolución,

aumenta también el porcentaje de rechazo excepto para el fenol. Sin embargo, este aumento es pequeño, ya que para observar un gran incremento en el rechazo se debió trabajar con pH superiores al pK_a de cada compuesto. También se observa que para el 4-cloro-2-metilfenol los rechazos son mayores que para los otros contaminantes. Para la variación del flujo de permeado con el pH se observa que para el 4-cloro-2-metilfenol se producen unos valores mayores que para los otros dos compuestos, prácticamente el doble de los valores que para el 4-clorofenol. Además, se aprecia que para el 4-cloro-2-metilfenol y el 4-clorofenol, los flujos se mantienen más o menos constantes.

Por último, en la tabla 6 se muestran los datos del coeficiente de rechazo y del flujo de permeado referido a la concentración de la alimentación, para cada uno de los compuestos ensayados (presión = 20 bar y pH = 7).

Tabla 6.- Comparación del coeficiente de rechazo y del flujo de permeado obtenidos para cada contaminante al variar la concentración de la alimentación.

NF-99	%R			J _p · 10 ² (kg/m ² s)		
	C _a (mg/L)	4C2MP	4-Clo-rofenol	Fenol	4C2MP	4-Clo-rofenol
50	10.03	8.32	11.13	7.51	4.87	4.94
100	11.20	6.73	8.80	7.23	4.78	5.94
150	12.30	7.32	8.08	7.83	4.39	6.21

De los valores del coeficiente de rechazo de la tabla 6, se observa que mientras el compuesto 4-cloro-2-metilfenol se retiene en mayor porcentaje al aumentar la concentración de la alimentación, sin embargo, para el 4-clorofenol y el fenol sucede lo contrario, esto es, los rechazos disminuyen.

En cuanto a los flujos de permeado, matizar que para los tres compuestos, éstos se mantienen prácticamente constantes al aumentar la concentración, presentando el 4-cloro-2-metilfenol mayor flujo de permeado.

Para concluir, si se comparan los valores expuestos en las tablas 4, 5 y 6 desde una perspectiva general se puede comentar que tanto los coeficientes de rechazo como los flujos de permeado para el compuesto 4-cloro-2-metilfenol, presentan valores superiores a los otros dos compuestos, fenol y 4-clorofenol, para cada una de las variables, presión, pH y concentración de alimentación estudiadas.

Este hecho puede ser debido a diversos factores. El principal mecanismo de rechazo para la eliminación de compuestos orgánicos es el peso molecular. Así, se observa que el 4-cloro-2-metilfenol es el compuesto de mayor peso molecular y con el que se ha obtenido mayores porcentajes de rechazo. Sin embargo, algunos autores concluyen que aunque el peso molecular de solutos es útil, la anchura molecular demostró ser el parámetro más adecuado para describir la retención tamizada por membranas [9].

Por el contrario, el fenol posee menor peso molecular que el 4-clorofenol y se obtienen mayores porcentajes de rechazo, por lo que influyen otros parámetros, a parte del peso molecular, en la retención de los compuestos mediante membranas.

Numerosos artículos sugieren que el mecanismo de rechazo de compuestos orgánicos no solo depende del peso molecular, sino que hay más factores que afectan al

rechazo, como la polaridad, la acidez, la carga y la hidrofobicidad, entre otras [10, 11].

Algunos autores indican que solutos con una mayor anchura molecular y longitud, además de tener un mayor coeficiente de partición de octanol-agua ($\log K_{ow}$), tendrán mayores retenciones para todas las membranas [9]. El 4-cloro-2-metilfenol presenta mayor $\log K_{ow}$ por lo que se demuestra de nuevo su mayor porcentaje de rechazo frente a los otros compuestos.

Por otro lado, si se observa las constantes de pK_a de los compuestos, todos son ácidos, por lo que a mayor valor de pK_a se obtiene mayor porcentaje de rechazo, y viceversa. El fenol es el que presenta mayor constante de pK_a , por lo que este puede ser el factor por el que la membrana retiene más el fenol que el 4-clorofenol. Además, el 4-clorofenol posee un momento dipolar alto, debido a que el cloro es muy electronegativo y atrae hacia él el par de electrones. Algunos autores determinan que las moléculas orgánicas que tienen mayor momento dipolar tienen retenciones bajas [12].

En cuanto al flujo de permeado, componentes con un alto coeficiente de reparto octanol-agua muestran más interacciones hidrofóbicas y causan la disminución de éste. Además, también debe tenerse en cuenta el tamaño molecular [13]. Moléculas de solutos con menor anchura y longitud y $\log K_{ow}$ (hidrofílicas) pasarán más fácilmente a través de la membrana [9]. Sin embargo, el 4-cloro-2-metilfenol, que posee mayor tamaño molecular y $\log K_{ow}$, es el que mayor flujo de permeado se obtiene, contradiciendo a lo anteriormente dicho.

4. CONCLUSIONES

Al caracterizar el comportamiento de la membrana NF-99 frente a disoluciones de cloruro de magnesio se concluye que dicha membrana obtiene unos valores de rechazo en un intervalo del 98,5 al 99,5%, acordes con los aportados por la firma comercial y los referenciados en la bibliografía. Además, estos valores de rechazo no varían al realizar la caracterización de la membrana tras la realización de los ensayos, obteniéndose valores prácticamente semejantes a los obtenidos en las condiciones iniciales.

En el estudio comparativo sobre el comportamiento de la membrana NF-99 frente a diferentes compuestos orgánicos se concluye que el 4-cloro-2-metilfenol es la especie rechazada en mayor proporción obteniendo, en el rango de condiciones ensayadas, mayores valores de coeficientes de rechazo como flujos de permeado con respecto a los compuestos 4-clorofenol y fenol. Todo ello hace pensar que el principal factor que interviene en el rechazo es el tamaño molecular de estas especies, aunque hay que tener en cuenta otros factores como son la anchura y longitud de la molécula, el coeficiente de partición octanol-agua y el pK_a de cada compuesto.

La variable que más influencia ha ejercido sobre los dos parámetros característicos del sistema (flujo másico de permeado y coeficiente de rechazo) en la membrana NF-99 ha sido el pH de la disolución de alimentación. Para explicar la influencia del pH sobre el porcentaje de rechazo de las membranas de poliamida hay que tener en cuenta dos aspectos fundamentales; la carga de la membrana y la especie existente en el medio. Para la membrana NF-99 los coeficientes de rechazo muestran un aumento consi-

derable del 10 al 25% al acercarnos al valor del pK_a del 4-cloro-2-metilfenol.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es resultado del proyecto de investigación 08683/PI/08, financiado por la Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia (España). M.D. Murcia fue beneficiaria de la beca Juan de la Cierva de MICINN.

BIBLIOGRAFÍA

1. ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005. <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/05list.html>
2. Ozaki, H., Li, H. (2001). Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane, *Water Res.*, 36, 123-130.
3. Vargas, A., Moreno-Andrade, I., Buitrón, G. (2008). Controlled backwashing in a membrane sequential batch reactor used for toxic wastewater treatment, *J. Membr. Sci.*, 320, 185-190.
4. Li, Y., Wei, J., Wang, C., Wang, W. (2010). Comparison of phenol removal in synthetic wastewater by NF or RO membranes, *Desalin. Water. Treat.*, 22, 211-219.
5. Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. (1995). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". APHA, 19th ed. Método 5530, (5) 36-39.
6. Nora'aini, A., Abdul Wahab, M. (2004). The development of predictive modeling of nanofiltration membrane properties: A review. *Kolej Universiti Sains & Teknologi and Universiti Kebangsaan (Malaysia)*. 1-15.
7. Bódalo, A., Gómez, E., Hidalgo, A.M., Gómez, M., Murcia, M.D., López, I. (2009). Nanofiltration membrane to reduce phenol concentration in wastewater. *Desalination*, 245, 680-686.
8. Hidalgo, A.M., León, G., Gómez, M., Murcia, M.D., Gómez, E., Gómez, J.L. (2013). Application of the Spieger-Kedem-Kachalsky model to the removal of 4-chlorophenol by different nanofiltration membranes. *Desalination*, 315, 70-75.
9. Agenson, K.O., Oh, J., Urase, T. (2003). Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process. *J. Membr. Sci.*, 225, 91-103.
10. Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., Amy, G. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review. *Water Res.*, 38, 2795-2809.
11. Ben-David, A., Bason, S., Jopp, J., Oren, Y., Freger, V. (2006). Partitioning of organic solutes between water and polyamide layer of RO and NF membranes: Correlation to rejection. *J. Membr. Sci.*, 281, 480-490.
12. Causserand, C., Aimar, P., Cravedi, J.P., Singlande, E. (2005) Dichloroaniline retention by nanofiltration membranes. *Water Res.*, 39, 1594-1600.
13. Van der Bruggen, B., Braeken, L., Vandecasteele, C. (2002) Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds. *Sep. Purif. Technol.*, 29, 23-31.

La integración de procesos en el esquema de una biorrefinería

Meilyn González Cortés*¹, Lilisbet Castellanos Gallo¹, Yaillet Albernas Carvajal¹, Erenio González Suárez¹

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

Process integration in a biorefinery scheme

La integració de processos en l'esquema d'una biorrefineria

Recibido: 3 de febrero de 2014; revisado: 27 de marzo de 2014; aceptado: 1 de abril de 2014

RESUMEN

En la actualidad existe un gran esfuerzo para lograr la viabilidad económica del uso de la biomasa lignocelulósica como una nueva fuente de azúcares para la producción de etanol. La no viabilidad de estos procesos se debe fundamentalmente al costo de las enzimas y al no aprovechamiento de coproductos que se generan en el pretratamiento de la biomasa.

La evaluación técnica, económica y ambiental de esquemas de biorrefinería es complicada debido a la incertidumbre en aspectos como la materia prima, los precios de la energía y el producto final, costos de inversión, operación y riesgos de las tecnologías.

En el trabajo, se dan las pautas que muestran como la integración de procesos y la valoración de los coproductos en un esquema de biorrefinería conduce a la viabilidad de los procesos que emplean la biomasa para la obtención de biocombustibles. Se muestra un esquema de procesos integrados que intercambia recursos materiales y energéticos, dicho esquema se refiere a la industria de la caña de azúcar en la que se generan como productos principales jugo, bagazo y miel, así como otros en procesos anexos entre los que se encuentran la torula, el biogás, CO₂, el furfural, la lignina y electricidad.

Palabras clave: Biomasa; integración de procesos; biorrefinería; etanol; bagazo; caña de azúcar

SUMMARY

There is currently an effort to achieve economic feasibility of using lignocellulosic biomass as a new source of sugars for ethanol production. The infeasibility of these processes is mainly due to the cost of enzymes and no use of co-products that are generated in the pretreatment of biomass. The technical, economic and environmental assessment of different biorefinery schemes is complicated by the uncertainty in areas such as raw material to be used, the prices of energy and the end product, investment costs, operation and risks of new technologies.

In this paper, the guidelines show how process integration and assessment of co-products in the biorefinery

scheme leads to the feasibility of the processes that use biomass for biofuels are given. A scheme of integrated processes that exchange materials and energy resources is displayed, the scheme refers to the cane industry sugar generated as major products juice, bagasse and molasse and other products derived processes in annexes found among torula, biogas, CO₂, furfural, lignin, and electricity.

Key words: Biomass; process integration; biorefinery; ethanol; sugar cane.

RESUM

Actualment hi ha un gran esforç per aconseguir la viabilitat econòmica de l'ús de la biomassa lignocel·lulòsica com una nova font de sucres per a la producció d'etanol. La no viabilitat d'aquests processos es deu fonamentalment al cost dels enzims i al no aprofitament dels coproductes que es generen en el pretractament de la biomassa.

L'avaluació tècnica, econòmica i ambiental d'esquemes de biorrefineries és complicada a causa de la incertesa en aspectes com la matèria primera, els preus de l'energia i el producte final, costos d'inversió, operació i riscos de les tecnologies.

En el treball, es donen les pautes que mostren com la integració de processos i la valoració dels coproductes en un esquema de biorrefineries condueix a la viabilitat dels processos que empren la biomassa per a l'obtenció de biocombustibles. Es mostra un esquema de processos integrats que intercanvia recursos materials i energètics, aquest esquema es refereix a la indústria de la canya de sucre en la qual es generen com a productes principals suc, bagàs i mel, així com altres en processos annexos entre els quals es troben la torula, el biogàs, CO₂, el furfural, la lignina i electricitat.

Mots clau: Biomassa; integració de processos; biorrefineria; etanol; bagàs; canya de sucre.

*Autor para la correspondencia: mgonzalez@uclv.edu.cu

INTRODUCCIÓN

El esquema de biorrefinería se basa en el uso eficiente de la biomasa lignocelulósica como materia prima para la producción integrada de combustibles, energía y productos químicos. Una fábrica en la que se genere o procese biomasa lignocelulósica puede convertirse en una biorrefinería teniendo en cuenta que las fracciones químicas principales de estos materiales son celulosa, hemicelulosa y lignina, y que en teoría, son susceptibles de separación en lo que se llama un esquema de fraccionamiento integral para la obtención de otros productos como etanol, biopolímeros y otros compuestos químicos.

El fraccionamiento óptimo de la biomasa para lograr el máximo aprovechamiento de sus componentes presupone una integración eficiente en un complejo productivo de modo que esto conduzca a la viabilidad técnica y económica de los procesos y productos involucrados; en el trabajo se dan las pautas para lograr esto.

MATERIALES Y MÉTODOS

La integración de procesos es una herramienta que utilizada y aplicada de forma adecuada y sistemática en los procesos de fraccionamiento de la biomasa, debe conducir a un aprovechamiento integral de la misma, a través de esta se pueden identificar las oportunidades de aprovechamiento de los recursos materiales y energéticos del proceso en el propio proceso o en otros aledaños a los que puede integrarse el proceso principal.

Esta herramienta permite identificar los objetivos globales de eficiencia y encontrar la estrategia óptima para llevarlo a cabo, estos objetivos pueden ser: minimización de los requerimientos energéticos, minimización de la generación de residuales, maximización de la eficiencia del proceso, optimización de un proceso ó de una etapa de éste, etc. Puede aplicarse durante el diseño de las plantas o en plantas que ya se encuentren funcionando y que no fueron diseñadas teniendo en cuenta los criterios de la integración de procesos.

Por lo general los métodos y herramientas de integración incluyen segregación, mezcla y reciclado de flujos, intersección con equipos de separación, cambios en las condiciones de diseño y operación de los equipos, sustitución de materiales, así como cambios en la tecnología. En (Dunn, 2000) y (Garrison, 2000), pueden encontrarse varios métodos y herramientas a través de los cuales pueden integrarse los procesos y aprovechar sus recursos materiales y energéticos.

Las herramientas de integración pueden servir de guía para el análisis y diseño de una biorrefinería, dado los elementos fundamentales que hay que cubrir en la biorrefinería en los que juega un papel fundamental la selección y desarrollo de las tecnologías para lograr el fraccionamiento de la biomasa y obtener los productos.

En el esquema de una biorrefinería se involucran varios procesos para obtener diversos productos, con seguridad estos procesos comparten recursos comunes como son el agua, la energía térmica y de potencia, así como que en las etapas de un proceso se obtienen productos intermedios que constituyen materia prima para la obtención de otros; es de esta forma que los procesos están estrechamente vinculados y lograr un manejo eficiente de los

recursos que ellos intercambian es lo que hace que estas tecnologías sean viables y sostenibles.

Del fraccionamiento de la biomasa pueden obtenerse varios productos, por ejemplo de la celulosa pueden derivar polímeros celulósicos, como los que se utilizan diariamente con el uso del papel de diferentes tipos. Además, la celulosa es susceptible de hidrolizarse hasta sus monómeros constituyentes para obtener medios fermentables para la producción de etanol, el cual a su vez tiene múltiples usos (Hamelinck y Faaij, 2006); (Clark, 2007).

De las hemicelulosas y sus azúcares monoméricos derivados, (pentosas), pueden también derivarse medios fermentables, pero en este caso y dada la mayor variedad de monómeros y oligómeros constituyentes, las posibilidades de obtención de diversos productos químicos se amplía en un gran espectro. Pueden obtenerse productos para cosmética, farmacia, productos para alimentación animal y humana (principalmente relacionados con alimentos dietéticos y funcionales), algunos tan conocidos como el xilitol, el ácido acético, el furfural y productos poliméricos de síntesis (resinas furánicas) de interesantes propiedades dado su carácter biodegradable en contraste con los plásticos derivados del petróleo.

En la literatura se han publicado una recopilación de métodos para el fraccionamiento de la biomasa que, atendiendo a la principal fracción del material que se degrada, distingue entre métodos de deslignificación (solubilizan lignina) y métodos de hidrólisis (solubilizan polisacáridos), (Huang H., et al, 2008).

Es fundamental discernir entre cuales y cómo han de ser las etapas de fraccionamiento integral en función de los productos que se deseen obtener, de esto también dependerá los niveles de integración que podrán lograrse en el esquema completo.

La evaluación técnica, económica y ambiental de diferentes esquemas de biorrefinería es complicada debido a la incertidumbre que existe en aspectos como la materia prima a emplear, los precios de la energía y el producto final, costos de inversión, operación y riesgos de las nuevas tecnologías.

Es por lo anterior que algunos métodos y enfoques han sido desarrollados para mejorar la decisión estratégica. Algunos ejemplos importantes son:

- Tamizado sistemático de esquemas de biorrefinería que trabajen con procesos integrados.
- Evaluación de la cadena de mando y suministro.
- Síntesis óptima del esquema de biorrefinería integrada.
- Evaluación y análisis del ciclo de vida del esquema de biorrefinería.
- Evaluación de escenarios futuros de biorrefinería considerando la integración de procesos.
- Decisión bajo incertidumbre de acuerdo a los precios y demanda futura de materias primas y productos.

Debido a que los grados de libertad en el diseño de la biorrefinería y la selección de los componentes son numerosos, las características energéticas de los diferentes esquemas varían. La selección de la materia prima, los procesos y productos finales determinarán las características energéticas de cada esquema. La selección de todos estos parámetros es una tarea compleja con más grados de libertad que las propias situaciones de diseño.

En relación a la materia prima, como se ha explicado existe una gran variedad de biomasa que puede ser empleada como materia prima en estos procesos, lo que a su vez

genera una plataforma de tecnologías con una variedad de productos también con diverso rendimiento.

La combinación de productos que se pueden obtener en una biorrefinería depende del tipo de materia prima, su composición y consistencia, la localización de la planta y los precios y demandas del producto.

En este campo se ha realizado un amplio trabajo experimental a nivel de laboratorio, y en la literatura científica se puede encontrar información que puede guiar al ingeniero de procesos en el análisis, síntesis, diseño y optimización de un esquema de biorrefinerías y tener en cuenta sus posibilidades de integración material y energética eficiente, (Wright et al., 2007); (Piccolo y Bezzo, 2009); (El-Halwagi et al., 2013). Un esquema de biorrefinería integrada debe responder a las siguientes cuestiones:

- Estado actual de las biorrefinerías.
- Oportunidades estratégicas para una biorrefinería si se parte de varias disponibles.
- Características principales (químicas, biológicas, térmicas, mecánicas) de las varias plataformas de procesos que se incluyen en la biorrefinería.
- Análisis y diseño del esquema de biorrefinería para que puedan ser maximizadas las posibilidades de integración y crear ventajas competitivas.
- Análisis de incertidumbre que incluya los cambios futuros en el mercado en el análisis y diseño del esquema de biorrefinería y realizar la selección del esquema óptimo.
- Impacto del uso del agua y la energía térmica y de potencia, así como otras políticas en el diseño y selección del esquema de biorrefinería.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un esquema que de forma general muestra la integración e intercambio de recursos entre los procesos aparece en la figura 1. En la misma se muestra un esquema integrado para la obtención de etanol y otros productos a partir de biomasa lignocelulósica. Se muestra que a partir de la caña se obtienen como productos principales jugo que puede ser empleado en la fabricación de azúcar y etanol; bagazo que puede ser empleado en la producción de electricidad y etanol y miel que es destinada también a la obtención de etanol, así como otros productos que se derivan en procesos anexos entre los que se encuentran la torula, el biogás, CO₂, el furfural y la lignina. (González et al., 2013).

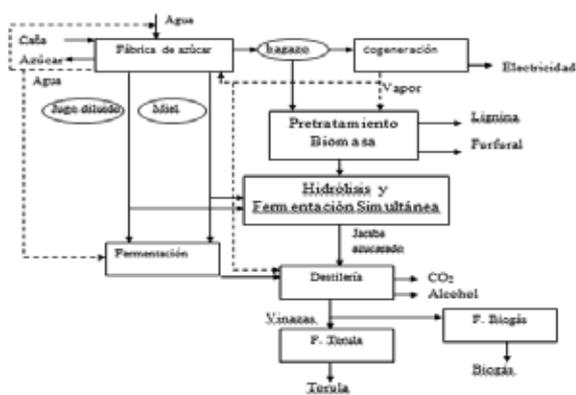


Figura 1. Esquema de biorrefinería que produce azúcar, etanol, electricidad y otros productos a partir de biomasa.

De la fracción polifenólica o lignina, existe el uso tradicional como combustible que se aplica en el sector de la pasta celulósica, el papel y que supone una valorización energética de la fracción residual. Sin embargo, cobran cada vez más auge las posibilidades de uso en el sector de materiales (tableros), derivados de esteroides con aplicaciones en farmacia o alimentación funcional, antioxidantes, materiales poliméricos y aditivos de betunes y asfaltos.

No obstante lo anterior, es importante hacer notar que es difícil la separación de los principales componentes de la biomasa sin degradar su estructura química. Dada la complejidad en composición y enlaces químicos y físicos, no es posible la separación mediante tecnologías convencionales. Una de las principales barreras económicas para el desarrollo de la “biorrefinería lignocelulósica” es la resistencia de la matriz lignocelulósica a su degradación. La investigación en este campo es muy amplia y diversa y se genera con rapidez, pero suele centrarse en aspectos particulares, aunque diversos autores postulan esquemas más o menos complejos para fraccionamientos por etapas de distintos tipos de biomasa, (Pavlecic M. et al, 2010); (Cardona C.A. et al, 2010).

Cuando se trata la temática de la biorrefinería existen varios elementos que deben considerarse y que guardan una estrecha relación con las oportunidades de integración de procesos que pueden identificarse en cualquier caso de estudio. Estos elementos se muestran a continuación y en la figura 2, se resumen de forma esquemática las posibilidades de una biorrefinería (Kamm, 2004); (Sanders, et al., 2007). Los elementos son los siguientes:

Biomasa como materia prima: puede ser diversa la materia prima empleada entre las que se encuentran biomasa forestal, residuos agrícolas y orgánicos, flujos de residuos agrícolas como algas, plantas lignocelulósicas, árboles de madera blanda y dura.

Procesos de conversión: el proceso de conversión de la biomasa a producto final involucra varios pasos y tecnologías que hacen la biorrefinería a gran escala una industria en sí misma. Como ejemplos se pueden citar la gasificación, fermentación, hidrólisis, evaporación, destilación, catálisis, pirólisis, torrefacción y secado (Rijkens, 1984); (Huang et al., 2008). Esto significa que el diseño y optimización de una biorrefinería tiene un alto impacto en las características energéticas y por ende en las oportunidades para la integración de procesos.

Producto final: Como se explicó anteriormente, existe una gran variedad de productos que pueden obtenerse en una biorrefinería. Algunos son nuevos productos para los cuales el mercado futuro es aún desconocido. A su vez, pueden obtenerse productos en grandes cantidades o en pequeña escala (productos de alto valor agregado o productos químicos especiales). Ejemplos de productos que se obtienen en grandes cantidades son el metanol, hidrógeno, etanol, furfural, fibras de carbón, polietileno, electricidad y calor.

La selección de la materia prima, así como el proceso de conversión y los productos finales tampoco pueden ser evaluados de forma separada. Estos 3 elementos deben ser estudiados de conjunto. Algunas alimentaciones son sostenibles solo para algunos productos, y algunas tecnologías y procesos de conversión pueden ser usados solo o preferiblemente para algunos tipos de alimentaciones y/o productos finales.

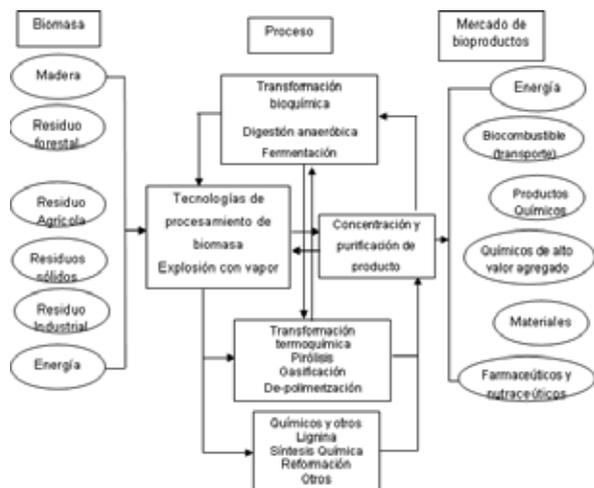


Figura 2. Posibilidades de materia prima, procesos y productos en la Biorrefinería.

Todos los esquemas de biorrefinería que resulten interesantes deben ser evaluados en términos de oportunidades y posibilidades de integración para mejorar las características energéticas en la biorrefinería.

La complejidad tecnológica y de funcionamiento integrado que se genera en las biorrefinerías conduce a un interesante y complicado problema de optimización que es difícil de resolver debido a la incertidumbre en los precios futuros de la energía, los costos de inversión y los niveles de CO₂. Es por esto, que los estudios de optimización en diferentes niveles de estos parámetros deben ser realizados en el orden de identificar soluciones robustas que signifiquen en los aspectos técnicos, económicos y ambientales (Cardona y Sánchez, 2007); (Ensinas et al, 2007); (Ensinas, 2008). En este sentido el proceso debe ser integrado en dos grandes partes y esto puede ser hecho en varios niveles:

1. Integración de procesos en la biorrefinería de forma separada.
2. Integración de procesos solo en el proceso principal de la biorrefinería.
3. Análisis del complejo productivo completo (detallado y global).
4. Análisis de integración de procesos de todos los flujos como parte de un gran proceso.

De experiencias de estudios de integración realizados se ha comprobado que su aplicación en biorrefinerías donde los procesos que la componen no han sido integrados pueden convertirse en procesos con mayores aptitudes para la integración que un proceso que ya haya sido integrado previamente de forma individual.

Lo anterior significa que si una industria en un futuro cercano tiene posibilidades de convertirse en una biorrefinería, cualquier medida o plan de ahorro de energía debe ser pospuesta o cuidadosamente evaluada ya que podrían perderse las posibilidades de una buena integración en el complejo total. Esto quiere decir que de las cuatro opciones referidas anteriormente, la que refiere al análisis de todos los flujos como partes de un gran proceso, o sea la 4, deber ser siempre llevada a cabo como primer paso para la integración, lo cual resultará en una mejor integración.

No obstante, la tercera opción de tratar los flujos de forma separada en cada uno de los procesos también debe ser ejecutada, ya que la diferencia entre los resultados muestra las oportunidades de ahorro de energía, a través de la integración corriente a corriente, esto como es lógico establece un compromiso entre la solución más complicada y la solución más simple al tratar la situación como dos sistemas separados.

Es importante resaltar que en muchos casos en este tipo de estudio las restricciones prácticas pueden complejizar las soluciones pero no pueden perderse de vista los objetivos de la integración.

Otra experiencia de los estudios de integración es que las oportunidades para ello muchas veces dependen de los resultados que se visualizan en las curvas compuestas de composición, donde en ocasiones se presentan situaciones de intercambio de calor en la zona debajo del pinch en procesos individuales o en el caso que se esté analizando la biorrefinería, lo que se traduce en el empleo de una cantidad de calor y niveles de temperatura en exceso y finalmente en un proceso ineficiente desde el punto de vista energético.

CONCLUSIONES

Las biorrefinerías tienen un gran potencial para incrementar la eficiencia de los procesos involucrados en ella a través de la diversificación y explotación de los productos y materias primas empleados pero para lograr esto el concepto de integración debe aplicarse como un elemento importante dentro del diseño del esquema final.

El uso de herramientas de síntesis y análisis de procesos para la modelación y optimización, así como para el manejo de la complejidad invariable asociada con la integración promueve la obtención de unidades de biorrefinerías innovativas en materia de procesos y cadena de suministros.

La integración de procesos debe conducir a una mejor utilización de la materia prima, una eficiencia energética mayor, menor uso de agua fresca y vertido de residuos, favoreciendo la obtención de procesos más sostenibles desde el punto de vista ambiental; también la integración de procesos conduce a menores costos de producción lo que implica sostenibilidad económica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dunn, R; Bush, G. E. (2000). Using process integration technology for cleaner production. *Journal of cleaner production*, 8, 1-23.
2. Garrison, G. W; El-Halwagi, M. M., (2000). A Global Approach to Integrating Environmental, Energy, Economic, and Technological Objectives" American Chemical Society. Spring Meeting Session.
3. Hamelinck, C.H.; Faaij, A.P.C. (2006). Outlook for advanced biofuels. *Energy Policy* 34, 3268-3283.
4. Clark, J.H. (2007). Perspective Green Chemistry for the second generation biorefinery sustainable chemical manufacturing based on biomass. *J. Chem Technol Biotechnol*, 82, 603-617.
5. Huang, H.-J., Ramaswamy, S., Tschirner, U.W. and Ramarao, B.V., (2008). A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, 62, 1-21.

-
6. Wright, M.M.; Brown, R.C. (2007). Comparative economics of biorefineries based on the biochemical and thermochemical platforms. *Biofuels, Biorefining and Bioprocess Engineering*, 1, 49-56.
 7. Piccolo, C y Bezzo, F. (2009). A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. *Biomass and Bioenergy* 33, 3, 478-491.
 8. El-Halwagi, A. M., Rosas, C., Ponce-Ortega, J. M., Jiménez-Gutiérrez, A., Mannan, M. S. and El-Halwagi, M. M. (2013). Multiobjective optimization of biorefineries with economic and safety objectives. *AIChE J.* doi: 10.1002/aic.14030
 9. González M., et al. (2013). Análisis de factibilidad de la integración de los procesos de producción de azúcar y alcohol. *AFINIDAD LXX*, 564, 284-288.
 10. Pavlecic M. et al. (2010). Ethanol from Sugar Beet Intermediates, *Food Technol. Biotechnol.* 48, 3, 362-367.
 11. Cardona C.A. et al. (2010). Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. *Bioresource Technology* 101, 4754-4766
 12. Kamm, B.; Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 64:137-145.
 13. Sanders, J.; Scott, E.; Weusthuis, R.; Mooibroek, H. (2007). Bio-refinery as the Bio-inspired Process to Bulk Chemicals. *Macromol Biosci*, 7, 105-117.
 14. Rijkens, B.A. (1984). Hydrolyses processes for lignocellulosic material. Presentado en: CECD Workshop Cellulose Programme. Brunschweig.
 15. Cardona, C.A. and Sánchez, Ó.J., (2007). Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*, 98, 2415-2457.
 16. Ensinas, A.V., Nebra, S.A., Lozano, M.A. and Serra, L.M., (2007). Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy Conversion and Management*, 48: 2978-2987.
 17. Ensinas, A.V., (2008). Thermal integration and thermoeconomic optimization applied to sugar and ethanol industrial process, PhD Thesis (School of Mechanical Engineering, State University of Campinas (in Portuguese)).

Impacto ecológico de los Intercambiadores de calor de tubo y coraza

Maida Bárbara Reyes – Rodríguez*, Jorge Laureano Moya

Rodríguez**, Oscar Miguel Cruz Fonticiella***

Universidad Central de Las Villas, Facultad de Ingeniería Mecánica, Carretera
a Camajuani Km 5, CP 54830, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

Ecological impact of Shell and tube heat exchangers

Impacte ecològic dels intercanviadors de calor de tub i cuirassa

Recibido: 8 de febrero de 2014; aceptado: 7 de marzo de 2014

RESUMEN

Los intercambiadores de calor del tipo de coraza y tubo constituyen uno de los equipos más importantes en las plantas de procesos químicos. El diseño de los intercambiadores de calor desde el punto de vista termodinámico se basa en dos aspectos fundamentales, el coeficiente global de transferencia de calor y la caída de presión total. En el año 2007 el Científico chino Guo estableció una nueva propiedad termodinámica denominada “Entransía”, la cual expresa la capacidad de un cuerpo de transferir calor. Esta propiedad puede caracterizar totalmente la capacidad de transferir calor de un intercambiador de calor de tubo y coraza. A la pérdida de esa capacidad se le denomina “Disipación de Entransía”. Para evaluar el impacto ecológico de las máquinas térmicas Angulo-Brown creó en el año 1991 la llamada función ecológica. En el presente trabajo se combina la disipación de entransía con la función ecológica y se crea una nueva expresión para evaluar el impacto ambiental de los intercambiadores de calor. Se realiza además la optimización multicriterial de los intercambiadores de calor de tubo y coraza desde el punto de vista de las irreversibilidades. Son utilizadas como funciones objetivo la función ecológica y el costo. Para resolver el problema de optimización multicriterial se utiliza el método de los Algoritmos Genéticos.

Palabras clave: optimización, intercambiadores de calor, función ecológica, entransía, algoritmos genéticos.

SUMMARY

Shell and tube heat exchangers are one of the most important equipment in chemical processes plants. The heat exchanger design from the thermodynamic point of view is based on two fundamental aspects, the global heat transfer coefficient and the pressure drop. In 2007 the Chinese Scientist Guo settled a new thermodynamic property denominated “Entransy”, which expresses the capacity of a body to transfer heat. This property can totally characterize the capacity to transfer heat of a shell and tube

heat exchange. The loss of this capacity is denominated “Entransy Dissipation”. For evaluating the ecological impact of thermal machines, Angulo-Brown created in 1991 the “ecological function”. In this paper the “entransy dissipation” and the ecological function were combined and a new expression for evaluating the ecological impact of shell and tube heat exchangers was created. A multi-objective optimization of shell and tube heat exchangers taking into account irreversibilities is also realized. The ecological function and the cost were used as objective functions. For solving the of multi-objective optimization problem the method of the Genetic Algorithms is used.

Key words: optimization, heat exchangers, ecological function, entransy, genetic algorithms

RESUM

Els intercanviadors de calor del tipus de cuirassa i tub constitueixen un dels equips més importants en les plantes de processos químics. El disseny dels bescanviadors de calor des del punt de vista termodinàmic es basa en dos aspectes fonamentals, el coeficient global de transferència de calor i la caiguda de pressió total. L'any 2007 el Científic xinès Guo va establir una nova propietat termodinàmica anomenada *Entransia*, la qual expressa la capacitat d'un cos de transferir calor. Aquesta propietat pot caracteritzar totalment la capacitat de transferir calor d'un intercanviador de calor de tub i cuirassa. A la pèrdua d'aquesta capacitat se li denomina “*Dissipació d'Entransia*”. Per avaluar l'impacte ecològic de les màquines tèrmiques Angulo-Brown va crear l'any 1991 l'anomenada funció ecològica. En el present treball es combina la dissipació de entransia amb la funció ecològica i es crea una nova expressió per avaluar l'impacte ambiental dels intercanviadors de calor. Es realitza a més l'optimització multicriterial dels intercanviadors de calor de tub i cuirassa.

*Autores para correspondencia: *maidab@uclv.edu.cu ** jorgemr@uclv.edu.cu ***ocf@uclv.edu.cu

sa des del punt de vista de les irreversibilitats. S'utilitzen com a funcions objectiu la funció ecològica i el cost. Per resoldre el problema d'optimització multicriterial s'utilitza el mètode dels Algoritmes Genètics.

Mots clau: Optimització; intercanviadors de calor; funció ecològica; entransia; algoritmes genètics.

INTRODUCCIÓN

Anualmente, el planeta consume para satisfacer sus necesidades energéticas más de tres mil millones de barriles de petróleo, tres mil millones de metros cúbicos de gas natural y cinco mil millones de toneladas de carbón.

El consumo energético mundial total en 2005 fue de 500 EJ ($= 5 \times 10^{20}$ J) (ó 138.900 TWh) con un 86,5% derivado de la combustión de combustibles fósiles, aunque hay al menos un 10% de incertidumbre en estos datos [1]. Esto equivale a una potencia media de 15 TW ($= 1.5 \times 10^{13}$ W). No todas las economías mundiales rastrean sus consumos energéticos con el mismo rigor, y el contenido energético exacto del barril de petróleo o de la tonelada de carbón varía ampliamente con la calidad.

Los intercambiadores de calor (ICs) están presentes en la mayoría de los sistemas térmicos complejos de las industrias y representan el vehículo más ampliamente usado para la transferencia de calor en las aplicaciones de los procesos industriales [2]. Ellos son seleccionados para servicios tales como: enfriamiento de líquidos o gases, procesos donde se condensen vapores de refrigerantes o condensación de vapor de agua, procesos de evaporación de refrigerantes agua u otros líquidos; procesos de extracción de calor y calentamiento regenerativo del agua de alimentación a calderas; para la recuperación del calor en efluentes gaseosos y líquidos residuales calientes, para el enfriamiento de aire y aceite de lubricación en compresores, turbinas y motores, mediante camisas de enfriamiento y muchas otras aplicaciones industriales [3]. En los últimos años se vienen realizando diversas investigaciones con respecto a estos equipos. Zahid H. Ayub [4] desarrolló un nomograma muy sencillo para evaluar el coeficiente de transferencia de calor en intercambiadores de calor de tubo y coraza. Este método es muy práctico, pero realmente no tiene grandes aportes desde el punto de vista científico y por otra parte solamente se puede obtener el coeficiente de transferencia de calor en el lado de la coraza. Vera García et al [5] desarrollaron un modelo simplificado para el estudio de intercambiadores de calor de tubo y coraza. A pesar de su simplicidad, el modelo demuestra ser útil para el diseño preliminar de intercambiadores de calor de tubo y coraza que trabajan en los sistemas de refrigeración completos y complejos. Simin Wang, Jian Wen y, Yanzhong Li [6] realizaron un estudio experimental para mejorar la transferencia de calor en intercambiadores de calor de tubo y coraza. Con el fin de aumentar la transferencia de calor se mejoró la configuración de un intercambiador de calor de tubo y coraza a través de la instalación de sellos en el lado de la coraza. Las holguras entre las placas de los deflectores y la cáscara son bloqueadas por los sellos, lo que disminuye con eficacia el flujo de cortocircuito (by pass) en el lado de la cáscara. Jiangfeng Guo, Mingtian Xu, Lin Cheng [7] en el año 2009 aplicaron un nuevo concepto denominado "número del campo sinérgico" para realizar la optimización de

intercambiadores de calor de tubo y coraza de deflectores segmentados. Este concepto lleva implícito dentro de sí varios criterios de optimización. En este caso los autores tomaron el campo de velocidad y el flujo de calor y usaron el método de los algoritmos genéticos para resolver el problema de la optimización. Para analizar la transferencia de calor en el lado de la coraza utilizaron el método de Bell Delaware. Este trabajo tiene el mérito de introducir un nuevo concepto para optimizar intercambiadores de calor, sin embargo no profundiza en otros criterios de optimización y usa uno de los métodos más antiguos para calcular la transferencia de calor en el lado de la coraza. David Butterworth [8] en el año 2001 introdujo en el diseño de intercambiadores de calor de tubo y coraza la influencia de la temperatura local y de la velocidad en el grado de ensuciamiento o incrustamiento. El autor señala que la resistencia al ensuciamiento se considera por la mayoría de los diseñadores como una constante, lo cual es erróneo. No se abordan aspectos de optimización ni de métodos de cálculo.

M. Fesanghary, E. Damangir e I. Soleimani [9] utilizan el método de análisis de la sensibilidad global mediante un algoritmo armónico de búsqueda para realizar la optimización de intercambiadores de calor de tubo y coraza. Éste es un método Meta – heurístico de búsqueda de solución de un problema. Utilizan el método de Bell Delaware y optimizan tanto el costo de inversión como de operación. Los autores plantean que este método de búsqueda de la solución es más efectivo que el de los algoritmos genéticos. V.K. Patel y R.V. Rao [10] plantean que los intercambiadores de calor de tubo y coraza (ICs) son el tipo más común en los procesos industriales. Además, mencionan que la minimización del costo de estos equipos es un objetivo clave para diseñadores y usuarios. Debido a la construcción y funcionamiento de dichos equipos, el diseño de los mismos involucra procesos complejos para la selección de parámetros geométricos y de operación. Destacan que el enfoque tradicional de diseño de estos equipos involucra la valoración de diferentes geometrías de los mismos, para identificar aquellas que satisfagan una capacidad calorífica dada y un conjunto de restricciones geométricas y de operación. En la literatura consultada apenas existen referencias sobre el impacto ambiental de los intercambiadores de calor. El objetivo del presente trabajo es evaluar a través de las nuevas expresiones de la segunda ley de la termodinámica evaluar el impacto ambiental de los intercambiadores de calor, relacionándolo con el costo de los mismos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Función ecológica de Angulo-Brown

El análisis y la optimización de los ciclos termodinámicos ha sido uno de los aspectos más importantes y más analizados en la Teoría de la Termodinámica de tiempo finito. Además de la potencia de salida y de la tasa de generación de entropía, se presentó por primera vez un nuevo criterio para evaluar motores térmicos en el año 1991 por el mexicano Angulo Brown [11] a través de la siguiente expresión, a la cual denominó función ecológica:

$$E' = P - T_c \cdot \sigma$$

Donde P es la potencia de salida del motor en kW, T_c es la temperatura del reservorio frío en grados Kelvin y σ es la tasa de generación de entropía en kW/°K. Como la función objetivo E es semejante, en cierto sentido, al objetivo ecológico, entonces esta función también se conoce como función objetivo ecológica.

Esta función fue perfeccionada por Yan [12] como:

$$E = \dot{W} - T_0 \dot{S}_g$$

Donde:

\dot{W} - Potencia de salida en kW

\dot{S}_g - Tasa de generación de entropía en kW/°K

T_0 - Temperatura ambiente en °K.

Chen et al [13] presentaron una función basada en la exergía y en la ecología de una forma unificada que es aplicable a todos los ciclos termodinámicos:

$$E'' = \frac{A}{\tau} - \frac{T_0 \Delta S}{\tau} = \frac{A}{\tau} - T_0 \sigma$$

Donde: A representa la salida de exergía, ΔS es la generación de entropía, τ es la tasa de generación de entropía y es el período de tiempo del ciclo. Para el caso particular de los motores, la tasa de producción de exergía del ciclo es la Potencia de salida: $\frac{A}{\tau} = P$, y la función ecológica se convierte en la función desarrollada por Yan:

$$E' = P - T_0 \cdot \sigma$$

Esta función complementa los aspectos de la termodinámica clásica relacionados con la potencia de salida, la eficiencia y la generación de entropía.

Por tanto, la expresión anterior bien pudiera aplicarse al caso de los intercambiadores de calor, sustituyendo P por la tasa de transferencia de calor, es decir:

$$E' = Q - T_c \cdot \sigma$$

No obstante en los últimos años se ha cuestionado mucho la aplicación de la generación de entropía a los intercambiadores de calor.

Paradoja de la Generación de entropía

En las últimas décadas el estudio de la segunda ley de la termodinámica y su aplicación a los intercambiadores de calor ha atraído mucha atención [14]. Inspirado en el principio de producción de entropía mínima adelantado por Prigogine [15], Bejan [16,17] desarrolló el enfoque de minimización de generación de entropía (EGM) para la optimización del diseño de Intercambiadores de calor.

En este enfoque, Bejan [17] tuvo en cuenta dos tipos de irreversibilidades en el intercambiador de calor, a saber, la conducción de calor de corriente-a-corriente bajo una diferencia de temperatura y la caída de presión por fricción que acompaña a la circulación de fluido a través del equipo. Por lo tanto, la tasa total de producción de entropía denotada por \dot{S}_{gen} es la suma de las producciones de entropía asociadas con la conducción de calor y la fricción del fluido.

Sin embargo, entre todos los principios variacionales de la termodinámica, el principio de generación de entropía mínima de Prigogine sigue siendo el más debatido [18].

En consecuencia, el enfoque de minimización de la generación de entropía, ampliamente aplicado a la modeliza-

ción y la optimización de los sistemas térmicos que deben su imperfección termodinámica a las irreversibilidades de la transferencia de calor, la transferencia de masa, y del flujo de fluido, muestra algunas inconsistencias y paradojas en aplicaciones de diseños de intercambiadores de calor. Esto es debido a que el enfoque del método de minimización de la generación de entropía se basa en los procesos de conversión de calor en trabajo, mientras que en el diseño de intercambiadores de calor lo más importante es la velocidad y la eficiencia de la transferencia de calor [19].

Por otra parte las aplicaciones relacionadas con el método de la generación de entropía se basan fundamentalmente en el número adimensional de generación de entropía definido por la relación de la tasa de generación de entropía con la tasa de capacidad calorífica. Se ha verificado que el número de generación de entropía definido de tal manera, presenta la llamada "Paradoja de la Generación de Entropía [20] "

Entransía

En el año 2007 los científicos chinos Zeng-Yuan Guo, Hong-Ye Zhu, Xin-Gang Liang [21] definieron una cantidad apropiada E que se corresponde con la energía eléctrica almacenada en un capacitor basados en la analogía entre los sistemas térmicos y eléctricos. Esta cantidad E se define como Entransy (En español Entransía) que se calcula como:

$$E_{vh} = \frac{1}{2} Q_{vh} \cdot U_h = \frac{1}{2} Q_{vh} \cdot T$$

Donde $Q_{vh} = M \cdot c_v \cdot T$ es la energía térmica del calor almacenado en un objeto con volumen constante, el cual puede ser referido como la carga térmica.

U_h ó T representa el potencial térmico

La entransía físicamente es la capacidad o potencial de un cuerpo para transmitir calor. Junto con el concepto de Entransía surgió el concepto de "Disipación de Entransía". Se ha encontrado que en los procesos irreversibles se disipa la Entransía y disminuye por tanto la capacidad de transmitir calor [22]. Mientras mayor sea la disipación de Entransía, mayor será el grado de irreversibilidad en el proceso de transferencia de calor.

Mucho esfuerzo se ha dedicado al estudio de la teoría de la disipación de entransía. Wang et al. [23] obtuvieron una ecuación de transferencia de entransía para describir los procesos de transferencia de Entransía de un fluido viscoso multi - componente sometido a transferencia de calor por conducción y convección, difusión de masa y reacciones químicas

Chen y Ren [24] definieron una relación de diferencia de temperatura para el flujo de calor como la resistencia térmica generalizada de los procesos de transferencia de calor por convección, y desarrollaron la teoría de la resistencia térmica mínima para la optimización de la transferencia de calor por convección, se encontró que el principio de mínima resistencia térmica es equivalente al principio extremo de disipación de Entransía

Chen et al. [25] optimizaron el proceso de transferencia de calor por convección en una cavidad cuadrada mediante el principio de minimización de generación de entropía y el principio de disipación extrema de entransía, y los resultados indican que el primero produjo la mayor conversión de calor en trabajo, mientras el último hizo máxima la eficiencia de la transferencia de calor por convección.

Xia et al. [26] estudiaron las distribuciones de los parámetros óptimos de un intercambiador de calor de dos fluidos mediante el uso de la teoría de control óptimo bajo la condición de carga de calor fija y tomando la minimización de la disipación de entransía como el objetivo de la optimización.

Guo et al. [27] encontraron que la tasa total de disipación de entransía alcanza el mínimo cuando la tasa local de disipación de entransía se distribuye uniformemente a lo largo del intercambiador de calor, lo que se denomina el principio de equipartición de la disipación de entransía.

Liu et al [28] investigaron la aplicabilidad de los principios de extremos de generación de entropía y de disipación de entransía para la optimización de los intercambiadores de calor, y encontraron que el primero es mejor para la optimización de los intercambiador de calor cuando funciona en el ciclo Brayton, mientras que el último da los mejores resultados cuando el intercambiador de calor es sólo para el propósito de calentar o enfriar fluidos.

Recientemente se investigó la influencia de la disipación viscosa durante el calentamiento en la entransía en intercambiadores de calor de dos fluidos [29], y la disipación de principio de disipación extrema de la entransía y se extendió a la transferencia de calor por radiación en la referencia [30] y la optimización de las redes de transporte en [31].

Xu et al. [32,33] derivaron las expresiones de disipación de entransía debida a la conducción del calor y a la fricción del fluido en los intercambiadores de calor. Cuando la disipación de entransía es aplicada a la evaluación del rendimiento y la optimización del diseño de los intercambiadores de calor, es necesario que sea adimensional.

En [34], se introduce un método adimensional para la disipación de entransía en los intercambiadores de calor y se introduce entonces el concepto de número de disipación de entransía, el cual puede ser utilizado para evaluar el rendimiento de los intercambiadores de calor.

Función Ecológica según la disipación de entransía

Teniendo en cuenta que la disipación de entransía es un concepto más apropiado que la generación de entropía para evaluar las irreversibilidades en los intercambiadores de calor, según lo expuesto en el epígrafe anterior y teniendo en cuenta los principios en que se basa la función ecológica de Angulo-Brown, se desarrolló la siguiente nueva función ecológica para evaluar el impacto ambiental de los intercambiadores de calor:

$$E' = Q - \frac{\Delta G_T}{AMTD}$$

Donde:

Q – Tasa de transferencia de calor o carga térmica en kW.

ΔG_T – Disipación total de entransía en el intercambiador en kW°K.

AMTD – Diferencia de la temperatura media aritmética en °K.

$$\Delta G_T = \frac{1}{2} U_{ocal} * A_T * F * LMTD[(T_{hi} - T_{ho}) + (T_{ci} - T_{co})] + \dot{m}_t \frac{\Delta P_t (T_{ho} - T_{hi})}{\rho_t \ln \frac{T_{ho}}{T_{hi}}} + \dot{m}_s \frac{\Delta P_s (T_{co} - T_{ci})}{\rho_s \ln \frac{T_{co}}{T_{ci}}}$$

Donde:

U_{ocal} – Coeficiente global de transferencia de calor en W/m² °K

A_t – Área total de transferencia de calor en m².

T_{hi} – Temperatura de entrada del líquido caliente en ° K

T_{ho} – Temperatura de salida del líquido caliente en ° K

T_{ci} – Temperatura de entrada del líquido frío en ° K

T_{co} – Temperatura de salida entrada del líquido frío en ° K

\dot{m}_t – Flujo másico por el lado del tubo en Kg/s.

\dot{m}_s – Flujo másico por el lado de la coraza en Kg/s..

ΔP_t – Caída de presión por el lado del tubo en Pa.

ΔP_s – Caída de presión por el lado del tubo en Pa.

ρ_t – Densidad del fluido por el lado del tubo en Kg/m³.

ρ_c – Densidad del fluido por el lado de la coraza en Kg/m³.

Costo de los intercambiadores de calor.

El costo total de los intercambiadores de calor se calcula hasta el momento por los diferentes autores consultados de una manera bastante aproximada. Este costo total (C_{tot}) incluye la inversión de capital (Ci), el costo de la energía (Ce), el costo de operación anual (Co) y el costo total de descuento de operación de (Cod) [35].

$$C_{total} = C_{inversión} + C_{operación}$$

Adoptando la correlación de Hall [36], el capital de inversión Ci se calcula en función del área superficial del intercambiador:

$$C_{inversión} = a_1 + a_2 A_t^{a_3}$$

Donde, a₁ = 8000, a₂ = 259,2 y a₃ = 0,93 para el intercambiador hecho de acero inoxidable tanto para la coraza como para los tubos [18]. El descuento de costo total de operación en relación con potencia de bombeo para superar las pérdidas por fricción se calcula de las siguientes ecuaciones:

$$C_o = PC_E H$$

$$C_{oD} = \sum_{k=1}^{ny} \frac{C_o}{(1+i)^k}$$

C_E es el costo de la energía eléctrica en \$/kW h, i la tasa de descuento anual, ny el número de años de vida de la instalación, H las horas de trabajo al año.

Optimización Multi – Objetivo usando la función ecológica y el costo como funciones objetivos

Para realizar la optimización multi-objetivo de los intercambiadores de calor, se utilizó el método de Bell-DeLaware. Se usaron como funciones objetivos el costo total y la función ecológica.

Todo el procedimiento se realizó utilizando algoritmos genéticos de segunda generación (NSGII), implementado en MATLAB. Se usó una población inicial de 50 individuos y un total de 100 generaciones.

Se debía entonces:

$$\text{Maximizar: } E' = Q - \frac{\Delta G_T}{AMTD}$$

$$\text{Minimizar: } C_{total} = C_{inversión} + C_{operación}$$

Se utilizaron como variables independientes la longitud del tubo, el diámetro del tubo, el número de tubos y el espaciado entre deflectores. Se usaron 10 restricciones mecánicas dentro del proceso de optimización que fueron las siguientes:

1. Criterio de Pettigrew y Gorman, el cual establece que la frecuencia reducida por el vertimiento de vórtice debe ser mayor que dos veces el número de Strouhal.
2. La deflexión por turbulencia (y_{max}) debe ser menor de 0,254 mm.
3. Chequeo a la inestabilidad elástica del fluido. Según Pettigrew y Taylor, la velocidad del fluido por dentro del tubo debe ser menor que la velocidad crítica.
4. La tensión equivalente actuante en la coraza tiene que ser menor que la tensión admisible del material de la coraza.
5. La presión máxima permisible en la coraza (Según norma ASME) es mayor que la presión actuante.
6. La tensión circunferencial en los tubos según código ASME sección VIII debe ser menor que la permisible del material de los tubos.
7. La tensión longitudinal en los tubos según código ASME sección VIII debe ser menor que la permisible del material de los tubos.
8. La Tensión equivalente en el tubo considerándolo como bóveda de paredes delgadas debe ser menor que la permisible del material de los tubos.
9. La Tensión equivalente en el tubo considerándolo como bóveda de paredes gruesas debe ser menor que la permisible del material de los tubos.
10. La Tensión equivalente en el tubo considerándolo como bóveda de paredes gruesas y teniendo en cuenta la temperatura.

La longitud de los tubos se varió entre 1 y 5 metros. Los diámetros entre 20 y 80 mm de acuerdo a los diámetros de tubos normalizados. El número de tubos se varió entre 100 y 800 y el espaciamiento entre deflectores entre 100 y 500 mm.

Se utilizó como caso de estudios un caso de la literatura [37], donde se evaluaban parámetros térmicos del intercambiador que expresa lo siguiente:

Diseñar un intercambiador para un condensado secundario de un condensador de metanol de 95 °C a 40 °C. El rango o razón de flujo del metanol es de 100,000 kg/h. Se utilizará agua salobre como refrigerante con una elevación de temperatura de 25°C a 40°C.

En dicho caso solamente se considerará el diseño térmico. El refrigerante es corrosivo, por tanto se asignará al lado del tubo.

Los datos generales del problema son los siguientes:

Capacidad Calorífica del Metanol o calor específico = 2,84 kJ/kg°C

Capacidad Calorífica del Agua o calor específico = 4,2 kJ/kg°C

$m_h = 100,000 \text{ Kg/h}$

$T_{hi} = 95 \text{ °C}$

$T_{ho} = 40 \text{ °C}$

$T_{ci} = 25 \text{ °C}$

$T_{co} = 40 \text{ °C}$

En este caso se modificó el objetivo del problema, siendo ahora optimizar dicho intercambiador de calor teniendo en cuenta el costo y el impacto ambiental a través de la función ecológica.

Análisis de los resultados

En la figura 1 se muestra el frente de Pareto de los resultados obtenidos.

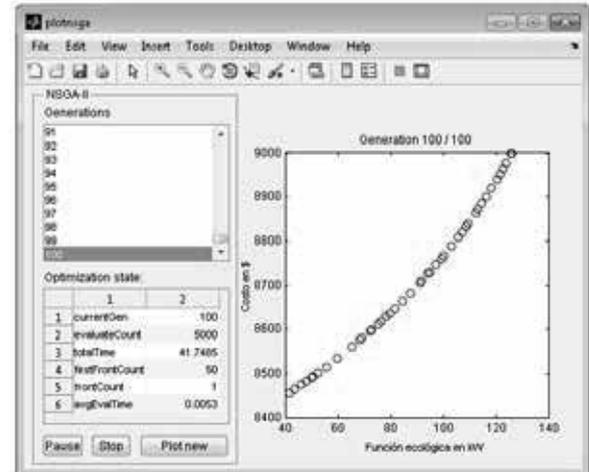


Figura 1. Función ecológica versus costo

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de la optimización.

Tabla 1. Valores de las variables y de las funciones de la optimización del caso de estudio.

Longitud del tubo en m	diámetro del tubo en mm	Número de tubos	Espacio entre deflectores en mm	Costo en \$	Función Ecológica en kW
5,000	42	778	135,58	16567,87	158,80
4,699	69	766	454,63	9096,04	126,03
4,917	53	776	176,28	11790,32	154,08
1,505	80	764	480,12	8988,87	58,39
2,646	79	763	477,56	9013,79	88,42
1,861	79	764	480,89	8996,24	68,77
4,998	46	778	158,31	13464,53	156,78
4,940	47	776	144,01	14562,24	157,40
4,996	48	778	163,17	12870,86	156,18
1,235	78	761	481,95	8984,35	49,82
3,957	70	768	471,79	9061,67	114,52
3,444	73	766	461,18	9049,40	106,36
4,255	70	777	469,16	9068,98	119,34
2,635	67	769	453,16	9046,74	91,88
4,970	43	777	139,11	15916,52	158,30
2,299	79	763	479,08	9006,03	80,26
1,702	79	759	481,19	8993,06	64,12
1,024	79	762	479,26	8979,49	42,59
4,998	46	777	142,33	15050,53	158,06
1,001	80	758	484,09	8977,01	41,39
2,187	79	764	482,47	9002,25	77,30

De la figura 1 se puede apreciar que un incremento de los valores de la Función Ecológica requieren de un aumento considerable del costo. Los valores del costo aumentan con el aumento deseado de la función ecológica mediante un polinomio de la forma siguiente:

$$\text{Costo} = 8348.167 + 0.59091006 * E' + 0.067707191 * E'^2 - 0.00058474202 * E'^3$$

Para valores de la función ecológica de más de 60 kW, el costo sobrepasa los 85000 pesos.

A medida que aumenta el número de tubos aumenta el valor de la función ecológica, pero también aumenta el costo del intercambiador.

Cuando se entremezclan todos los factores en la optimización para determinar el "trade off" entre el costo y la

función ecológica es la longitud del tubo el parámetro que más influye en el costo y en la función ecológica. A medida que aumenta la longitud del tubo aumenta la función ecológica, pero aumenta bruscamente el costo

CONCLUSIONES

El enfoque de minimización de la generación de entropía, ampliamente aplicado a la modelización y la optimización de los sistemas térmicos que deben su imperfección termodinámica a las irreversibilidades de la transferencia de calor, la transferencia de masa, y del flujo de fluido, muestra inconsistencias y paradojas en aplicaciones de diseños de intercambiadores de calor.

Aplicando los conceptos de disipación de entropía y la función ecológica de Angulo Brown, se desarrolló una nueva función ecológica más apropiada para evaluar el impacto ambiental de los intercambiadores de calor.

En el caso de los intercambiadores de calor, conviene maximizar la función ecológica, pero al mismo tiempo minimizar el costo del intercambiador. Estas dos funciones se contraponen y entonces hay que llegar a soluciones compromiso a través de un diagrama de Pareto.

Para el ejemplo analizado, a partir de los 60 kW el costo crece abruptamente. De todas las variables analizadas, la que más influencia tiene, tanto en el valor de la función ecológica como en el costo es la longitud del tubo.

BIBLIOGRAFÍA

1. World Consumption of Primary Energy by Energy Type and Selected Country Groups, 1980-2004» (XLS). Energy Information Administration, U.S. Department of Energy (July 31 2006). Consultado el 20-01-2010.
2. Arzu Sencan Sahin, Bayram Kiliç, Ulas Kiliç. Design and economic optimization of shell and tube heat exchangers using Artificial Bee Colony (ABC) algorithm. *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 3356-3362. ISSN: 0196-8904
3. Amin Hadidi, Mojtaba Hadidi, Ali Nazari. A new design approach for shell-and-tube heat exchangers using imperialist competitive algorithm (ICA) from economic point of view. *Energy Conversion and Management* 67 (2013) 66-74. ISSN: 0196-8904.
4. Zahid H. Ayub. A new chart method for evaluating single-phase shell side heat transfer coefficient in a single segmental shell and tube heat exchanger. *Applied Thermal Engineering* N° 25 (2005) pags. 2412-2420. ISSN: 1359-4311
5. F. Vera-García, J.R. García-Cascales, J. González-Maciá, R. Cabello, R. Llopis, D. Sánchez, E. Torrella. A simplified model for shell-and-tubes heat exchangers: Practical application. *Applied Thermal Engineering* N° 30 (2010) pags 1231-1241. ISSN: 1359-4311
6. Simin Wang, Jian Wen, Yanzhong Li. An experimental investigation of heat transfer enhancement for a shell-and-tube heat exchanger. *Applied Thermal Engineering* N° 29 (2009) pags 2433-2438. ISSN: 1359-4311
7. Jiangfeng Guo, Mingtian Xu, Lin Cheng. The application of field synergy number in shell-and-tube heat exchanger optimization design. *Applied Energy* N° 86 (2009) pags. 2079-2087. ISSN: 0306-2619
8. Butterworth David. Design of shell-and-tube heat exchangers when the fouling depends on local temperature and velocity *Applied Thermal Engineering* N° 22 (2002) pags 789-801. ISSN: 1359-4311
9. M. Fesanghary, E. Damangir e I. Soleimani. Design optimization of shell and tube heat exchangers using global sensitivity analysis and harmony search algorithm. *Applied Thermal Engineering* N° 29 (2009) pags. 1026-1031. ISSN: 1359-4311
10. V.K. Patel y R.V. Rao. Design optimization of shell-and-tube heat exchanger using particle swarm optimization technique. *Applied Thermal Engineering* 30 (2010) 1417 e1425. ISSN: 1359-4311
11. Angulo-Brown F. An ecological optimization criterion for finite-time heat engines. *J Appl Phys*, 1991, 69(11): 7465 -7469
12. Z. Yan, Comment on 'An ecological optimization criterion for finite time heat engines', *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 3583.
13. Chen L, Sun F, Chen W. The ecological figures of merit for thermodynamic cycles. *J Eng Thermal Energy Pow*, 1994, 9(6): 374- 376.
14. M. Yilmaz, O.N. Sara, S. Karsli, Performance evaluation criteria for heat exchangers based on second law analysis, exergy, *An International Journal* 1 (2001) 278-294.
15. I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Wiley, New York, 1967.
16. A. Bejan, *Entropy Generation Through Heat and Fluid Flow*, Wiley, New York, 1982.
17. A. Bejan, *Entropy Generation Minimization*, CRC Press, Florida, 1996
18. V. Bertola, E. Cafaro, A critical analysis of the minimum entropy production theorem and its application to heat and fluid flow, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51 (2008) 1907-1912.
19. J.E. Hesselgreaves, Rationalization of second law analysis of heat exchangers, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43 (2000) 4189-4204.
20. A. Bejan, Second law analysis in heat transfer, *Energy* 5 (1980) 721-732
21. Z.Y. Guo, H.Y. Zhu, X.G. Liang, Entropy e A physical quantity describing heat transfer ability, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50 (2007) 2545-2556.
22. G.Z. Han, Z.Y. Guo, Physical mechanism of heat conduction ability dissipation and its analytical expression, *Proceeding of the CSEE* 27 (2007) 98-102.
23. S.P. Wang, Q.L. Chen, B.J. Zhang, An equation of entropy transfer and its application, *Chinese Science Bulletin* 54 (2009) 3572-3578.
24. Q. Chen, J.X. Ren, Generalized thermal resistance for convective heat transfer and its relation to entropy dissipation, *Chinese Science Bulletin* 53 (2008) 3753-3761.
25. Q. Chen, M. Wang, N. Pan, Z.Y. Guo, Optimization principles for convective heat transfer, *Energy* 34 (9) (2009) 1199-1206.
26. S.J. Xia, L.G. Chen, F.R. Sun, Optimization for entropy dissipation minimization in heat exchanger, *Chinese Science Bulletin* 54 (2009) 3587-3595.
27. J.F.Guo,M.T.Xu, L.Cheng, Principle of equipartition of entropy dissipation for heat exchanger design, *Science China Technological Sciences* 53 (2010) 1309-1314.

-
28. X.B. Liu, J.A. Meng, Z.Y. Guo, Entropy generation extremum and entransy dissipation extremum for heat exchanger optimization, *Chinese Science. Bulletin* 54 (2009) 943-947.
 29. J.F. Guo, M.T. Xu, L. Cheng, The influence of viscous heating on the entransy in two-fluid heat exchangers, *Science China Technological Sciences* 54 (5) (2011) 1267-1274.
 30. J. Wu, X.G. Liang, Application of entransy dissipation extremum principle in radiative heat transfer optimization, *Science China Technological Sciences* 51 (2008) 1306 -1314.
 31. X.B. Liu, M. Wang, J. Meng, E. Ben-Naim, Z.Y. Guo, Minimum entransy dissipation principle for optimization of transport networks, *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation* 11 (2) (2010) 113-120.
 32. M.T. Xu, L. Cheng, J.F. Guo, An application of entransy dissipation theory to heat exchanger design, *Journal of Engineering Thermophysics* 30 (2009) 2090-2092.
 33. M.T. Xu, J.F. Guo, L. Cheng, Application of entransy dissipation theory in heat convection, *Frontiers of Energy and Power Engineering in China* 3 (2009). 402-405.
 34. J.F. Guo, L. Cheng, M.T. Xu, Entransy dissipation number and its application to heat exchanger performance evaluation, *Chinese Science Bulletin* 54 (2009). 2708-2713.
 35. A.C. Caputo, P.M. Pelagagge, P. Salini, Heat exchanger design based on economic optimisation, *Applied Thermal Engineering* 28 (10) (2008) 1151-1159. ISSN: 1359-4311.
 36. M. TAAL, I. B., J. KLEMES, P. STEHLIK 2003. Cost estimation and energy price forecast for economic evaluation of retrofit projects. *Applied Thermal Engineering*, 23
 37. R.K.Sinnott. *Chemical Engineering Design*. Coulson & Richardson's Chemical Engineering Series. Volume 6. Fourth edition 2005. Elsevier Butterworth-Heinemann. Linacre House. Jordan Hill. Oxford OX28DP. London. England. ISBN-9780080492551.

Desarrollo y validación del método para control de calidad de clorhidrato de tiamina en tabletas

Maritza Coureaux Gonzalez¹, María de los Ángeles Arada Pérez², Yania Suarez Pérez³, Jorge Marín Moran²

¹Laboratorio Farmacéutico Oriente, BioCubaFarma. Santiago de Cuba. Cuba. ²Facultad de Ciencias Naturales. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba. Cuba. ³Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de la Habana. La Habana. Cuba.

Development and validation of methods for quality control of hydrochloride thiamine tablets

Desenvolupament i validació del mètode pel control de qualitat de clorhidrat de tiamina en comprimits

Recibido: 25 febrero de 2014; revisado: 9 de mayo de 2014; aceptado: 16 de mayo de 2014

RESUMEN

Se propone un método espectrofotométrico diferencial para la determinación de Clorhidrato de Tiamina en las tabletas de Vitamina B₁ 50 mg, el cual es una modificación del método fluorométrico establecido en la Farmacopea USP 32 para este producto. Consiste en la determinación espectrofotométrica a 369 nm del tiocromo producido por oxidación de la tiamina en solución alcalina. La medida de la absorción se realiza tanto en solución alcalina como en las muestras oxidadas. El método resultó válido, ya que los parámetros de linealidad, precisión, exactitud y especificidad cumplieron los criterios de aceptación propuestos en la literatura especializada para éstos fines. Se aplicó el mismo método espectrofotométrico para el ensayo de uniformidad de contenido, demostrando su adecuado desempeño en el rango de 70 a 130% de la cantidad teórica declarada en las tabletas.

Palabras clave: Clorhidrato de tiamina; tabletas; espectrofotometría; validación.

RESUM

Es proposa un mètode espectrofotomètric diferencial per la determinació de clorhidrat de tiamina en els comprimits de vitamina B₁ 50 mg, el qual és una modificació del mètode fluorimètric establert en la Farmacopea USP 32 per aquest producte. Consisteix en la determinació espectrofotomètrica a 369 nm del tiocrom produït per oxidació de la tiamina en solució alcalina. La mesura de l'absorció es realitza tant en solució alcalina com en les mostres oxidades. El mètode va resultar vàlid, perquè els paràmetres de linealitat, precisió, exactitud i especificitat van complir els criteris d'acceptació proposats en la literatura espe-

cialitzada per aquestes finalitats. Es va aplicar el mateix mètode espectrofotomètric per l'assaig d'uniformitat de contingut, i es va demostrar que en el interval entre el 70 i el 130% de la quantitat teòrica declarada en els comprimits el funcionament era el correcte.

Paraules clau: Clorhidrat de tiamina; comprimits; espectrofotometria; validació.

SUMMARY

A differential spectrophotometric method for the determination of thiamine hydrochloride in Vitamin B₁ tablets 50 mg, which is a modification of the fluorometric method specified in USP 32 Pharmacopoeia for this product is proposed. Consists of spectrophotometric determination to 369 nm of the thiochrome produced by oxidation of thiamine in alkaline solution. The absorption measurement is performed both in alkaline solution and in the oxidized samples. The method was valid, since the parameters of linearity, precision, accuracy and specificity met the acceptance criteria given in the literature for these purposes. The same spectrophotometric method for content uniformity test was applied, demonstrating adequate performance in the range of 70 to 130% of the theoretical amount stated in the tablets.

Keywords: Hydrochloride thiamine; tablets; spectrophotometric; validation.

INTRODUCCIÓN

En el establecimiento oficial de un método analítico se prevé la necesidad de demostrar que éste se pueda aplicar con resultados satisfactorios. Con el fin de crear confianza en los resultados analíticos reportados por un laboratorio, el método utilizado debe cumplir ciertos requisitos de calidad, los cuales se determinan mediante el proceso de validación ^{1/}.

Se entiende por validación de un método analítico a las mediciones realizadas para comprobar y describir que el mismo opera en todo momento de acuerdo con las expectativas y los requisitos impuestos respecto a su exactitud, uso, implantación y fuentes de error ^{2/}.

En la actualidad, las Buenas Prácticas de Laboratorio, así como un extenso trabajo que ha puesto en evidencia fallas en el desarrollo analítico, imponen un creciente control de los parámetros a evaluar y mayor rigor en lo referente al procesamiento estadístico de los resultados. De ahí la importancia que reviste la validación de los métodos analíticos en la evaluación del control de calidad de un medicamento. La exigencia en el cumplimiento de la validación de los procesos y de los métodos analíticos es de aplicación general por todos los productores de medicamentos. Para las tabletas Clorhidrato de Tiamina se reporta un método fluorométrico en la Farmacopea de los Estados Unidos (USP 32) ^{3/} que se basa en la oxidación de la Tiamina a tiocromo con el ferricianuro de potasio, que tiene lugar en medio alcalino, obteniéndose el tiocromo que tiene una intensa fluorescencia azul y en Farmacopea Británica (BP 2009) ^{4/}, se propone uno por cromatografía líquida de alta resolución para el control de calidad.

El **objetivo** de este trabajo es validar el método utilizado en la determinación de Clorhidrato de Tiamina en tabletas de Vitamina B₁, 50 mg de producción nacional, según las exigencias establecidas para los métodos de la categoría I de la USP ^{3/}.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos utilizados en esta investigación fueron de calidad puro para análisis (PA). Todas las soluciones utilizadas fueron de clasificación R según USP 32 ^{3/}. La cristalería utilizada está certificada por el Comité Estatal de Normalización (CEN).

Muestras: Se preparó un placebo a nivel de laboratorio, siguiendo la formulación tecnológica establecida para las tabletas de Vitamina B₁, 50 mg ^{5/}.

Soluciones utilizadas en la determinación de la concentración del ingrediente farmacéutico activo en las tabletas de Vitamina B₁.

- Reactivo Oxidante: Se añadieron 2,0 mL de ferricianuro de potasio 1% m/v en un matraz de 50 mL. Se añadió hidróxido de sodio 3,5 mol/L y se enrasó a volumen. La solución se puede usar solamente hasta 4 horas después de preparada.
- Solución P (Concentración = 100 µg/mL): Se pesaron con exactitud 50 mg de S.R de Clorhidrato de Tiamina y se transfirieron a un matraz aforado de 100 mL, se añadió solución de ácido clorhídrico 0,2 mol/L y se agitó hasta disolución. Se enrasó a volumen con la misma solución y se mezcló. Se midieron

cuantitativamente 10 mL de la solución anterior y se transfirieron a un matraz de 50 mL. Se adicionó ácido clorhídrico 0,2 mol/L, se enrasó con la solución de HCl 0,2 mol/L y se mezcló.

- Solución madre de Clorhidrato de Tiamina: Se transfirieron a un matraz aforado de 100 mL, 50 mg de Clorhidrato de Tiamina materia prima y 170 mg de placebo exactamente pesados, se añadieron 70 mL de ácido clorhídrico 0,2 mol/L, se agitó por 10 minutos, se llevó a volumen con la misma solución y se mezcló. Se centrifugó un volumen aproximado de 60 mL durante 10 minutos a una velocidad de 2000 r.p.m. Se transfirió la solución sobrenadante a un recipiente adecuado.

A partir de la solución madre se prepararon soluciones de Clorhidrato de Tiamina (M), añadiendo volúmenes medidos cuantitativamente a matraces de 50 mL, los cuales fueron enrasados con ácido clorhídrico 0,2 mol/L. Posteriormente se realizó la mezcla. Las soluciones M resultantes corresponden a 5 niveles de concentración en el rango de 70 a 130 µg/ml equivalentes al 70 -130% del Ingrediente farmacéutico Activo (IFA).

- Solución Placebo de Clorhidrato de Tiamina (Solución Pb): Se pesaron con exactitud 170 mg de Placebo y se transfirieron a un matraz de 100 mL. Luego se añadieron 70 mL de ácido clorhídrico 0,2 mol/L; se agitó por 10 minutos y se enrasó a volumen con la misma solución. Una vez realizada la mezcla, se centrifugó un volumen aproximado de 35 mL durante 10 minutos a una velocidad de 2000 r.p.m y se transfirió la solución sobrenadante a un recipiente adecuado.

Método analítico para la valoración del Clorhidrato de Tiamina.

Procedimiento: Se midieron cuantitativamente 2 alícuotas de 2 mL de cada una de las siguientes soluciones P, M1, M2, M3, M4, M5, Pb y se transfirieron separadamente a 2 tubos Nessler con tapa de 50 mL. Los tubos se rotularon con los subíndices "O" y "B" equivalentes a "oxidado" y "sin oxidar," respectivamente.

A cada tubo con el rotulado "B" (P_B, M1_B, M2_B, M3_B, M4_B, M5_B y Pb_B) se le añadió 2,0 mL de hidróxido de sodio 3,5 mol/L y se mezcló. Pasado un minuto se adicionaron cuantitativamente 15 mL de alcohol isobutilico desecado. Se mezcló vigorosamente durante 90 segundos agitando los tubos manualmente. Posteriormente se adicionó cuantitativamente a cada tubo 5 mL de alcohol etílico absoluto. Se invirtieron los tubos 2 veces suavemente para separar las fases, para decantar o extraer aproximadamente 10 mL de la solución sobrenadante clara.

Para los rotulados "O" (P_O, M1_O, M2_O, M3_O, M4_O, M5_O y Pb_O), se repitió el mismo procedimiento anterior, pero sustituyendo los 2,0 mL de hidróxido de sodio 3,5 mol/L por 2,0 mL de reactivo oxidante.

Se ajustó el espectrofotómetro como se establece en la instructiva operacional del equipo (Espectrofotómetro UV-visible, SPECORD 50). Posteriormente se determinaron las absorbancias de las soluciones sin oxidar (P_B, M1_B, M2_B, M3_B, M4_B, M5_B, Pb_B) y las de las soluciones oxidadas (P_O, M1_O, M2_O, M3_O, M4_O, M5_O, Pb_O) a una longitud de onda de 369 nm, utilizando celdas 1 cm de paso de luz y como blanco alcohol isobutilico. El valor de absorbancia a utilizar fue la diferencia de (O - B).

Cálculos: Se calculó la absorbancia corregida promedio de la solución de referencia de la siguiente forma:

$$A_p^R = \frac{A_p \cdot P_t \cdot V}{P_R \cdot 100} \quad (1)$$

Donde:

A_p^R - Absorbancia corregida de cada solución de referencia.

A_p - Absorbancia del patrón.

P_t - Pesada teórica del patrón.

P_R - Pesada real del patrón.

V - Valoración del patrón.

100 - Factor matemático para el cálculo.

Se determinó el promedio de la absorbancia de las soluciones de referencia A_p^R , siempre que la diferencia entre estos no fuera mayor de 0,010.

Posteriormente se calculó la concentración real de las soluciones modelo (M) a cada concentración aplicando la siguiente expresión:

$$C_m^R = \frac{(A_{mO} - A_{mB}) * pmt}{(A_{pO} - A_{pB}) * pmr} * 200 \mu\text{g} / \text{ml} \quad (2)$$

Donde:

A_{mO} - Absorbancia de la solución muestra oxidada.

A_{mB} - Absorbancia del blanco de la muestra.

A_{pO} - Absorbancia de la solución de referencia oxidada.

A_{pB} - Absorbancia del blanco de la sustancia de referencia.

pmt - Concentración teórica de la muestra.

pmr - Concentración real de la muestra.

200 - Concentración teórica de la solución de Vitamina B1 al 100 % expresada en $\mu\text{g}/\text{ml}$.

C_m^R - Concentración real de las soluciones modelo.

Validación del método analítico desarrollado para la valoración de las tabletas.

El procesamiento estadístico de los resultados se realizó con ayuda del programa STATGRAPICS para Windows versión 5.1 del año 2001. El método para la valoración de las tabletas de Vitamina B₁ desarrollado en el laboratorio requirió validación exhaustiva considerando los parámetros de la Categoría I/3/:

- **Especificidad.**

Se determinó la especificidad con respecto a los excipientes. Se evaluaron por triplicado soluciones placebo cargadas con la materia prima de Clorhidrato de Tiamina correspondiente al 100% de concentración, utilizando la técnica propuesta. Se calculó el porcentaje de recuperación vs la materia prima certificada a través de la fórmula:

$$R = \frac{M}{P} * 100 \quad (3)$$

Donde: M: porcentaje de IFA recuperado en las muestras ensayadas.

P: porcentaje de IFA teórico de la materia prima de referencia.

Se utilizó el programa estadístico antes mencionado para realizar el cálculo de la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación. Se realizó la prueba de normalidad a través del test de Kolmogorov- Smirnov y una prueba de hipótesis de comparación de medias a través de la t de Student. Las desviaciones típicas se compararon a través de una prueba de contraste F.

Criterio: El método se consideró específico si la respuesta del placebo no difiere significativamente del blanco y si

los placebos cargados no difieren significativamente de la solución de referencia.

Linealidad del sistema. Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

Para evaluar el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer se construyó una curva de calibración de absorbancia vs concentración, utilizando las soluciones modelos correspondientes al 80, 90, 100, 110 y 120 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Estas diluciones correspondieron a las concentraciones de 80, 90, 100, 110 y 120 % del IFA en relación con el contenido nominal en las tabletas. Los resultados se procesaron por regresión lineal y se aplicaron los criterios de aceptación siguientes: $r \geq 0,99$; $r^2 \geq 0,98$; prueba de proporcionalidad del método analítico (se empleó la prueba estadística t de Student para n-2 grados de libertad siendo n el número total de pares de valores; donde t experimental < t teórica); prueba de la hipótesis nula de la pendiente $b = 0$ (se determinó a partir de una prueba ANOVA de la regresión, o sea, la probabilidad (p) asociada con el valor de la pendiente: si la $p < 0,05$ el valor de "b" difiere significativamente de cero). Además se calcularon los factores respuesta para cada punto y el CV que debe ser menor que 5%.

Linealidad del método:

Para la evaluación de éste parámetro se utilizaron las muestras obtenidas de los placebos cargados con IFA en las mismas concentraciones descritas para la evaluación de la linealidad del sistema; de manera que se construyó la curva de calibración de concentración experimental (en porcentaje) vs concentración teórica (en porcentaje) y se aplicó el mismo procesamiento estadístico y los mismos criterios de aceptación descritos para la linealidad del sistema.

Exactitud:

Para la evaluación de éste parámetro se utilizaron las soluciones placebos cargados con IFA equivalentes al 80, 100 y 120% de Clorhidrato de Tiamina, realizando diez réplicas para cada concentración. Se construyó la curva de recuperación que incluyó los valores obtenidos para 3 niveles de concentración: bajo (80 %), medio (100 %) y alto (120 %). Además se calculó el porcentaje de recobrado (R), el recobrado medio (\bar{R}) y del coeficiente de variación total (CV).

Criterios de aceptación: \bar{R} : 97 - 103% y $CV \leq 3,0\%$

Además, se realizó la prueba G de Cochran, para determinar si el factor concentración tiene alguna influencia en la variabilidad de la concentración en todos los niveles de concentración.

Si $G_{exp} < G_{tab}$ las varianzas de las tres concentraciones son equivalentes, o lo que es igual, el factor concentración no influye en la variabilidad de los resultados.

Por último se aplicó la prueba t de Student para demostrar que no existen diferencias significativas entre el valor medio de recobrado obtenido y el 100%.

- **Precisión.** Se evaluó en función de la repetibilidad y la precisión intermedia.

- **Repetibilidad:** Se analizaron 10 réplicas de los 3 niveles de concentración utilizados para evaluar la exactitud. Se calculó para cada punto el coeficiente de variación (CV). Estas determinaciones se realiza-

ron por el mismo analista en las mismas condiciones de trabajo. $CV \leq 2,0 \%$.

- **Precisión intermedia.** Se prepararon nuevas soluciones modelo con las mismas materias primas e iguales concentraciones. Participaron 2 analistas en 2 días diferentes. Los resultados se evaluaron estadísticamente mediante un análisis de varianza para la que se realizó la prueba de Tukey o de diferencias francamente significativas y se calculó el CV, el cual debe ser $\leq 2,0 \%$.
- Rango.
Se definió como el intervalo entre los niveles superiores e inferiores en que se cumplieron los requerimientos de precisión, exactitud y linealidad del método.

Evaluación de la linealidad del sistema para aplicación del método al ensayo de uniformidad de contenido.

Se utilizaron las soluciones modelos considerando el intervalo de concentraciones desde 70 - 130%. Se verificó el cumplimiento de la linealidad del sistema, teniendo en cuenta los mismos criterios de aceptación descritos con anterioridad.

Aplicación de los métodos analíticos al control de calidad de tabletas de Vitamina B₁ 50 mg.

Se evaluaron lotes producidos de tabletas de Vitamina B₁ 50 mg elaborados en la Empresa Laboratorio Farmacéutico Oriente, durante 12 meses. Se aplicaron los ensayos de valoración y uniformidad de contenido. Los criterios de aceptación fueron los establecidos en la Farmacopea USP 32 /3,6/

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En la Tabla 1 se resumen los valores promedios obtenidos en el ensayo de especificidad para el método espectrofotométrico. Como se puede observar ni el placebo ni el blanco dieron respuesta analítica cuantificable en el rango de interés analítico para el Clorhidrato de Tiamina. Al comparar los resultados del análisis del Clorhidrato de Tiamina al 100% de concentración, con el placebo cargado con el analito en esta misma concentración, los valores fueron concordantes. Al comparar las medias se obtuvo que el p-valor calculado es mayor que 0,05 lo cual indica que no hay diferencias entre las medias obtenidas para un nivel de confianza del 95,0%. Al comparar el radio de las desviaciones típicas de las poblaciones de las que proceden las dos muestras, el p-valor calculado no fue inferior a 0,05 por lo que no hay diferencias significativas entre las desviaciones típicas de las muestras para un nivel de confianza del 95,0%. Los placebos cargados no difieren significativamente de la solución de referencia por lo que el método se consideró suficientemente específico para control de calidad.

Tabla 1: Resultados del estudio de la especificidad.

Muestra a evaluar	Concentración Media (%)	Recobrado medio (%)
Clorhidrato de Tiamina MP	100,02	100,02
Clorhidrato de Tiamina MP + Placebo	100,04	100,04
Placebo	0,0020	0,00
Blanco de reactivo	0,0005	0,00
Prueba t	t = -0,239	p-valor = 0,817
Prueba F	F = 0,9444	p-valor = 0,957

MP: materia prima

La Fig. 1 muestra las curvas de calibración correspondientes a la determinación de la linealidad del sistema (Fig.1A) y del método (Fig. 1B). En la Tabla 2 se resumen los resultados del procesamiento estadístico aplicado, lo cual refleja el cumplimiento de todos los criterios establecidos, demostrando la proporcionalidad existente entre concentración de analito y la respuesta medida en cada caso. Tal es el caso de los valores de r y r² muy próximos a la unidad; los coeficientes de variación de los factores respuesta menores de 5 % y los intervalos que incluyeron el cero, cumpliendo con la condición de proporcionalidad.

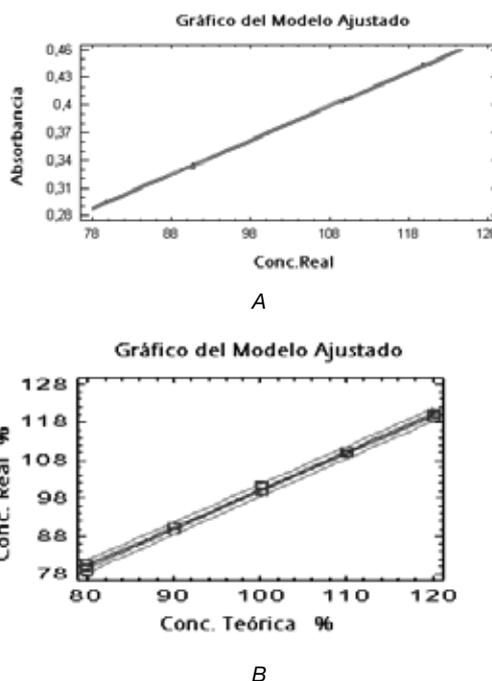


Fig 1: Curvas de calibración para la linealidad del sistema (A) y del método (B).

Tabla 2: Resumen estadístico de los resultados obtenidos en el ensayo de linealidad del sistema y del método.

Parámetro	Linealidad del sistema	Linealidad del método
Ecuación de la recta	Absorbancia = 0,001275 + 0,003702*Conc	Conc real = 0,680124 + 0,993913*Conc teórica
Coefficiente de correlación lineal (r)	0,9999	0,9988
Coefficiente de determinación (r ²)	0,9998	0,9976
Error absoluto de la media	0,0004	0,5288
Estadístico Durbin-Watson	2,0889 (P=0,3256)	2,5020 (P=0,0641)
Significación del intercepto para $\alpha = 0,05$	P valor Experimental=0,2653 $t_{exp} = -0,342 < t_{tab} = 2,07$	P valor experimental=0,5468 $t_{exp} = 0,61 < t_{tab} = 2,07$
Intervalo de confianza del intercepto	(-0,001; 0,004)	(-1,690; 2,980)
Coefficiente de variación de los factores respuesta (CV _f)	2,200 %	0,670 %

*Conc: concentración

*exp: experimental

*tab: tabulada

Igualmente para la exactitud los resultados fueron satisfactorios, ya que se observa que todos los por cientos de

Tabla 3: Resultados del ensayo de exactitud para las concentraciones estudiadas.

Concentración 80%				Concentración 100%				Concentración 120%			
Conc (%)	R (%)	Conc (%)	R (%)	Conc (%)	R (%)	Conc (%)	R (%)	Conc (%)	R (%)	Conc (%)	R (%)
80,2	100,2	80,8	101,0	100,1	101,1	100,0	100,0	119,0	100,0	119,2	99,33
79,9	99,88	79,4	99,25	99,7	99,7	101,6	101,6	120,1	100,2	119,0	100,0
80,2	100,2	80,2	100,2	99,7	99,7	99,7	99,7	120,3	100,5	120,1	100,2
78,6	98,25	80,2	100,2	101,6	101,6	101,1	101,1	120,6	99,33	120,3	100,5
80,8	101,0	79,9	99,88	100,0	100,0	99,7	99,7	100,0	100,0	100,0	100,0
R medio = 100,02%				R medio = 100,3%				R medio = 99,69%			
C.V = 0,81%				C.V = 0,79%				C.V = 0,52%			
t = 0,10 Valor-P = 0,92				t = 1,61 Valor-P = 0,14				t = 0,25 Valor-P = 0,82			
IC = 99,45-100,60				IC = 99,83-101,01				IC = 99,65-100,43			
%R medio global = 100,03% Criterio = 97-103%											
Intervalo de Confianza = 99,74 -100,32%											
CV global = 0,70% Criterio ≤ 3,0%											
Resultados del ANOVA: Razón F = 0,89 ; Valor-P = 0,42 (entre e inter grupos)											
Contraste %rec 100 - % rec 120						Diferencia=0,38;			Limite=0,72		
Contraste %rec 100 - % rec 80						Diferencia=0,39;			Limite=0,72		
Contraste %rec 100 - % rec 80						Diferencia=0,38;			Limite=0,72		
G de Cochran						Prueba =0,445			Valor-P =0,632		
t de Students: H ₀ : media= 100 t exp = 0,242 H alternativa: media <> 100 P-Valor = 0,81 > 0,05 No se puede rechazar la hipótesis nula (H ₀)											

*Conc: concentración

*Abs: absorbancia

*R: Recobrado

*CV: Coeficiente de variación

*IC: Intervalo de confianza

Tabla 4: Resultados de la precisión del método.

Ensayo	Parámetro/ Prueba	80%	100%	120%
Repetibilidad	CV (%)	1,31	0,62	0,54
Precisión intermedia	ANOVA (Varianza)	Cociente F= 0,85 P-valor=0,50	Cociente F= 0,19 P-valor= 0,90	Cociente F= 2,64 P-valor= 0,12
	Contraste	G de Cochran= 0,50 p-valor =0,49	G de Cochran= 0,41 p-valor = 0,83	G de Cochran = 0,48 p-valor= 0,55

recobrados y los CV cumplieron con los criterios de aceptación establecidos (Tabla 3). Se comprobó que los datos de % de recuperación responden a una distribución normal con un nivel de confianza mayor o igual al 95%, calculada por el estadígrafo de Kolmogorov- Smirnov donde el p-valor más pequeño fue mayor de 0,10. Se aplicó el Test de Cochran para determinar si el factor concentración influyó en los resultados y se obtuvo un valor de G de 0,445 y el p-valor de 0,632 lo que demuestra que las varianzas de las tres concentraciones fueron equivalentes, o sea, que el factor concentración no influyó en la variabilidad de los resultados. Al realizar la prueba de significación de Student para los resultados obtenidos, t experimental fue de 0,242 y el p-valor de 0,811 por lo que no existieron diferencias significativas entre la recuperación media y el 100%, confirmando la buena exactitud del método.

El análisis de la repetibilidad se realizó siguiendo fielmente las condiciones exigidas en el desarrollo de la técnica analítica. En la Tabla 4 se resumen los resultados del análisis estadístico realizado, los cuales muestran que el coeficiente de variación fue menor de 2% en cada nivel de concentración estudiado para la repetibilidad.

El procedimiento empleado demostró que las varianzas fueron homogéneas y se puede afirmar que no hay diferencias significativas entre las muestras evaluadas para cada nivel de concentración. Con la prueba de Cochran se comprobó que no hay diferencias significativas entre las desviaciones típicas dentro de cada una de las concentraciones estudiadas ya que el menor de los p-valores fue superior a 0,05.

Para la linealidad del sistema, las desviaciones estándares relativas fueron menores del 2% para cada una de las concentraciones evaluadas (70, 90, 100, 110 y 130%). Además se construyó la curva de calibración correspondiente y los resultados de los 50 puntos experimentales (5 concentraciones con 10 réplicas cada uno) fueron procesados estadísticamente por regresión lineal. El cumplimiento satisfactorio de todos los criterios avaló la linealidad del método en el rango deseado para su aplicación en el ensayo de uniformidad de contenido. Se obtuvo la siguiente ecuación de la recta:

$Y = 0,9917x + 0,7090$, siendo $r = 0,9975$ y $r^2 = 0,9949$, el intercepto no difiere significativamente de cero ya que t experimental = 0,6895 fue inferior a la tabulada (2,0107) para 48 grados de libertad. La pendiente es próxima a la

unidad, avalado por un valor de $p = 0,0000 < 0,05$ y el $CV_f = 0,60$ no superó el 5% establecido como límite.

En la Fig. 2 se presenta el comportamiento del parámetro concentración de analito, obtenido por el método desarrollado y validado para el control de calidad de las tabletas de Clorhidrato de Tiamina. Todos los lotes del producto terminado evaluados respondieron satisfactoriamente a las especificaciones de calidad establecidas / 6/.

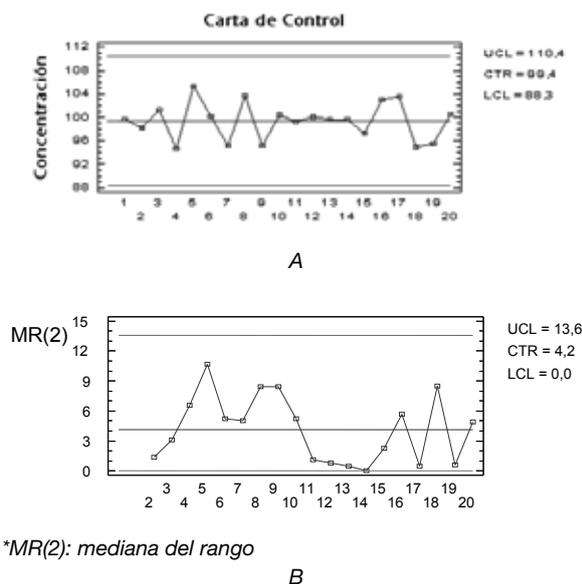


Fig 2: Gráfico de control de datos individuales para la concentración de Clorhidrato de Tiamina en las tabletas obtenida al aplicar el método desarrollado y validado para control de calidad a 20 lotes industriales. Gráfico de media (A) y gráfico de mediana del rango (B)

Además de encontrar todos los puntos dentro de los límites de control, tanto para la tendencia central (concentración) como para el gráfico de dispersión (Mediana del rango = MR(2)), no se detectan signos de falta de aleatoriedad. Estos resultados corroboran la consistencia del proceso estudiado.

La Tiamina presenta una marcada absorción en la región ultravioleta del espectro, que depende del pH de la solución. Ésta propiedad puede aplicarse al análisis cuantitativo de Tiamina en soluciones puras /7/ ya que éste método de análisis no es selectivo, porque existen muchos compuestos que absorben en la misma región del ultravioleta. Como las tabletas de vitamina B₁ tienen en su composición un solo ingrediente farmacéutico activo (IFA). La medida de la absorción del tiocromo se puede realizar tanto en solución acuosa alcalina, como en extracto isobutánico de la misma /8- 10/.

El método espectrofotométrico seleccionado aunque es mucho menos sensible que el fluorométrico reportado como método oficial /3,4/ tiene como ventaja que es una técnica diferencial, lo que le aporta una cierta especificidad frente a los excipientes y productos de degradación, fundamentalmente debido al producto formado por oxidación (tiocromo). Éste complejo formado absorbe en la región UV, lo que permite que se pueda determinar el contenido del principio activo con facilidad en las tabletas de Vitamina B₁ 50 mg.

A partir del análisis estadístico del ensayo de especificidad se confirmó que los excipientes no interfirieron en la

determinación del analito, lo cual concuerda con otros estudios realizados donde se plantean que la mayoría de los excipientes que se utilizan en producción de tabletas, no interfieren en la determinación de Tiamina por el método del tiocromo /10/.

El conjunto de resultados alcanzados para los ensayos de linealidad demuestran que los puntos experimentales se encontraban cercanos a la ecuación calculada al considerar el modelo de regresión lineal como el mejor ajuste a estos puntos. Este mismo comportamiento obtenido para la curva de recuperación del ensayo de exactitud avala la ausencia de errores sistemáticos.

El análisis de la precisión permite afirmar que los errores aleatorios no tienen un impacto directo en los resultados experimentales derivados de la aplicación del método desarrollado.

Las tabletas de Vitamina B₁ que se producen en el Laboratorio Farmacéutico Oriente tienen como masa promedio 220 mg y 50 mg de dosis por lo que se aplica para el ensayo de uniformidad de contenido el mismo método espectrofotométrico que se utiliza en el ensayo de valoración /11/.

La ausencia de síntomas de falta de aleatoriedad debidos a la incidencia de causas asignables, demuestra que el parámetro analizado muestra un patrón bajo control estadístico, debido solo a la variabilidad natural inherente al proceso.

CONCLUSIONES

El método espectrofotométrico desarrollado para la valoración de las tabletas de Vitamina B₁ 50 mg, resultó válido, ya que los parámetros de linealidad, precisión, exactitud y especificidad cumplieron los criterios de aceptación propuestos en la literatura especializada para éstos fines.

BIBLIOGRAFÍA

1. OMS. Guía de la Organización Mundial de la Salud sobre los requisitos de las prácticas adecuadas de fabricación (PAF). Segunda parte. Validación. Ginebra. Suiza. 1998.
2. Guía para la validación de métodos de ensayos químicos para alimentos. NC- TS- 368: 2004. 1^{ra} Edición. Abril. 2004.
3. United States Pharmacopoeia. United States Pharmacopoeia Convention Edition 32. USA. 2009. USP32-NF27. p 3719.
4. British Pharmacopoeia (BP). Her Majesty Stationary Office. London; UK 2009. p10149 (Mark electronic).
5. Expediente Maestro de fabricación de tabletas de Vitamina B₁. EM 01. 009. Edición 01. Laboratorio Farmacéutico Oriente. 2010.
6. Especificaciones de Calidad, Tablet de Vitamina B₁ 50 mg. Esp. 11 .003T. Edición. 01. Laboratorio. Oriente. Junio, 2011.
7. Doherty, J.J.; Cane, N. F. "Thiamine Hydrochloride Injection". Workes Pharmacy Pharmacol. 1955,7, p1053.
8. Departamento de la Agricultura. Análisis de Vitamina en Alimentos - FAO [citado el 20 de octubre del 2010]. Disponible en: <http://www.fao.org>

-
9. Jansen B. "Determinación de Tiamina". Anal. Chim.1980, 52, p 2177-2184.
 10. Connors K. A.; Godon L. A. Chemical Stability of Pharmaceuticals. Text Book for pharmacists. New York: A Wiley -Intersciencie. Publication 1979, 318 p.
 11. Uniformidad de contenido de Clorhidrato de Tiamina para Tabletas de Vitamina B₁. INS 03.97T. Edición. 01. Laboratorio. Oriente. Julio, 2011.

Presión de cubrimiento de N₂ y CO₂ sobre carbones activados. Comparación con propiedades energéticas de la superficie de los sólidos

L. Giraldo¹, J. C. Moreno-Piraján^{2*}

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

Pressió de cobriment de N₂ i CO₂ sobre carbons activats . Comparació amb propietats energètiques de la superfície dels sòlids

Spreading pressure N₂ and CO₂ on activated carbons. Comparison with energy properties of surface solids

Recibido: 21 de marzo de 2013; revisado: 27 de enero de 2014; aceptado: 28 de enero de 2014

RESUMEN

Se determina la presión de cubrimiento, π , para tres carbones activados obtenidos a partir de cuesco de palma africana por activación física con CO₂ a 900 °C para tiempos de activación entre 4 y 10 horas, a partir de isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C. Los carbones activados son sólidos microporosos con valores de área superficial entre 795 y 1280 m²g⁻¹ y de volúmenes de microporo entre 0,36 y 0,48 cm³g⁻¹.

Los resultados obtenidos para la presión de cubrimiento de los adsorbatos sobre los carbones activados se encuentran entre 60 y 139 mN m⁻¹ para el N₂ y entre 77 y 113 mN m⁻¹ para el CO₂.

Se determina la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno, con resultados entre 96 y 130 Jg⁻¹, con el propósito de establecer su relación con la presión de cubrimiento. El carbón activado con los valores más altos de área superficial y de entalpía de inmersión presenta el menor valor para la presión de cubrimiento tanto de nitrógeno como de dióxido de carbono.

Palabras clave: carbones activados, isothermas de N₂ y de CO₂, presión de cubrimiento, entalpía de inmersión, energía característica de adsorción.

SUMMARY

The spreading pressure, π , for three activated carbons obtained from African palm stone by physical activation with CO₂ at 900 °C for activation times between 4 and 10 hours is determined, from N₂ at -196 °C and CO₂ at 0 °C adsorption isotherms. The activated carbons are microporous solids with surface area values between 795 and 1280 m²g⁻¹ and micropore volume between 0.36 and 0.48 cm³g⁻¹.

The results obtained for the adsorbates spreading pressure on the activated carbons are between 60 and 139 mN m⁻¹ for N₂ and between 77 and 113 mN m⁻¹ for CO₂.

The immersion enthalpy of the activated carbons in benzene is determined, with results between 96 and 130 Jg⁻¹, in order to establish its relationship with the spreading pressure. Activated carbon with higher values of surface area and immersion enthalpy has the lowest spreading pressure value both nitrogen and carbon dioxide.

Key words: activated carbons, N₂ and CO₂ isotherm, spreading pressure, immersion enthalpy, adsorption characteristic energy.

RESUM

Es determina la pressió de cobriment, π , per a tres carbons activats obtinguts a partir de pinyol de palma africana per activació física amb CO₂ a 900 °C per a temps d'activació entre 4 i 10 hores, a partir d'isotermes d'adsorció de N₂ a -196 °C i CO₂ a 0 °C. Els carbons activats són sòlids microporosos amb valors d'àrea superficial entre 795 i 1280 m²g⁻¹ i de volums de microporus entre 0,36 i 0,48 cm³g⁻¹.

Els resultats obtinguts per la pressió de cobriment dels adsorbats sobre els carbons activats es troben entre 60 i 139 mN m⁻¹ per al N₂ i entre 77 i 113 mN m⁻¹ per al CO₂. Es determina l'entalpia d'immersió dels carbons activats en benzè, amb resultats entre 96 i 130 Jg⁻¹, amb el propòsit d'establir la seva relació amb la pressió de cobriment. El carbó activat amb els valors més alts d'àrea superficial i d'entalpia d'immersió presenta el menor valor per a la pressió de cobriment tant de nitrogen com de diòxid de carboni.

Mots clau: carbons activats, isotermes de N₂ i de CO₂, pressió de cobriment, entalpia d'immersió, energia característica d'adsorció.

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

INTRODUCTION

Los adsorbatos que más se utilizan en la caracterización de sólidos porosos son el N_2 y CO_2 que al ser adsorbidos en la superficie del sólido generan una cantidad de energía que se puede evaluar por diferentes modelos a partir de la determinación de isothermas o medir directamente por medio de técnicas calorimétricas ⁽¹⁾. En el proceso de adsorción sobre un sólido la cantidad adsorbida es una propiedad extensiva, que se puede expresar en relación al área superficial y se obtiene la concentración superficial de exceso, Γ :

$$\Gamma = \frac{n}{A} \quad (1)$$

donde n corresponde a las moles adsorbidas y A al área superficial del sólido ⁽¹⁾.

A partir de la isoterma que proporciona los valores de concentración superficial, Γ , y las presiones de equilibrio se puede obtener la presión de cubrimiento, π , que se define como:

$$\pi = \gamma^s - \gamma \quad (2)$$

Donde γ^s y γ corresponden a la tensión superficial del sólido limpio y del sólido con la sustancia adsorbida respectivamente; la presión de cubrimiento, π , es una variable intensiva que caracteriza la fase adsorbida a una concentración superficial de exceso dada ^(2,3).

Como se presenta un equilibrio entre la fase adsorbida y la fase gas, el potencial químico de las dos fases, μ_a y μ_g fase adsorbida y fase gas respectivamente, se iguala y así el cambio en el potencial químico de la fase adsorbida se expresa en función de la presión de cubrimiento ⁽⁴⁾ de la siguiente forma:

$$d\mu^a = -\frac{S^a}{n^a} dT + \frac{A}{n^a} d\pi \quad (3)$$

Para la fase gas, el potencial químico tiene una forma similar en función de la presión:

$$d\mu^g = -\frac{S^g}{n^g} dT + \frac{V^g}{n^g} dP \quad (4)$$

Combinando las ecuaciones ⁽³⁾ y ⁽⁴⁾, se obtiene una relación entre la presión de recubrimiento y la presión en la fase gas ⁽⁵⁾

$$\frac{1}{\Gamma} d\pi = V_m^g dP \quad (5)$$

Donde $1/\Gamma$ es el recíproco de la concentración superficial de exceso y V_m^g es el volumen molar del gas. Si se presenta comportamiento ideal en la fase gaseosa, se puede integrar la expresión anterior y calcular la presión de cubrimiento, π ^(6,7).

$$\pi = RT \int_0^P \frac{\Gamma}{P} dP \quad (6)$$

La presión de cubrimiento se relaciona con la tensión superficial del sólido que en semejanza con lo que sucede en los líquidos tiende a minimizar el área superficial, así la tensión superficial se puede aplicar a la superficie de los sólidos y disminuye con la fisiorción.

Los procesos de mojado y cubrimiento se presentan con frecuencia en el estudio de superficies que generan trabajos que se realizan para varios sistemas en diferentes fases y se hace uso de técnicas de simulación para su entendimiento ⁽⁸⁻¹¹⁾. La interacción del adsorbato con la

superficie del sólido es importante en varios tipos de procesos entre los que se pueden mencionar la cromatografía ⁽¹²⁾, el cubrimiento de líquidos en sólidos ⁽¹³⁾, reducir la evaporación de agua ⁽¹⁴⁾ entre otros.

Las entalpías de inmersión de un sólido en diferentes líquidos normalmente son diferentes; ya que ésta no sólo está relacionada con el área superficial aprovechable por el líquido, sino por las interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido de inmersión ⁽¹⁵⁾.

La presión de cubrimiento se puede relacionar con las entalpías de inmersión ya que las dos propiedades representan interacciones del adsorbato con la superficie del sólido poroso, dichas propiedades se determinan por técnicas experimentales diferentes, que establecen cambios en la energía del sistema sólido-gas y sólido-líquido respectivamente. Así como la entalpía de inmersión es función del área superficial del sólido ^(16,17), la presión de cubrimiento, que se produce en la superficie del sólido debido a la adsorción del adsorbato, tiene relación con la interacción energética del sólido con la fase que lo rodea.

En este trabajo se determinan isothermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ y CO_2 a $0^\circ C$ para tres muestras de carbón activado obtenidas a partir de cuesco de palma africana por activación con CO_2 a diferentes tiempos; se obtiene a partir de los datos de adsorción la presión de cubrimiento para cada gas en los diferentes sólidos. Se determina la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno.

La presión de cubrimiento, para cada gas, se relaciona con los valores de área superficial y de entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno. El propósito de determinar la presión de cubrimiento para tres carbones activados con diferente porosidad es observar la variación de la interacción entre el adsorbato y la superficie del sólido en términos de fuerzas moleculares ejercidas sobre tales superficies y compararlas con efectos térmicos obtenidos al contacto de los sólidos con una fase líquida

MATERIALES Y METODOS

Preparación de los carbones activados

El cuesco de palma africana se somete a un proceso de molienda y tamizado para obtener partículas con un tamaño entre 4 y 5 mm de diámetro, que se carbonizó en un horno horizontal, Carbolite, utilizando una celda de cuarzo con una capacidad aproximada de 150 gramos del precursor; la carbonización se realizó a $450^\circ C$, con un flujo de nitrógeno de 150 mL min^{-1} y una velocidad de calentamiento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$, durante 1 hora.

El carbonizado se somete a activación con CO_2 a una temperatura de $900^\circ C$ ⁽¹⁸⁾, durante 4, 7 y 10 horas con el fin de obtener carbones activados con diferentes propiedades porosas; la velocidad de flujo del agente activante es de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. La denominación de los carbones activados obtenidos es: CAP, carbón activado de palma, seguido por el tiempo de activación.

Determinación de las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2

Las isothermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ y CO_2 a $0^\circ C$ de los carbones activados se determinan en un equipo semiautomático Autosorb 3B; después de desgasificar las muestras a $150^\circ C$ durante 3 horas. Las áreas superficia-

les aparentes se calculan a partir del modelo BET y el volumen de microporo por el modelo DR, tomando los datos de adsorción de la isoterma de N₂

Determinación de la entalpía de inmersión.

Para determinar las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno se usa un microcalorímetro de conducción de calor con una celda calorimétrica en acero inoxidable⁽¹⁹⁾. Se colocan en la celda alrededor de 10 mL de benceno, que se ha mantenido en un termostato a 25 °C; se pesa una muestra, de cada carbón activado, del orden de 50 a 100 mg y se coloca dentro de la celda calorimétrica en una ampolleta de vidrio, se ensambla el microcalorímetro. Cuando el equipo alcanza una temperatura de 25 °C, se inicia el registro de potencial de salida por un periodo de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 20 segundos, se procede a realizar el rompimiento de la ampolleta de vidrio, se registra el efecto térmico generado y se continúa con las lecturas de potencial por aproximadamente 15 minutos más, finalmente se calibra eléctricamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los valores del área superficial, determinada por el modelo de BET, el volumen de microporo y la energía característica de adsorción determinados por el modelo de Dubinin-Radushkevich, para los carbones activados.

Tabla 1. Características físicas de los carbones activados

Carbón activado	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de Microporos (cm ³ g ⁻¹)	Energía Característica (kJ mol ⁻¹)
CAP4	795	0,36	17,5
CAP7	1050	0,43	16,2
CAP10	1280	0,48	11,7

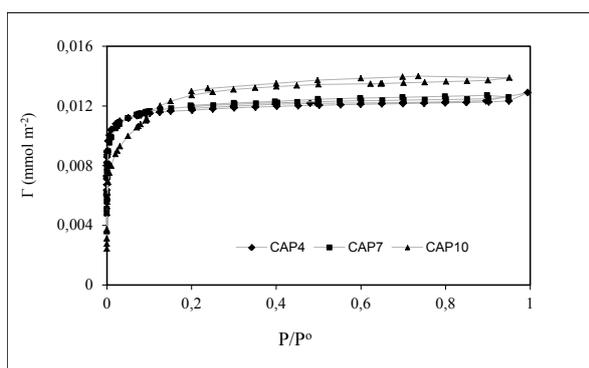


Figura 1. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C sobre los carbones activados

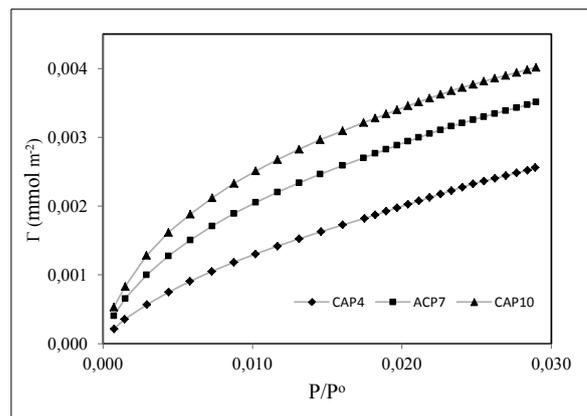


Figura 2. Isoterma de adsorción de CO₂ a 0 °C sobre los carbones activados

Al presentar los resultados de adsorción por medio de la concentración superficial de exceso, se observa que para la adsorción de N₂ se presenta una coincidencia para los carbones activados ACP4 Y ACP7, ya que las moles adsorbidas de nitrógeno en relación al área superficial son similares en tanto que para el carbón activado a mayor tiempo cambia el valor del volumen de microporo y hace que la representación sea diferente, indicando la influencia de una mayor microporosidad en la adsorción^(21, 22)

En la Figura 2 se muestran las isotermas de adsorción de CO₂, que se obtienen para presiones relativas menores, con respecto al N₂, en las que se determinan los volúmenes de microporos estrechos, se observa que las cantidades superficiales de exceso también son menores y se muestra la separación entre las curvas de los carbones activados que se estudian marcando su diferencia, lo que no se observa para las isotermas de nitrógeno⁽²³⁾. La muestra ACP10 presenta un codo más amplio en la isoterma que indica una mayor distribución de poro. A partir de los puntos experimentales de la isoterma se puede encontrar la relación entre Γ/P en función de la presión que se presenta en las Figuras 3 y 4 para la adsorción de N₂ y CO₂ respectivamente.

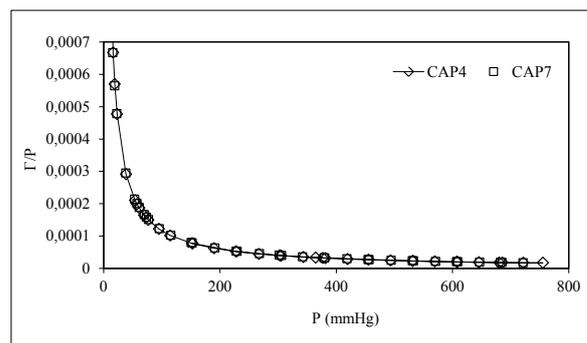


Figura 3. Relación Γ/P en función de la presión para la adsorción de N₂

Las curvas que se obtienen cuando se realiza la relación de Γ/P en función de la presión para los tres carbones activados tienen la misma tendencia, los valores de la relación concentración superficial sobre presión tiende a cero para las presiones mayores, tal como se observa en la Figura 3, para los puntos provenientes de los datos experimentales, este comportamiento es comparable con

el que presenta Domingo-García ⁽²⁴⁾ para la adsorción de n-alkanos sobre grafito y negro de carbón.

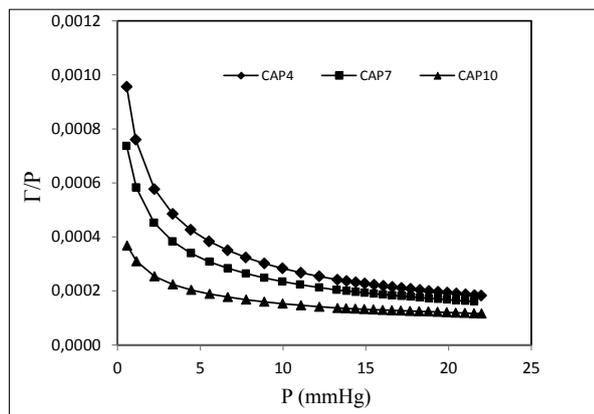


Figura 4. Relación Γ/P en función de la presión para la adsorción de CO_2

De nuevo se observa que las curvas de Γ/P en función de la presión para la adsorción de CO_2 , marcan diferencias para los tres carbones activados, aunque la forma es similar a la que se obtiene para la adsorción del nitrógeno, para el carbón activado CAP10 se presenta la curva con los menores valores de la relación Γ/P a medida que aumenta la presión.

De la integración de las curvas anteriores se calculan los valores de la presión de cubrimiento, π , a diferentes valores de presión. En las Figuras 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos para los valores de la presión de cubrimiento a diferentes presiones y se muestra que la presión de cubrimiento es diferente para cada uno de los adsorbatos.

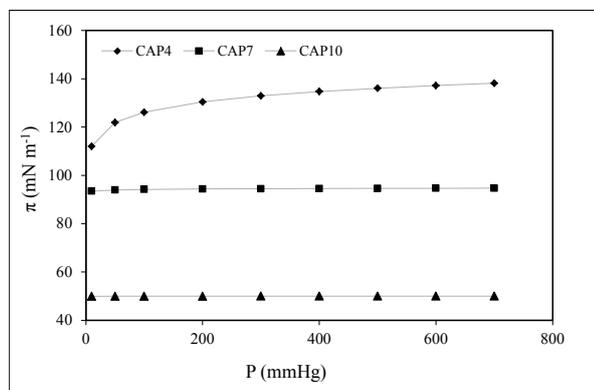


Figura 5. Presión de cubrimiento, π , en función de la presión para la adsorción de N_2

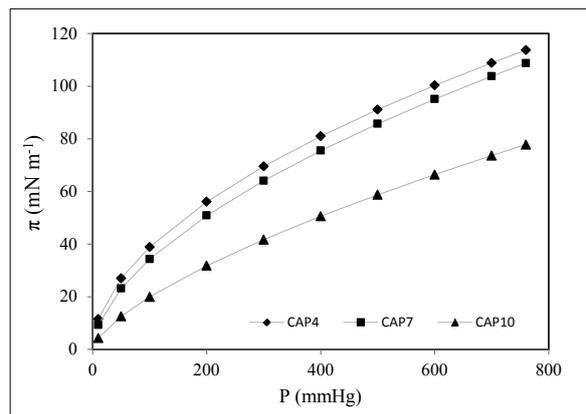


Figura 6. Presión de cubrimiento, π , en función de la presión para la adsorción de CO_2

En la Figura 5 se presentan las curvas de la presión de cubrimiento, π , en función de la presión para los carbones activados cuando se adsorbe N_2 , se observa que a medida que aumenta la presión los valores de π aumentan siguiendo una tendencia logarítmica, con valores para la presión de 1 atmósfera entre 60,3 y 138,6 mN m^{-1} . La Figura 6 muestra los resultados de la presión de cubrimiento cuando se adsorbe CO_2 sobre los carbones activados, las curvas presentan valores de π más cercanos cuya diferencia se aprecia con la escala de la gráfica que se ha escogido; los valores más bajos de la presión de cubrimiento se observan para el carbón activado CAP10, que es el que presenta un valor de área superficial mayor, los valores de π para la adsorción de CO_2 sobre los carbones se encuentran, para la presión de 1 atmósfera, entre 77,8 y 113,7 mN m^{-1} .

Conociendo las entalpías de inmersión se pueden evaluar características texturales y algunos parámetros asociados a la química superficial del sólido. En la evaluación de la estructura porosa se emplean líquidos de naturaleza no polar, como el benceno. Para los carbones activados se determina la entalpía de inmersión en benceno que manifiesta la interacción superficial de carácter no específico y que para carbones activados microporosos es directamente proporcional al área superficial del sólido carbonoso. Los valores para las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno están entre 96 y 130 Jg^{-1} . En la Figura 7 se presentan los termogramas obtenidos en la inmersión de los carbones activados en benceno.

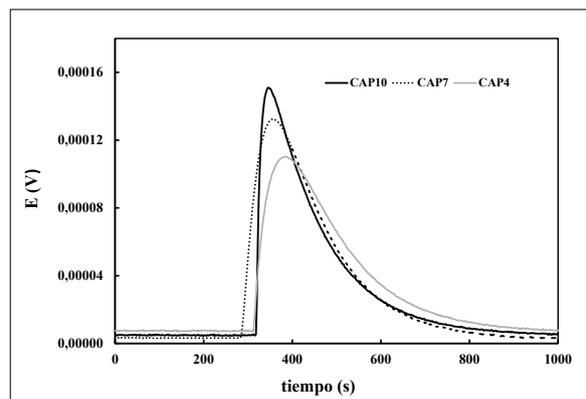


Figura 7. Termogramas de la inmersión de los carbones activados en benceno

La presión de cubrimiento, π , se determina en fase gas teniendo como molécula que interactúa con el sólido el nitrógeno o el dióxido de carbono y la entalpía de inmersión en benceno corresponde a una interacción con el sólido en fase líquida. Tanto la presión de cubrimiento como la entalpía de inmersión caracterizan el sólido en condiciones específicas de temperatura, presión y la molécula de interacción y son indicativo de la interacción energética que tiene lugar en el proceso de adsorción y los factores que la favorecen. En las Figuras 8 y 9 se relacionan los valores de la presión de cubrimiento para los dos gases con el área superficial y con las entalpías de inmersión en benceno.

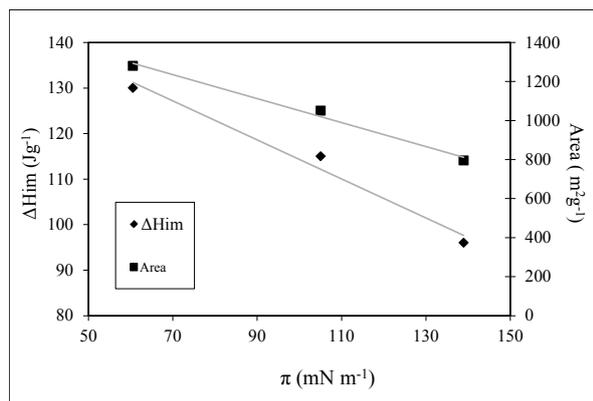


Figura 8. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno, el área superficial y la presión de cubrimiento para el N_2

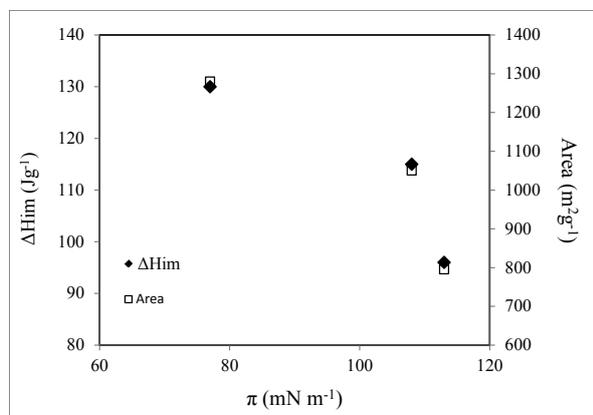


Figura 9. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno, el área superficial y la presión de cubrimiento para el CO_2

Se observa que para el carbón activado con los valores más altos de área superficial y de entalpía de inmersión se presenta el menor valor para la presión de cubrimiento; las dos relaciones siguen tendencias lineales similares para el caso de la adsorción de N_2 , en tanto que para la adsorción del CO_2 sigue un comportamiento polinomial. Como la presión de cubrimiento, π , es la diferencia entre la tensión superficial del sólido limpio y cuando está adsorbido, una mayor adsorción corresponderá a un valor menor de π y por tanto la entalpía de inmersión en benceno que refleja la interacción energética con la superficie del sólido será mayor cuando la presión de cubrimiento sea menor. Resultados similares en cuanto a la tendencia entre área superficial y presión de cubrimiento son obtenidos por

Kimura ⁽²⁵⁾ que estudia la energía libre superficial de sílice modificada por cromatografía de gas inversa.

La comparación entre la entalpía de inmersión del sólido en el solvente apolar y la presión de cubrimiento resulta interesante porque indica como la presencia del adsorbato en la superficie del sólido genera un efecto energético y hace que la tensión superficial del sólido sea menor.

CONCLUSIONES

Para los carbones activados obtenidos por activación física con valores de área superficial entre 795 y 1280 m²g⁻¹ y volumen de microporo con valores entre 0,36 y 0,48 cm³g⁻¹ respectivamente; se estudia la adsorción de N_2 y CO_2 .

A partir de las isotermas de adsorción expresadas como concentración superficial de exceso, Γ , en función de la presión relativa se obtienen los valores de la presión de cubrimiento para los carbones activados con valores que se encuentran entre 60,3 y 138,6 mN m⁻¹ para la adsorción de N_2 y entre 77,8 y 113,7 mN m⁻¹ para la adsorción de CO_2 .

Se determinan las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno con valores entre 96 y 130 Jg⁻¹.

Las relaciones entre el área superficial y la entalpía de inmersión con respecto a la presión de cubrimiento muestran una tendencia lineal inversamente proporcional que indica que la adsorción de los adsorbatos sobre los carbones activados genera energía al ocupar la superficie que disminuye la tensión en la superficie del sólido.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio Marco entre la Universidad de Los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al acta de acuerdo establecido los departamentos de Química de ambas Universidades. Un agradecimiento especial a la Facultad de Ciencias y a la Vice-rectoría de Investigaciones de la Universidad de los Andes (Bogotá, Colombia) por el apoyo financiero para el desarrollo de esta investigación y al proyecto de la Dirección de Investigación de la DIB 16021 de la Universidad Nacional de Colombia (Sede Bogotá).

BIBLIOTECA

1. Levine, I. Físicoquímica. 5 ed. McGraw-Hill, Madrid. 2004
2. Roque-Malherbe, R. Adsorción física de gases. Enpes, La Habana. 1987
3. Adamson, A.W.; Gast, A.P. Physical Chemistry of surface. 6 ed. John Wiley & sons, New Cork.1997
4. Shaw, D. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterwoeth, London. 1970.
5. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. Academic Press., San Diego. 1999
6. Busscher, H.J.; Kip, G.A.M.; Van Silfhout, A.; Arends, J. Spreading Pressures of Water and n-Propanol on Polymer Surfaces. *J. Colloid and Interf. Sci.*, **114**, 308-313 (1986)

-
7. Rezaei-Gomari, K.A.; Denoyel, R.; Hamouda, A.A. Wettability of calcite and mica modified by different long-chain fatty acids (C18 acids). *J. Colloid and Interface Science*, **297**, 470-479 (2006)
 8. S. Nag, T. Dutta, S. Tarafdar. Spreading of fluids on solids under pressure: Slip and stick effects. *J. Colloid and Interface Science*, **356**, 293-297 (2011)
 9. (9) Pham, D.T.; Hirasaki, G. J. Wettability/spreading of alkanes at the water-gas interface at elevated temperatures and pressures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. **20**, 239-246 (1998)
 10. (10) Wasan, D.; Nikolov, A.; Kondiparty, K. The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **16**, 344-349 (2011)
 - 11.
 12. Tondeur, D.; Yu, F.; Bonnot, K.; Luo, L. *J. Colloid and Interface Science*, **293**, 342-352 (2006)
 13. Yamamoto, S.; Okada, T.; Abe, M.; Yoshimoto, N. Peak spreading in linear gradient elution chromatography with a thin monolithic disk. *Journal of Chromatography A.*, **1218**, 2460-2466 (2011)
 14. Gu, Y.; Li, D. A model for a liquid drop spreading on a solid surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **142**, 243-256 (1998)
 15. Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, A.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids and Surfaces*, **187-188**, 151-165 (2001)
 16. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*, **35**, 1097-1100 (1997)
 17. Dragoi, B.; Rakic, V.; Dumitriu, E.; Auroux, A. Adsorption of organic pollutants over microporous solids investigated by microcalorimetry techniques. *J Therm Anal Calorim.*, **99**, 733-740 (2010)
 18. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Activated carbon from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, **30**, 1111-1118 (1992)
 19. Rodríguez, G.A.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Evaluación de la señal calorimétrica en una unidad de conducción de calor, como herramienta en la caracterización de carbones activados. *Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada*, **68**, 33-37 (2011)
 20. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Calorimetric determination of activated carbons in aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.*, **89**, 589-594 (2007)
 21. Rachel V. R. A. Rios, Joaquín Silvestre-Albero, Antonio Sepúlveda-Escribano, Miguel Molina-Sabio, and Francisco Rodríguez-Reinoso. Kinetic Restrictions in the Characterization of Narrow Microporosity in Carbon Materials. *J. Phys. Chem. Letters A.*, **111**, 3803-3805 (2007)
 22. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Spreading Pressure in Activated Carbons with Different Surface Properties and its Relation with the Immersion Enthalpy. *International Review of Chemical Engineering (IRECHE)*, **3**, 668-673 (2011)
 23. Sing, K. S. W. The use of gas adsorption for the characterization of porous solids. *Colloids and Surfaces*, **38**, 113-124 (1999)
 24. Domingo-García, M.; López-Garzón, F.J.; López-Garzón, R.; Moreno-Castilla, C. Gas chromatographic determination of adsorption isotherms, spreading pressures, london force interactions and equations of state for n-alkanes on graphite and carbon blacks. *Journal of Chromatography*. **324**, 19-28 (1985)
 25. Kimura, M.; Kataoka, S.; Tsutsumi, K. A study on the surface free energy of modified silica fillers and poly (ethylene terephthalate) fibers by inverse gas chromatography. *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 448-454 (2000)

Preparation of gold, silver and copper nanostructured surfaces by application of a square wave potential regime

Mohammed Khair Hourani* and Wael Mahmood

Department of Chemistry, University of Jordan, Amman 11942, Jordan

Preparación de superficies nanoestructuradas de oro, plata y cobre mediante la aplicación de un campo de potencial de onda cuadrada

Preparació de superfícies nanoestructurades d'or, plata i coure mitjançant l'aplicació d'un camp de potencial d'ona quadrada

Recibido: 28 de setiembre de 2013; revisado: 19 de febrero de 2014; aceptado: 17 de marzo de 2014;

RESUMEN

Este artículo presenta un planteamiento simple y novedoso para preparar electrodos nanoestructurados de oro, plata y cobre sobre un sustrato de tántalo mediante la aplicación de un campo de potencial de onda cuadrada. El campo de potencial comprende una onda cuadrada cuyo límite inferior de potencial se sitúa en la zona de potencial de la electrodeposición espontánea. La identidad de las estructuras formadas se verificaba mediante EDX y voltametría, mientras que las dimensiones, la forma y la uniformidad de la distribución de las partículas se trazaba mediante microscopía electrónica de barrido. Se averiguaba que las estructuras resultantes dependían de los parámetros de onda cuadrada (frecuencia, amplitud y posición del centro de la onda cuadrada). Las condiciones optimizadas para la fabricación de electrodos nanoestructurados eran una frecuencia de 100 Hz, aproximadamente un periodo de 60 s de aplicación de la onda cuadrada y una concentración 10^{-3} M de los iones metálicos. Por el contrario, tiempos de deposición más largos y mayores concentraciones iónicas daban lugar a la formación de microestructuras tridimensionales.

Palabras clave: aplicaciones de onda cuadrada, electrodeposición, nanopartículas metálicas, superficies nanoestructuradas

SUMMARY

This paper presents a novel simple approach for preparation of gold, silver and copper nanostructured electrodes on a tantalum substrate by application of a square wave potential regime. The potential regime comprises a square wave whose lower potential limit lies within the potential zone of spontaneous electrodeposition. The identity of the formed structures was verified by EDX and voltammetry, while the size, shape and uniformity of distribution of the particles were traced by scanning electron microscopy. The resulting structures were found to depend on the square wave parameters (frequency, amplitude and position of the center of the square wave). The optimized conditions for production of nanostructured

electrodes were a 100 Hz frequency, about a 60 s period of application of the square wave, and 10^{-3} M concentration of the metal ions. In contrast, longer deposition times and higher ion concentrations were found to lead to formation of 3-dimensional microstructures.

Key words: Square wave applications; electrodeposition; metallic nanoparticles; nanostructured surfaces

RESUM

Aquest article presenta un plantejament simple i nou per preparar elèctrodes nanoestructurats d'or, plata i coure sobre un substrat de tàntal mitjançant l'aplicació d'un camp de potencial d'ona quadrada. El camp de potencial comprèn una ona quadrada el límit inferior de la qual està situat a la zona de potencial de l'electrodeposició espontània. La identitat de les estructures formades es verificava mitjançant EDX i voltametría, mentre que les dimensions, la forma i la uniformitat de la distribució de les partícules es traçava mitjançant microscòpia electrònica de rastreig. S'esbrinava que les estructures resultants depenien dels paràmetres d'ona quadrada (freqüència, amplitud i posició del centre de l'ona quadrada). Les condicions optimitzades per a la fabricació d'elèctrodes nanoestructurats eren una freqüència de 100 Hz, aproximadament un període de 60 s d'aplicació de l'ona quadrada i una concentració 10^{-3} M dels ions metàl·lics. Per contra, temps de deposició més llargs i majors concentracions iòniques donaven lloc a la formació de microestructures tridimensionals.

Mots clau: aplicacions d'ona quadrada, electrodeposició, nanopartícules metàl·liques, superfícies nanoestructurades

*Corresponding author: mhourani@ju.edu.jo

1. INTRODUCTION

The preparation of low-dimensional structures of metals and semiconducting materials by electrodeposition on conducting surfaces provides a fundamental advantage of procedure simplicity, low cost, and reversibility of surface modification [1-3]. Electrodeposition, however, can be conducted by different strategies [4].

For more than two decades, Arvia and co-workers [5], Colb and co-workers [6] and Wieckowski and co-workers [7] demonstrated that surfaces can be microengineered by the application of symmetrical repetitive potential waveforms. Among the applied waveforms was the square wave potential regime. Repetitive cycles of the square wave may approximate a repetitive potential step experiment, thus rendering it advantageous in many useful applications [8]. For example, each cycle of the square wave comprises a forward and a reverse potential step, this repetitive potential stepping may lead surface atoms to dissolve and recrystallize on the surface, thus leading to a more favorable orientation. Now, in deposition of an element onto a given substrate, the rates of nucleation and particle growth of the deposited element structures are influenced by the experimental square wave parameters. Therefore, it would be possible to favorably manipulate these experimental parameters to yield preferential orientations of surfaces, or to control the size and shape of the deposited structures.

With the above premise in mind, and with the likelihood of a well-designed experimental control of the square wave parameters of frequency, lower and upper potential limits, and period of application, this work was undertaken to explore the possibility of forming nanostructures of tailored properties. The metals selected for the preparation of nanostructures comprise gold, silver and copper. These metals are known for their importance in electro-analysis, as well as electro-catalysis. As to the deposition substrate, tantalum was selected for being a member of refractory metals, and for its well-known, yet unique mechanical and anti-corrosion properties [9,10].

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials, Instruments, Cell and Electrodes

A potentiostat (273 A, Princeton Applied Research) interfaced to a computer through a GPIB interface along with an Echem® software was used for electronic control and data acquisition. A conventional H-shape electrochemical cell equipped with a multiple inlet system for admission of supporting electrolyte, and for purging and blanketing the solution with oxygen-free nitrogen was used. The reference electrode was an Ag/AgCl/ [Cl⁻] = 1.0 M, and all the potentials reported in this paper are referenced to this electrode. The working electrode was a 1.0 mm diameter tantalum electrode (99.99% pure, Goodfellow). The immersed part of the wire was curved in order to provide a mark for achieving a consistent surface area of the electrode.

All reagents used were highly pure certified analytical reagent (A.R.) chemicals, and were used as received from the suppliers without further purification. The auxiliary electrode was made of platinum (Johnson Matthey, 99.99% minimum purity). The purging nitrogen was G5 grade (99.999% minimum purity) supplied by the National Gas

Company and coupled with Oxisorb® cartridge (Supelco) to ensure effective removal of any traces of oxygen. All solutions were made from the above mentioned reagents dissolved in Millipore-Q water (Millipore) or triply distilled water, where the second distillation was carried out from basic potassium permanganate solution to get rid of any traces of organic impurities.

2.2 The deposition cell

A modified Polarographic 303A cell (Princeton Applied Research) was used for the electrodeposition of the metallic nanostructures. The cell was modified by bypassing the electronic circuitry of the 303 Polarographic Stand and using the three electrode cell system for the deposition process with Ag/AgCl, [Cl⁻] = 1.0 M reference electrode. Deposition of gold was carried out in 0.5 M H₂SO₄ + 1.0×10⁻³ M AuCl₄⁻ solution, while deposition of silver was achieved in 0.5 M H₂SO₄ + 1.0×10⁻³ M AgClO₄ solution. Copper deposition was conducted in 0.5 M H₂SO₄ + 1.0×10⁻³ M Cu(ClO₄)₂ solution. The solutions were stirred, purged and blanketed with oxygen-free nitrogen gas during the deposition period.

2.3 PROCEDURES

2.3.1 Pretreatment of tantalum substrates

At the beginning of each experiment, the tantalum electrode was chemically polished by immersion in a solution of 5:2:2 (v:v:v) 98% H₂SO₄, 65% HNO₃, and water followed by immersion in 48% HF and finally extensively rinsed with triply distilled water. The clean electrode was mounted in the electrochemical cell with the rest potential was determined (ca. -0.6 V). The electrode was cathodized at the rest potential for 5 min to reduce traces of oxide, if any, from the surface.

Figure 1 shows the voltammogram of tantalum produced under our experimental conditions. The voltammogram shows that the onset of surface oxidation is about -0.45 V. In all experiments the potential of the tantalum electrode was maintained below -0.6 V to avoid oxidation of the tantalum surface and to ensure that the metallic nanoparticles were developed on a clean, oxide-free tantalum surface.

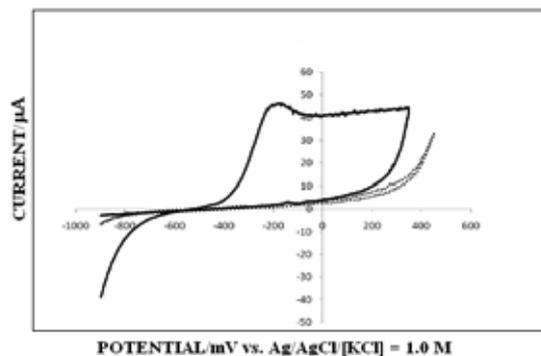


Figure 1: The voltammogram of polycrystalline tantalum electrode in 0.5 M H₂SO₄, dE/dt = 100 mV/s.

The square wave with the preset amplitude and frequency was generated by a function generator (Simpson, A240). The square wave was fed to the external input of the potentiostat. The desired lower and higher limits of the

potential regime were obtained by adjusting the applied electrode potential from the potentiostat and or the offset potential from the function generator. The square wave as applied to the electrode was screened by monitoring the applied potential through an oscilloscope (Telequipment S540). The frequency of the square wave was varied between 10 Hz and 1 kHz to explore the influence of frequency on the electrodeposited metallic structures. The duration of applying the square wave potential regime was also varied while the obtained structures were *in situ* investigated by voltammetry and viewed by SEM (Inspect™ F50, FEI). Voltammetric data proved very helpful in evaluation of the identity of the deposited particles and calculation of the relative surface coverage with the nanoparticles. The SEM micrographs were used for evaluation of the deposited structures in terms of size, shape, distribution and uniformity of the nanostructures at the surface of the tantalum substrate. EDX data were used to provide a supportive evidence for the identity of the deposited structures.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the voltammogram of a clean tantalum electrode. Oxidation of the electrode surface commences nearly at - 0.45 V followed by a current peak at about - 0.2 V. After the oxidation peak on the positive going scan, the current levels off to a steady state value controlled by diffusion of the oxide ions into the tantalum lattice. Upon potential reversal, no cathodic counter peak is observed because of the stability of the formed tantalum oxide. On the second potential scan cycle, the overpotential for oxidation of tantalum surface is raised to a much higher potential because oxidation involves deeper layers of tantalum, a harder process that demands higher overpotential. In our experiments, the potential was maintained at values below - 0.45 V in order to ensure that the substrate for deposition is the unoxidized tantalum electrode.

Figure 2 shows three representative SEM micrographs of the electrodeposited nanostructures of gold, silver and copper on polycrystalline tantalum substrates. The identity of the nanostructures was confirmed by energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX) and voltammetry (Figure 3). The spectra unequivocally confirm the identity of the deposited nanostructures. Therefore, the SEM micrographs along with the EDX spectra prove the applicability of the square wave potential waveform approach for preparation of nanostructures.

The first observation that can be glimpsed from the SEM micrographs of gold on tantalum (Figure 2-A) is the apparent higher density of nanoparticles at the grain boundaries of tantalum surface. In fact this is not unexpected because of the higher surface free energy of grain boundaries. Though the nanostructures of the three metals were deposited at nearly similar conditions, there is a difference in the extent of surface coverage, the number of particles per unit area, in addition to differences in the shape and size of the particles. This indicates that certain physical properties of the developed particles are characteristic of the type of the deposited metal, which might be attributed mainly to the characteristically inherent differences in the standard electrode potential of these metals. Consequently, the rates of deposition of different

metals will vary with variation in the overpotential applied to each of these three metals from the other two.

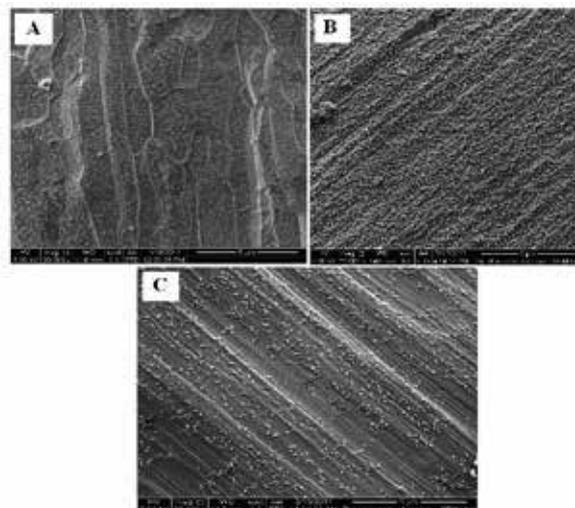


Figure 2: SEM micrographs of deposited nanostructures of (A) gold, (B) silver, and (C) copper on a clean polycrystalline tantalum substrate. Experimental parameters: $E_i = - 0.3$, $E_h = + 0.1$ V, for deposition of gold, $E_i = - 0.3$ V, $E_h = 0.00$ for silver, and $E_i = - 0.5$ V, $E_h = - 0.1$ V for copper. Deposition time = 60 s, square wave frequency = 100 Hz, gold, silver and copper were deposited from 10^{-3} M $AuCl_4^-$, 10^{-3} M Ag^+ and 10^{-3} M Cu^{2+} dissolved in 0.5 M H_2SO_4 respectively. Square wave amplitude = 0.4 centered at - 0.4 V.

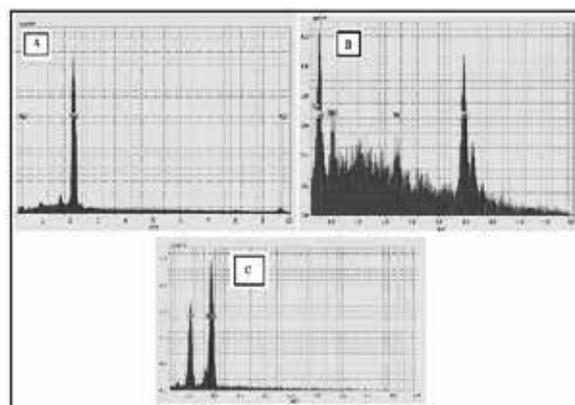


Figure 3: Energy-dispersive x-ray spectra for electrodeposited nanostructures of (A) gold, (B) silver, and (C) copper.

Figure 4 shows the cyclic voltammograms for gold, silver and copper nanostructures deposited on tantalum substrates. The voltammetric features of these voltammograms are very similar to the respective, yet well-known characteristic voltammetric features of gold, silver and copper electrodes. This observation reconfirms the identity of the deposited particles, which was evident from the EDX data. The charge underneath the oxygen desorption peak (Figure 4-A) was taken as a quantitative measure of the total surface area of the deposited gold on tantalum surface, or of the coverage of the tantalum surface with gold nanoparticles. Similarly the charge underneath oxygen desorption from silver surface was used as an index for the total surface area of silver nanoparticles, or

the surface coverage with silver nanoparticles. For copper, peak 3 in Figure 4-C, the charge under the most prominent surface oxidation peak was taken as an index of the total surface of copper deposited nanoparticles, or the surface coverage with copper nanoparticles. In our subsequent discussions the relative coverage is based on this type of calculations.

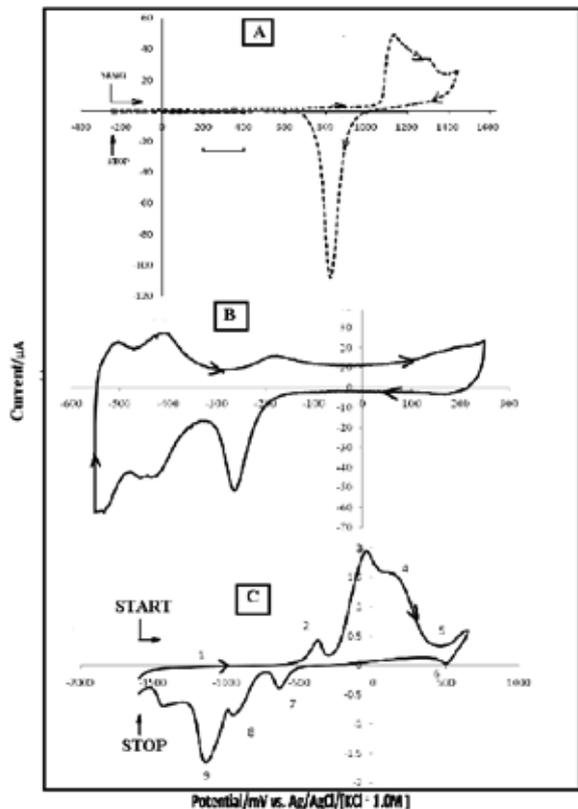


Figure 4: Cyclic voltammograms of nanostructured electrodes of (A) gold, (B) silver, and (C) copper deposited on tantalum substrate. Gold and silver were recorded in $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$, while copper was recorded in 1.0 m KOH solution. $dE/dt = 100\text{ V/s}$.

The size, shape, and uniformity of distribution of the nanoparticles of the three metals were found to depend on the frequency, amplitude and time of application of the square wave. The concentration of the metal ion in the supporting electrolyte was also found to play a critical role in the characteristics of the grown particles. These effects will be discussed in more detail in the following sections.

3.1 The effect of the square wave frequency

The charge underneath oxygen desorption peak was estimated from the corresponding voltammogram for every prepared gold nanostructured electrode that was obtained at a particular square wave frequency. Figure 5 shows a plot of those charge estimates against the corresponding frequencies of the square wave applied for producing the gold nanostructures, and the curve shows a maximum at 100 Hz. An investigation of the SEM micrographs of the produced nanostructures shows that the largest number of particles was produced at a 100 Hz frequency, too (Figure 6). The same observation was also apparent for both of silver and copper, where 100 Hz was the optimal frequency for growth of the nanoparticles.

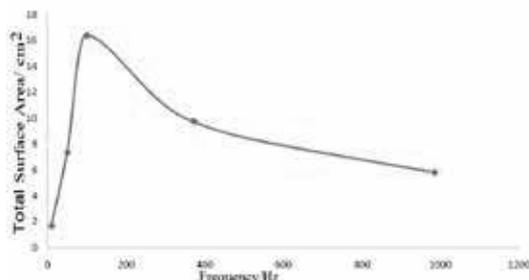


Figure 5: A plot of gold total surface area calculated from cyclic voltammograms of deposited gold particles as a function of the frequency of the applied square wave. Experimental parameters: $E_i = -0.3$, $E_h = +0.1$ V, $[\text{AuCl}_4^-] = 1.0 \times 10^{-3}\text{ M}$, deposition time = 60 s.

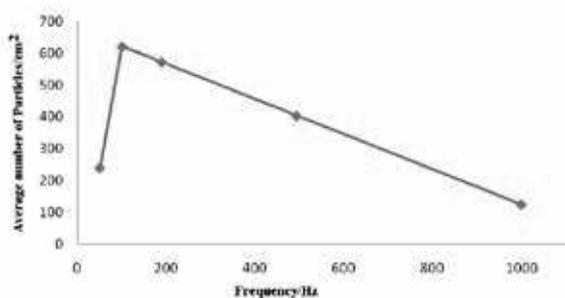


Figure 6: A plot of the number of gold nanoparticles/cm² estimated from the SEM micrographs as a function of the frequency of the applied square wave potential regime.

The larger number of nanoparticles grown at 100 Hz frequency dictates larger total surface and consequently larger charge underneath the oxidation peak, and hence a larger charge for oxygen desorption from the surface. An intermediate frequency is expected to produce greater number of nanoparticles, since this presents a balance between the number of pulses per unit time, and the time spent at the lower potential that is necessary for deposition. At high frequencies, the time scale for the (HI) and (LO) values of the square wave becomes relatively short, which coupled with an ohmic potential drop, the charging current will render the application of the square wave useless. On the other hand, at very low frequencies, the number of pulses to the deposition potential becomes very low, while the time of deposition per potential cycle is relatively very long. This affects the balance between particle growth and nucleation mechanisms, in which case an optimal intermediate frequency becomes more adequate. Moreover, it was also observed that the frequency applied to the square wave does affect the uniformity of the distribution of the particles, the size and shape of the grown particles, for each of the three metals investigated.

3.2 The Effect of metal concentration and deposition time

For electrodeposition of nanostructures of each of the three investigated metals, it was found that an increase in the time of deposition monotonically leads to larger deposited particles. Moreover, nanostructures were observed to grow at 10^{-4} M and 10^{-3} M concentrations, especially when combined with shorter deposition times. Furthermore,

larger concentrations and/or longer deposition times lead to the formation of 3-dimensional structures (Figure 7). These results can be explained on basis of two competing mechanisms for deposition of the metal on tantalum substrate, namely nucleation and particle growth [11]. The results of this work strongly suggest that particle growth is the prevailing mechanism of metal deposition at high concentrations and long deposition times. The initial stages of deposition involve nucleation, which occurs selectively at high-energy surface sites. These high-energy surface sites may include surface defects, voids, adatoms, or grain boundaries. At low ion concentration, nucleation prevails because of the availability of high-energy surface sites. On the other hand, at high concentration of depositing ions, high surface energy sites are relatively limited thus making particle growth mechanism prevalent. On the same basis, the effect of deposition time can be explained. At short deposition times, nucleation mechanism prevails because of the availability of high-energy surface sites, while particle growth prevails when most of these sites are consumed at long deposition times. This would necessarily enhance the formation of 3-dimensional structures, at long deposition times.

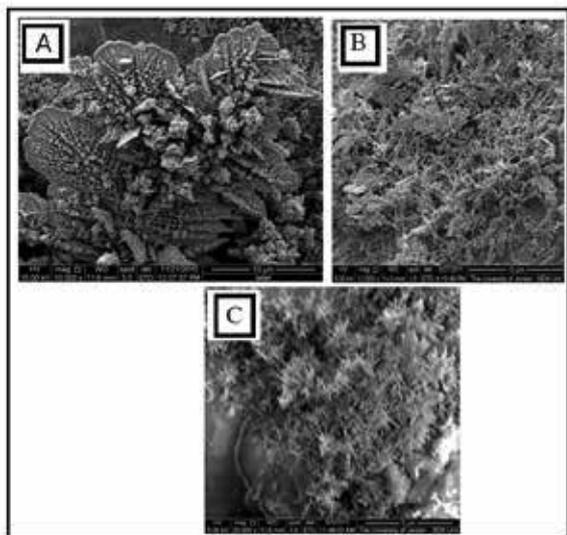


Figure 7: SEM micrographs for (A) gold microstructures deposited from $1.0 \times 10^{-2} \text{ M AuCl}_4^-$ solution, (B) silver microstructures deposited from $1.0 \times 10^{-2} \text{ M Ag}^+$ solution, and (C) copper microstructures deposited from $1.0 \times 10^{-2} \text{ M Cu}^{2+}$ solution. Experimental square wave parameters: $E_l = -0.3$, $E_h = +0.1 \text{ V}$ centered at -0.1 V , amplitude = 0.4 V , frequency = 100 Hz , and deposition time = 300 s .

3.3 The effect of square wave amplitude and the position of the center of the square wave along the potential axis.

The effect of the amplitude of the square wave is exemplified in Figure 8. Figure 8 shows two voltammograms for gold nanoparticles obtained at two amplitudes; 0.4 V and 1.0 V where both square waves were centered at -0.6 V .

From the voltammograms, it is very apparent that the charge underneath the oxygen desorption peak is much larger at a larger amplitude of the square wave. This observation, can easily be explained on the basis that larger amplitude means that the deposition occurs at

lower potential (-1.1 V) while upon application of a 0.4 V amplitude square wave, the deposition occurs at -0.8 V . The lower limit of the square wave, that is the potential at which the electrodeposition occurs, is associated with a more facile kinetics of deposition that leads to higher surface coverage of the deposited particles.

The position of the center of the square wave is expected to impose a critical influence on the feasibility of the deposition process. For example, at a lower position of the center of the square wave, the deposition process occurs at a higher rate where more particles are formed on the surface. In contrast, at a relatively higher position of the center of the square wave (i.e., at more positive potentials), the rate of deposition decreases where the deposition process becomes less spontaneous. Generally speaking, the shift towards more positive potentials may lead to the formation of metallic oxide particles, a topic that shall be addressed in a separate paper.

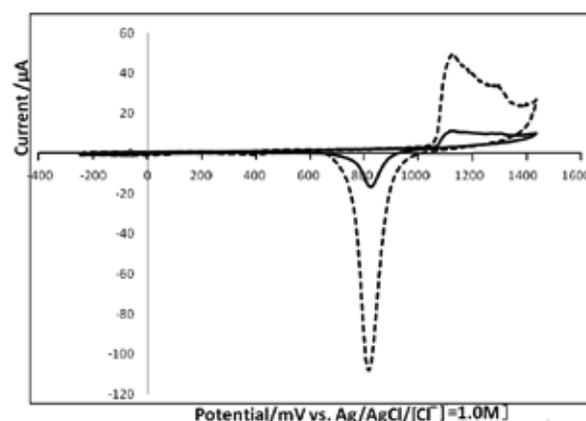


Figure 8: Cyclic voltammogram for a gold nanostructured electrode on a tantalum substrate produced at (----) 1.0 V amplitude and (—) 0.4 V amplitude. Experimental parameters: deposition time = 120 s , frequency of the square wave = 100 Hz , gold concentration = $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, scan rate = 100 mV/s .

4. CONCLUSIONS

In the present work, the notion of using a simple square wave potential regime for the preparation of gold, silver and copper nanostructured electrodes was verified. The square wave parameters of frequency, amplitude, and the position of the center of the square wave along the potential axis were found to exert significant influence on the properties of the deposited structures. Moreover, the concentration of the ion of the deposited metal, and the duration with which the square wave is applied to the electrode, also influence the properties of the deposited structures. For example, it was found that higher ion concentrations and/or longer deposition times lead to the formation of microstructures at the electrode surface.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank Prof. Dr. Mohammed B. Zughul for his invaluable comments and suggestions on the manuscript.

5. REFERENCES

1. Hugelmann, M.; Hugelmann, P.; Lorenz, W.J., Schindler, W., *Nanoelectrochemistry and nanophysics at electrochemical interfaces*, (2005), *Surface Science*, 597, 156-72.
2. Murray, R., *Nanoelectrochemistry: metal nanoparticles, Nanoelectrodes, and Nanopores* (2008), *Chem. Rev.*, 108, 2688-2720.
3. Bicelli, L. P.; Bozzini, B.; Mele, C.; D'Urzo, L. (2008), A review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 356-408.
4. Mohanty, U.S., *Electrodeposition: a versatile and inexpensive tool for the synthesis of nanoparticles, nanowires, and nanoclusters of metals* (2010) , *J. App. Electrochem*,
5. Arvia, A.; Canullo, J. C.; Custidiano, E.; Perdiel, C. L.; Triaca, W. E., J., (1986) *Electrochimica Acta*, 31(11), 1359 – 68.
6. Canullo, J.; Uchida, Y.; Lehmpfuhl, G.; Twomey, T.; Kolb, D. M.:(1987) , *An Electron microscope Investigation of the Electrochemical Facetting of Platinum*, *Surf. Sci.*, 188, 350 - 363.
7. Wieckowski, A.; Hourani, M.; (1990) *Structural Effects in Heterogeneous Electrocatalysis: Electrohydrogenation of Ethylene on Preferentially Oriented Platinum Electrodes*, *Langmuir*, 6, 379 – 385.
8. Hourani, M.; Abu Shmeis, R.; *An Investigation of Adsorption Enantioselectivity of Faceted Polycrystalline Platinum and Gold Electrodes*, *The Arabian Journal for Science and engineering*, in press.
9. Balliett, R. W.; Cosica, M.; and Hunkeler, F. J.; (1986), *Niobium and Tantalum in Materials selection*, *J. Metals*, 38(9), 25 – 7.
10. Balliett, R. W.; Cosica, M.; and Hunkeler, F. J.; (1986), *Corrosion Resistance of Tantalum and Niobium Metals*, *J. Metals*, 38(8), 2-16.
11. Winand, R., (1994) *Electrodeposition of Metals and Alloys- New Results and Perspectives*, *Electrochimica Acta*, 39(8/9), 1091- 1105.

Synthesis, characterization and antimicrobial activities of hydroxytriazenes and their Co(II) complexes

Prabhat K. Baroliya*, Mangilal Regar, R.S. Chauhan and A.K. Goswami
Coordination Chemistry Lab, Department of Chemistry, Mohanlal Sukhadia University, Udaipur, India

Síntesis, caracterización y actividades antimicrobianas de los hidroxitriacenos y sus complejos de Co(II)

Síntesi, caracterització i activitats antimicrobianes dels hidroxitriacenos i els seus complexos de Co(II)

Recibido: 1 de enero de 2014; aceptado: 25 de febrero de 2014

RESUMEN

El presente artículo describe la síntesis de los hidroxitriacenos sustituidos por flúor y cloro y de sus complejos de Co(II). Además estos compuestos junto con sus complejos de Co(II) han sido caracterizados debidamente por los análisis de CHN, IR, ¹H NMR y espectro de masas. La composición de los complejos se ha determinado mediante la proporción molar y el método de Job. Se ha sugerido una geometría tetraédrica para todos los complejos. Los compuestos se han utilizado para los estudios de actividad biológica frente a 4 cepas de bacterias y 6 cepas de hongos. Los valores MIC (concentración inhibitoria mínima) variaban entre 25 µg/mL y 50 µg/mL.

Palabras clave: Hidroxitriaceno, actividad antimicrobiana, Cobalto(II).

SUMMARY

The present paper describes synthesis of fluoro chloro substituted hydroxytriazenes and their Co(II) complexes. Further these compounds along with their Co(II) complexes have been duly characterized by CHN, IR, ¹H NMR and Mass spectral analysis. Complex composition has been determined by Mole ratio and Job's method. A tetrahedral geometry has been suggested for all the complexes. The compounds have been used for biological activity studies against 4 bacteria and 6 fungal strains. The MIC (Minimum inhibitory concentration) values varied between 25 µg/mL to 50 µg/mL.

Key words: Hydroxytriazene; antimicrobial activity, Cobalt(II).

RESUM

El present article descriu la síntesi dels *hidroxitriacenos* substituïts per fluor i clor i dels seus complexos de Co(II). A més aquests compostos juntament amb els seus complexos de Co(II) han estat caracteritzats degudament per les anàlisis de CHN, IR, ¹H NMR i espectre de masses. La composició dels complexos s'ha determinat mitjançant la proporció molar i el mètode de Job. S'ha suggerit una geometria tetraèdrica per a tots els complexos. Els compostos s'han utilitzat per als estudis d'activitat biològica enfront de 4 ceps de bacteris i 6 ceps de fongs. Els valors MIC (concentració inhibitoria mínima) variaven entre 25 µg/ml i 50 µg/ml.

Mots clau: *Hidroxitriaceno*, activitat antimicrobiana, Cobalt(II).

*Corresponding author:
Email: pbaroliya@yahoo.com

1. INTRODUCTION

The chemistry of hydroxytriazenes having $-N(OH)-N=N-$ group and its derivatives has been studied for more than last 50 years due to their complexing and potential pharmacological properties. Hydroxytriazenes play important role in bioinorganic chemistry, as they form stable complex with most of the transition metal ions.¹⁻⁶ They present a variety of bioactivities including antibacterial⁷⁻⁹, antifungal^{8,9}, anti-inflammatory^{10,11}, analgesic¹², wound healing¹³ and insecticidal activities.¹⁴ Further, hydroxytriazenes have shown good results in photo induced green synthesis of azo dyes.¹⁵ Medicinally important metal complexes have become an interesting research field since the discovery of cis-platin.^{16,17} Cobalt complexes are known to possess a broad spectrum of biological activities. In view of the versatile importance of hydroxytriazenes and cobalt complexes, we here in describe synthesis, characterization and antimicrobial activity of hydroxytriazenes and their Co(II) complexes. To determine the stoichiometry of the Co(II)-hydroxytriazene complexes in solution a spectrophotometric study has been undertaken using acetone as solvent. The composition of complexes was determined using mole ratio method and Job's method.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials and methods

All chemicals used were of Analytical Reagent grade and employed directly without further purification. All melting points were determined on an Electrothermal Gallenkamp apparatus and are uncorrected. Perkin-Elmer C, H, N analyzer (model-2400) was used. The IR spectra were obtained on KBr pellets using a Perkin Elmer Spectrum RX1 (4000-450 cm^{-1}) stretching and bending bends are presented in terms of ν and δ , respectively. ^1H NMR spectra were recorded on Bruker AVANCE III 500 MHz NMR spectrometer in $\text{DMSO}-d_6$ with TMS as an internal standard. The chemical shifts are reported in parts per million (ppm) expressed in δ units and coupling constant (J) values are given in Hertz (Hz). The mass spectrum was obtained on Perkin-Elmer Sciex Triple Quadrupole LC/MS/MS Mass Spectrometer (Model-016932) using Ion Spray source. The samples were dissolved in $\text{DMSO}-d_6$. The reactions were monitored by thin layer chromatography (TLC), carried out on silica gel glass plates.

2.2 Synthesis of hydroxytriazenes

Four hydroxytriazenes were synthesized using standard method reported in literature.¹⁸ In this method three steps are involved: (1) Nitro compounds were reduced with Zn dust in the neutral medium (NH_4Cl) in water-alcohol mixture at 50-60 °C to obtain respective hydroxylamine. The resulting mixture was used in coupling process. (2) In this step 3-chloro-4-fluoro aniline was diazotized with sodium nitrite at 0-5 °C in acidic medium under constant stirring. (3) Hydroxyl amine product from step-1 was coupled with aryl diazonium salt product from step-2, in acetate buffer medium of 5-6 pH at 0-5 °C temperature. A crude product obtained was purified and recrystallized with acetone. Scheme for synthesis of all hydroxytriazenes have been described in Figure.1. Purity of each hydroxytriazene was checked by TLC, melting point detection and characterized by CHN, IR, NMR and MASS spectral analysis.

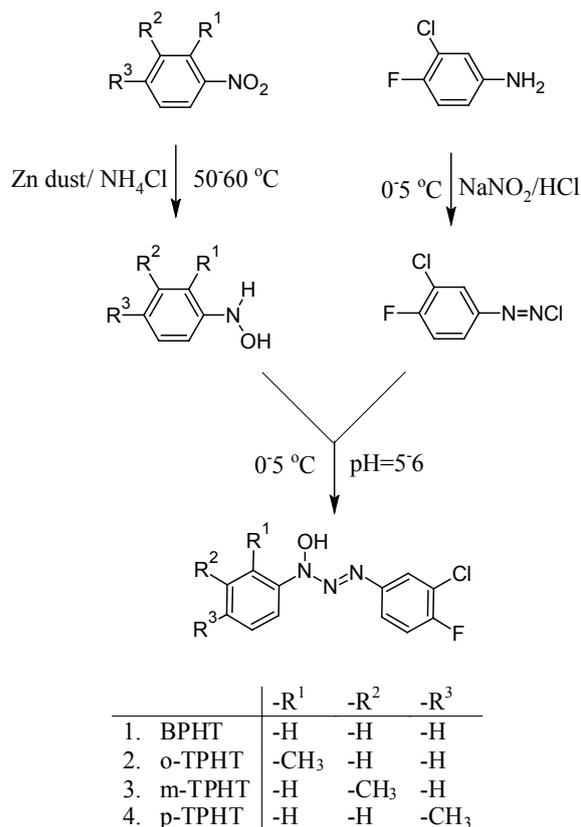


Figure 1. Synthetic route and molecular structure of all synthesized hydroxytriazenes

2.3 Synthesis of complexes

Co(BPHT), Co(o-TPHT), Co(m-TPHT) and Co(p-TPHT) were synthesized according to a reported procedure with slight modification.²³ The requisite metal (1.5 mmol) suspended in 5 mL of water and was added to the solution of hydroxytriazene, (3 mmol in acetone). The mixture was stirred for 1 h at 40 °C temperature on a water bath. The coloured precipitate so formed was filtered, washed with water and cold acetone and dried in oven. All the cobalt complexes were characterized by elemental analyses, IR, conductance and magnetic susceptibility measurements and, thermogravimetric analysis.

2.4 Electronic spectra and molar conductivity measurements

The electronic absorption spectra were recorded by using a Shimadzu UV-1700 using DMSO as solvent. Conductivity of cobalt complexes was measured in freshly prepared acetone solutions and obtained using a Digital conductivity bridge (model: DI-909) and a dip type cell calibrated with KCl solution.

2.5 Magnetic susceptibilities measurement

The Magnetic susceptibilities of complexes were determined on Gouy balance model 7550 at 23 °C. The diamagnetic corrections were made by Pascal's constant and $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ was used as a calibrant.

2.6 Thermogravimetric analysis

The thermogravimetric analysis (TGA) provides authentic information regarding the presence and absence of water molecules in the coordination sphere of the complex. TGA

was carried out on a Perkin–Elmer model TGS-2 instrument.

2.7 Procedure for Study of Complex Formation in Solution

In order to determine the stoichiometric Co(II):HT ratio of the complex in acetone, the molar ratio and Job's continuous variation methods were employed.²⁴ Complex formation of TPHT with Co(II) has not been studied due to poor solubility. In the continuous variations method Co(II) and hydroxytriazenes solutions, 10^{-3} M, each were prepared and mixed. For the mole ratio method the [Co(II)] was maintained to 3×10^{-5} M while the hydroxytriazenes concentration were varied from 1 to 30×10^{-5} M. In both methods, spectra were recorded on a 400–800 nm range spectrophotometer.

2.8 Antibacterial activity

The synthesized hydroxytriazenes and their metal complexes were screened against *E. coli* (ATCC9637), *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *K. pneumoniae* where Norfloxacin and Ciprofloxacin were used as a standard drug. The bacterial strains were grown on nutrient agar at 37 °C. After 24 h of incubation, bacterial cells were suspended in normal saline containing Tween 20 at 0.05% at a concentration of approximately $1.0\text{--}2.0 \times 10^7$ cells/mL by matching with 0.5 McFarland standards. The activity of hydroxytriazenes and their cobalt complexes was determined as per NCCLS^{25,26} protocol using Mueller Hinton broth (Becton Dickinson, USA) in 96-well tissue culture plates. Proper growth control, drug control and the negative control were adjusted onto the plate. Compounds were dissolved in DMSO at a concentration of 1 mg/mL and 20 mL of this was added to each well of 96-well tissue culture plate having 180 mL Mueller Hinton broth. From here the solution was serially diluted resulting in twofold dilution of the test compounds in subsequent wells. 100 mL of McFarland matched bacterial suspension was diluted in 10 mL of media and then 100 mL of it was added in each well and kept for incubation. The maximum concentration of compounds tested was 50 mg/mL. The micro-titer plates were incubated at 35 °C in a moist, dark chamber and MICs were recorded spectrophotometrically after 24 h using SOFT max Pro 4.3 Software (Molecular Devices, Sunnyvale, USA).

2.9 Antifungal activity

The antifungal activity of hydroxytriazenes and their metal complexes were evaluated against *Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans*, *Sporothrix schenckii*, *Trichophyton mentagrophytes*, *Aspergillus fumigatus* and *Candida parapsilosis* (ATCC-22019). The activity of compounds was determined as per NCCLS^{25,26} protocol in 96-well tissue culture plates. Proper growth control, drug control and the negative control were adjusted onto the plate. The fungal strains are grown in Sabouraud Dextrose Agar slants at 35 °C. The activity of compounds is determined by twofold microbroth dilution method using RPMI 1640 (1.04 g per 100 mL) buffered with (3-N-morpholino) propanesulphonic acid (MOPS; 3.47 g per 100mL RPMI) in 96-well tissue culture plates. The antifungal activity of the Bivittoside-D was determined by twofold microbroth dilution method as per guide lines of NCCLS. Briefly, the compounds were dissolved in dimethyl sulphoxide (DMSO, 10%) to get a stock (10 mg/mL) solution. The MIC of each compound was de-

termined against test isolates by using broth micro dilution technique as described by the NCCLS. MICs of standard antifungal compound (Ketoconazole) and the compounds were measured in 96% well tissue culture plate using RPMI 1640 media buffered with MOPS (Sigma Chemical Co.). Starting incubation at 35 °C in a moist, dark chamber, MIC values were recorded spectrophotometrically after 24 hours.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization of the hydroxytriazenes:

The hydroxytriazene ligands (Scheme 1) were prepared by standard method as reported in literature.^[18] Elemental analyses indicated that the ligand has the molecular formula as given below. The IR spectrum of the hydroxytriazenes shows a weak broad band at 3440 cm^{-1} , assigned to $\nu^{\text{O-H}}$ and a band at 3200 assigned to $\nu^{\text{N-H}}$. The spectrum shows some stretching vibrational bands at 1425 ± 10 , 1324 ± 10 , 1234 ± 10 , and $1,202 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, attributed to $\nu^{\text{N=N}}$, $\nu^{\text{N-O}}$, $\nu^{\text{C-N}}$ and $\nu^{\text{N-N}}$, respectively. The spectrum also shows some bending vibrations at 1515 ± 4 , 1052 ± 3 , $965 \pm 10\text{ cm}^{-1}$, related to $\delta^{\text{N-H}}$, $\delta^{\text{O-H}}$ and $\delta^{\text{N-O}}$, respectively.^[19,20] The mass spectrum of the each hydroxytriazenes consists of a base peak at $m/e = 129.7$ amu, due to the $[\text{C}_6\text{H}_3\text{ClF}]^+$ fragment. The molecular ion (M^+) appears at $m/e M^+ \pm 0.5$ amu with (M+2) peak. Other fragments observed at $m/e = 157.4 \pm 0.2$ were assigned as $[\text{C}_6\text{H}_3\text{ClN}_2\text{F}]^+$ ion.

3-hydroxy-3-phenyl-1-(3-chloro-4-fluorophenyl)triazene (**BPHT**): Mint cream powder; Yield: 81%; m.p. 96 °C; Anal. Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{ClFO}$: C, 64.09; H, 5.63; N, 20.77. Found: C, 63.47; H, 4.98; N, 21.04; IR (KBr cm^{-1}): 3444 ($\nu^{\text{O-H}}$), 3221 ($\nu^{\text{N-H}}$), 1515 ($\delta^{\text{N-H}}$), 1421 ($\nu^{\text{N=N}}$), 1332 ($\nu^{\text{N-O}}$), 1231 ($\nu^{\text{C-N}}$), 1200 ($\nu^{\text{N-N}}$), 1052 ($\delta^{\text{O-H}}$), 956 ($\delta^{\text{N-O}}$), 1092 ($\nu^{\text{C-F}}$), 775 ($\nu^{\text{C-Cl}}$). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , δ): 12.14(1H, s, O-H), 7.48(1H, dd, J=4.3, Ar), 7.54-7.59 (3H, m, Ar), 7.64-7.69(1H, dd, J= 2.5&6.5, Ar), 8.11(1H, dd, J=6, Ar), 7.34-7.39(1H, dd, J=2.7&6.2, Ar); MS (m/z , relative abundance, %): 265 (M^+), 128.47(BP).

3-hydroxy-3-(2-methylphenyl)-1-(3-chloro-4-fluorophenyl)triazene (**o-TPHT**): Yellow crystals; Yield: 67%; m.p. 142 °C; Anal. Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClFN}_3\text{O}$: C, 55.82; H, 3.96; N, 15.02. Found: C, 55.63; H, 3.88; N, 14.96; IR (KBr, cm^{-1}): 3442 (O-H), 3182 (N-H), 1510 (N-H), 1414 (N=N), 1316 (N-O), 1236 (C-N), 1200 (N-N), 1055 (O-H), 983 (N-O), 1124 (C-F), 771 (C-Cl). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , δ): 12.06(1H, s, O-H), 7.91(2H, d, J=8, Ar), 7.66 (1H, dd, J=2.5&6.5 Hz, Ar), 7.46-7.49(1H, m, Ar), 7.35-7.40(3H, m, Ar), 2.39(3H, s, -CH₃); MS (m/z): 279 (M^+), 128.76(BP).

3-hydroxy-3-(3-methylphenyl)-1-(3-chloro-4-fluorophenyl)triazene (**m-TPHT**): Golden Yellow powder; Yield: 87%; m.p. 121 °C; Anal. Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClFN}_3\text{O}$: C, 55.82; H, 3.96; N, 15.02. Found: C, 56.31; H, 3.84; N, 14.89; IR (KBr, cm^{-1}): 3448 (O-H), 3227 (N-H), 1519 (N-H), 1415 (N=N), 1337 (N-O), 1233 (C-N), 1207 (N-N), 1050 (O-H), 961 (N-O), 1087 (C-F), 776 (C-Cl). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , δ): 12.11(1H, s, O-H), 7.91(2H, m, Ar), 7.67 (1H, dd, J=2.8&6.5 Hz, Ar), 7.47-7.50(1H, m, Ar), 7.39-7.46(2H, m, Ar), 7.3(1H, d, J=8Hz, Ar), 2.43(3H, s, -CH₃); MS (m/z , relative abundance, %): 265 (M^+), 68.93 (BP).

3-hydroxy-3-(4-methylphenyl)-1-(3-chloro-4-fluorophenyl)triazene (**p-TPHT**): Light Yellow crystals; Yield: 82%; m.p. 118 °C; Anal. Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClFN}_3\text{O}$: C, 55.82; H, 3.96; N, 15.02. Found: C, 55.65; H, 3.86; N, 14.91; IR (KBr, cm^{-1}):

1): 3400 (O-H), 3226 (N-H), 1516 (N-H), 1435 (N=N), 1336 (N→O), 1232 (C-N), 1196 (N-N), 1052 (O-H), 968 (N→O), 1088 (C-F), 775 (C-Cl). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ): 12.06(1H, s, O⋯H⋯N), 7.91(2H, d, J=8, Ar), 7.66 (1H, dd, J=2.5&6.5 Hz, Ar), 7.46-7.49 (1H, m, Ar), 7.35-7.40 (3H, m, Ar), 2.39 (3H, s, -CH₃); MS (m/z, (relative abundance, %)): 265 (M⁺), 128.68 (BP).

Co(II)-BPHT: Lion colored powder; Yield: 78%; m.p. 252-254 °C; Anal. Calcd. for C₂₆H₂₀N₆O₂F₂Cl₂Co: C, 50.62; H, 3.24; N, 13.63. Found: C, 50.22; H, 3.01; N, 13.54.

Co(II)-o-TPHT: Buff colored powder; Yield: 78%; m.p. 204-207 °C; Anal. Calcd. for C₂₆H₂₀N₆O₂F₂Cl₂Co: C, 50.62; H, 3.24; N, 13.63. Found: C, 50.22; H, 3.01; N, 13.54.

Co(II)-m-TPHT: Buff colored powder; Yield: 69%; m.p. above 250 °C; Anal. Calcd. for C₂₆H₂₀N₆O₂F₂Cl₂Co: C, 50.62; H, 3.24; N, 13.63. Found: C, 50.39; H, 3.12; N, 13.59.

Co(II)-p-TPHT: Lion colored powder; Yield: 83%; m.p. 190-193 °C; Anal. Calcd. for C₂₆H₂₀N₆O₂F₂Cl₂Co: C, 50.62; H, 3.24; N, 13.63. Found: C, 50.31; H, 3.08; N, 13.51.

3.2 IR Spectra of complex

IR spectral data of all synthesized Co(II) complexes of hydroxytriazenes are in good agreement with expected range as reported.^[20] The bands at 3440, 3200, 1510 and 1050 cm⁻¹ corresponding to ν^{O-H}, δ^{N-H} and δ^{O-H} respectively, in the spectrum of all hydroxytriazenes disappeared in the spectra of their Co(II) complexes. This is because, when complexes are formed the hydrogen atom is removed, and therefore the band involving hydrogen must disappear. The ν^{N=N} and ν^{N→O} bands for the tautomeric triazene 1 oxide [-NH=N=N(→O)-] are of greater intensity in the complexes appearing at 1430 ± 5 and 1330-1346 cm⁻¹, respectively. The strengthening in the bond shows formation of chelate ring by replacing hydrogen atom. The band ν^{C-N} and ν^{N-N} were assigned as 1233 ± 3 and 1200 ± 10 cm⁻¹ which are present in all hydroxytriazene were merged to one band indicating delocalization of electrons in chelate rings. The greater value of ν^{N-N} stretching indicates strengthening of N-N bond. The results thus confirms complex formation. The results have included in table-1.

Table 1. Characteristic IR bands (cm⁻¹), molar conductance and magnetic moment of the cobalt complexes

Compound	ν _{N=N}	ν _{N→O}	ν _{C-N & ν_{N-N}}	δ _{N→O}	ν _{C-F}	ν _{C-Cl}	Molar conductance mho cm ² /mole
Co(II)BPHT	1428	1346	1224	1003	1095	752	2.5
Co(II)o-TPHT	1430	1331	1226	989	1061	748	3.2
Co(II)m-TPHT	1432	1338	1232	990	1060	770	6.8
Co(II)p-TPHT	1427	1343	1234	1004	1060	798	4.1

3.3 UV spectra and molar conductivity measurements

The electronic spectra of cobalt complexes in DMSO gave a broad high intensity bend around 27,000 ± 30 cm⁻¹ assigned to ligand to metal (L→M) charge transfer. The molar conductance values of the Co(II) complexes in acetonic medium at 10⁻³ M were found in the range of 2.5 to 7 mho cm² mole⁻¹ (table-1), much less than expected for 1:1 electrolytes^[21], hence all complexes are considered as non-electrolytes.

3.4 Magnetic susceptibility measurements

The magnetic moments were measured at room temperature. The observed magnetic moments for the cobalt(II) complexes are in the range 4.37-4.58 BM, indicating tetrahedral environment around Co(II).^[22]

3.5 Thermogravimetric analysis

Typical TGA curve of Co(II)p-TPHT complex showed the absence of water molecules, as sudden weight loss was observed at 212 °C. The total weight loss was 50.51% (calc. 48.39), which corresponds to a weight loss of molecular weight 298.29 units. Similarly, the weight loss at 234-780 °C was 36.31% (36.25), which corresponds to a weight loss of the remaining organic part to cobalt oxide. Thus TGA curves indicate a 1 : 2 complex in accordance with the analytical data.

3.6 Studies of Complex Formation in Solution:

Molar ratio method :

Figure 2 shows typical absorption spectrum for mole ratio method of the complex of hydroxytriazenes with Co(II) ions. The results of study suggest that maximum change of the slope for all the system is observed for the 2 molar ratio of hydroxytriazene ligands for each Co(II) ion corresponding to 1:2 Co(II): hydroxytriazene.

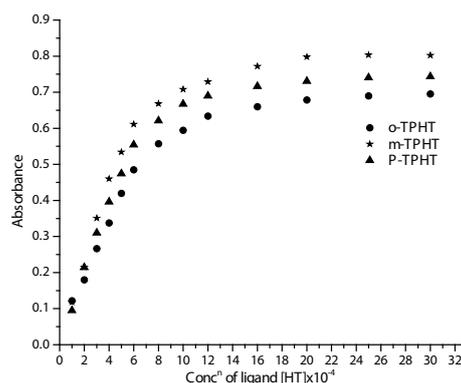


Figure 2. Mole ratio method

Continuous variation method:

Figure 3 presents typical absorption spectra for Job's continuous variation method for all the three complexes exhibiting maximum absorbance value at a hydroxytriazene molar fraction close to 1/3. Job's method confirms the Co(II) to hydroxytriazene ligand ratio is 1:2 for each set of complex.

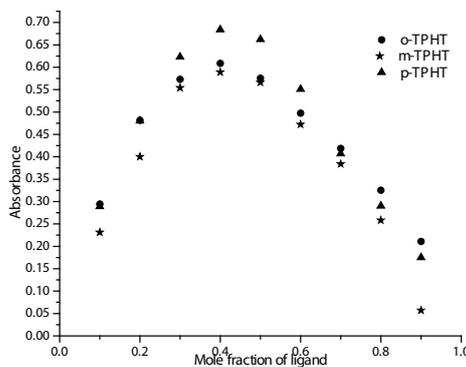


Figure 3 Job's continuous variation method

3.7 Antimicrobial screening:

This study was carried out to investigate the antimicrobial activity of hydroxytriazenes and their Co(II) complexes. The m-TPHT showed promising activity in in-vitro models against *C. albicans* (MIC 25 µg/mL), *C. neoformans* (MIC 50 µg/mL), *T. mentagrophytes* (MIC 50 µg/mL) and *C. parapsilosis* (MIC 50 µg/mL). Compounds BPHT and o-TPHT were found to show good activities against *C. albicans* (MIC 50 µg/mL), *C. neoformans* (MIC 50 µg/mL), *T. mentagrophytes* (MIC 50 µg/mL), *C. parapsilosis* (MIC 50 µg/mL) and *T. mentagrophytes* (MIC 50 µg/mL). In our antimicrobial studies, cobalt complexes excepting Co(BPHT) were found to shown good antifungal activity against *C. albicans*, *C. neoformans*, *S. schenckii* and *T. mentagrophytes* (MIC 50 µg/mL). Neither hydroxytriazenes nor their cobalt complexes have been found to show antibacterial activity at 50 µg mL⁻¹ in in-vitro models (Table-2).

Table 2. Antimicrobial activity of Hydroxytriazenes and their cobalt complexes (MIC's in µg/mL)

Compounds	Minimum inhibitory conc. (MIC) in against-									
	Bacteria				Fungi					
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
BPHT	>50	>50	>50	>50	50	50	>50	50	>50	50
o-TPHT	>50	>50	>50	>50	50	50	>50	50	>50	50
m-TPHT	>50	>50	>50	>50	25	50	>50	50	>50	50
p-TPHT	>50	>50	>50	>50	>50	>50	>50	50	>50	>50
Co(II)BPHT	>50	>50	>50	>50	>50	>50	50	50	>50	>50
Co(II)o-TPHT	>50	>50	>50	>50	50	50	50	50	>50	>50
Co(II)m-TPHT	>50	>50	>50	>50	50	50	50	50	>50	>50
Co(II)p-TPHT	>50	>50	>50	>50	50	50	50	50	>50	>50

Bacteria

- A. *E. coli* (ATCC9637),
- B. *Pseudomonas aeruginosa*,
- C. *Staphylococcus aureus*,
- D. *K. Pneumoniae*

Fungi

- E. *Candida albicans*
- F. *Cryptococcus neoformans*
- G. *Sporothrix schenckii*
- H. *Trichophyton mentagrophytes*
- I. *Aspergillus fumigatus*
- J. *Candida parapsilosis* (ATCC-22019).

4. CONCLUSION

We synthesized a series of hydroxytriazenes having chloro fluoro substituents as a bidentate chelating agent. Neutral Co-BPHT, Co(II)o-TPHT, Co(II)m-TPHT and Co(II)p-TPHT complexes were obtained by ligand reactions with cobalt nitrate. The compounds were fully characterized by elemental analyses, FT-IR, ¹H NMR, TGA, molar conductance and magnetic susceptibility measurement methods. It has been confirmed by IR that hydroxytriazenes are coordinated to cobalt via hydroxyl and diazo nitrogen. The results show tetrahedral geometry for cobalt complex. The thermogravimetric analyses showed that absence of coordinated water and the complexes decompose in two stages in first partial loss of the organic moiety, and final-

ly the cobalt oxides remained. Results of mole ratio and jobs method has suggested 1:2 stoichiometry of Co(II) and Hydroxytriazenes, respectively. Antimicrobial activities are also reported as minimum inhibitory concentration (MIC) values, defined as the lowest concentration of an antimicrobial that visibly inhibits growth of the bacteria after overnight incubation. These results may be used to develop new compounds involved in analytical, catalytic, bioorganometallic or medical applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to CDRI Lucknow for providing antimicrobial activity, The SAIF, IIT Madras, Chennai for providing spectral analysis facility and for financial support from CSIR New Delhi

REFERENCES

1. Zabeen R, Goswami AK, Purohit DN, Chim. Acta Turc. 1994, 22, 22.
2. Sharma K, Maroo U, Maroo P, Chauhan RS, Goswami AK, Purohit DN, Asian J. Chem. 1999, 11, 1067.
3. Jain CP, Chauhan RS, Goswami AK, Purohit DN, Asian J. Chem. 2000, 12 909.
4. Paliwal K, Gorji D, Kumar S, Naulkha N, Goswami AK, Purohit DN, Asian J. Chem. 2001, 13, 299.
5. Khan S, Dashora R, Mehta A, Goswami AK, J. Indian Chem. Soc. 2003, 80 793.
6. Naulakha N, Goswami AK, J. Indian Chem. Soc. 2004, 81, 438.
7. Horner M, Giglio VF, Iglesias BA, Martien PR, Michelot TM, Brenner LG, Paraginski GL, Horner R, Brazilian J. Pharm. Scie. 2008, 44, 441.
8. Hura IS, Naulakha N, Goswami AK, Shrivastav MK, Indian J. Microbiology, 2003, 43, 275.
9. Goswami AK, Purohit DN, Anal. Scie. 2001, 17, 789.
10. Jain CP, Chauhan RS, Goswami AK, Bioscie. Biotech. Res. Asia 2006, 3, 381.
11. Singh K, Patel P, Goswami AK, E.J.Chem. 2008, 5, 1144.
12. Chauhan LS, Jain CP, Chauhan RS, Goswami AK, Asian J. Chem. 2007, 19, 4684.
13. Chauhan LS, Jain CP, Chauhan RS, Goswami AK, Adv. Phaemacol. Toxicol, 2006, 7, 73.
14. Chauhan LS, Jain CP, Chauhan RS, Goswami AK, J. Chem. Pharm. Res. 2010, 2, 539.
15. Baroliya PK, Mehta A, Dashora R, Chauhan RS, Goswami AK, Res. Chem. Intermed. 2012, 38, 2149.
16. Rosenberg B, VanCamp L, Krigas T, Nature, 1965, 205, 698.
17. Giaccone G, Drugs, 2000, 59, U4.
18. Purohit DN, Nizamuddin J, J. Indian Chem. Soc. 1983, LX, 712.
19. Purohit DN, Sogani NC, J. Indian Chem. Soc. 1964, 41, 160.
20. Purohit DN, Spectrophotometrica Acta, 1985, 41, 873.
21. Geary WJ, Coord. Chem. Rev. 1971, 7, 81.
22. Figgis BN, Lewis J, In Lewis J, Wilkins RG Eds, Modern Coordination Chemistry; Interscience Publishers Inc. New York, 1960; 400-454

-
23. Tandon A, Mukerji AK, Verma PS, Mukerji SK, Syn. React. Inorg. Met. 1991, 2, 479.
 24. Zeinab H, Abd El-wahab, J. Coord. Chem. 2008, 61, 1696.
 25. National Committee for Clinical Laboratory Standard, 1997. Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of yeast, approved standard. Document M27-A. National Committee for Clinical Laboratory Standards, Wayne, PA, USA.
 26. National Committee for Clinical Laboratory Standard, 1998. Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of conidium forming filamentous fungi: proposed standard. Document M38-P. National Committee for Clinical Laboratory Standard, Wayne, PA, USA.

INFORMACIÓN GENERAL

INFORMACIÓN DE CURSOS, CONGRESOS, SIMPOSIUMS

ALIMENTACIÓN Y BIOQUÍMICA

XXIX SALÓN DE GOURMETS . FERIA INTERNACIONAL DE ALIMENTACION Y BEBIDAS DE CALIDAD

13, 14, 15 y 16 de abril de 2015. FERIA DE MADRID, IFEMA. MADRID
Salón de Gourmets es el mayor evento europeo dedicado en exclusiva a los productos delicatessen, el escaparate anual más importante de alimentos y bebidas de alta gama.

Profesionales procedentes de Estados Unidos, Australia, Japón, México, Singapur, China... mas una representación de suizos, franceses, holandeses, checos, daneses, finlandeses o belgas, otorgan a esta feria el carácter internacional que ostenta desde 1992, reconocimiento otorgado por la Secretaría de Estado para el Comercio. Personas y productos llegados de todos los puntos del planeta se encuentran en este evento de referencia de los alimentos y bebidas de calidad.

Más información: https://www.gourmets.net/salon/visitar/razones_para_visitar

BTA. LA FERIA INTERNACIONAL DE MAQUINARIA, TECNOLOGÍA E INGREDIENTES PARA LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

21 - 24 ABRIL 2015. RECINTO GRANVIA. BARCELONA

Bta. es la feria con la oferta más innovadora y diversa en maquinaria y tecnología para la industria alimentaria y se organiza en 3 salones: Tecnocárnica, Tecnoalimentaria e Ingretectno. Su celebración conjunta con HISPAC, el salón internacional del envase, la convierte en la mayor feria de tecnología para la alimentación que se celebrará en Europa en 2015. Acogerá a más de 500 empresas expositoras. En 2012, 519 marcas estuvieron presentes, de las cuales 263 procedían de 30 países diferentes. Al finalizar el salón, 9 de cada 10 expositores habían confirmado su participación en Bta. 2015.

Más información: <http://www.bta-bcn.com/evento>

FARMACIA Y COSMETICA

APAHA 2015. APHA'S ANNUAL MEETING AND EXPOSITION. 27 - 30 MARCH 2015. SAN DIEGO, CA EEUU.

The APhA Exposition is a one-of-a-kind marketplace to visit and explore with 150 exhibiting companies. APhA attendees meet face-to-face with industry leaders and organizational representatives as they demonstrate new products, discuss exciting new services, and answer your questions.

More information: <http://www.apha-meeting.org/index.cfm?do=cnt.page&pg=1014&cb=2012>

FCE PHARMA - FCE COSMETIQUE 2015. INTERNATIONAL EXHIBITION OF TECHNOLOGY FOR THE PHARMACEUTICAL INDUSTRY.

12 - 14 MAY 2015. TRANSAMERICA SPA CENTER. SAO PAULO, BRAZIL

FCE Pharma focuses on the production chain in the pharmaceutical sector, especially the phases of manufacture, supply and distribution of products and services.

FCE Pharma attracts a qualified public of professionals associated with the pharmaceutical industry, suppliers, distributors and dealers of the country. The ideal spot for business in the pharmaceutical industry offering a vision of the future, product innovations, equipment and services, all in one place.

More information: <http://www.fcepharma.com.br/en/>

INGENIERIA INDUSTRIAL

COLLISION REPAIR EXPO 2015. 16 - 18 APRIL 2015. MELBOURNE EXHIBITION CENTRE. MELBOURNE, AUSTRALIA

The Collision Repair Expo returns to Melbourne in 2015 with the nation's most comprehensive exhibition of body finishing materials, crash repair equipment and tools.

Hosted every two years by the Australian Automotive Aftermarket Association (AAAA), the 2015 Expo will be held at the Melbourne Exhibition Centre 16 - 18 April. The Collision Repair Expo is directed by a committee of collision repair executives representing key brands exhibiting at the Expo. This is a trade only show run by the industry for the industry.

Up to 55 top Australian and international brands will exhibit at Expo and the major corporate sponsor once again is AkzoNobel/Sikkens. Equipment demonstrations will be a highlight, including the return of Lowbake with their popular onsite spray booth featuring regular live and interactive demonstrations from the major refinish suppliers. The Collision Repair Expo will be co-located with the Auto Aftermarket Expo. Entry is free and visitors will be able to check out a combined total of about 400 exhibits over nearly five acres of display space.

More Information: www.collisionrepair.com.au/visitor

ICEB 2015. THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON EXTRUSION AND BENCHMARK. ALUMINIUM TWO THOUSAND CONGRESS.

12-16 MAY 2015. PALAZZO DEGLI AFFARI. FLORENCE, ITALY

After 8 editions, it has become a very important and irreplaceable meeting point for all the operators working in the Aluminium industry.

Highly qualified "Aluspecialist" from companies, universities and associations come from all over the world to present to a specialized and international audience the most innovative technologies and applications in the aluminium field.

The International Conference on Extrusion and Benchmark (ICEB) has become the biggest event in Europe related to the recent developments on Extrusion Technology and its analysis by FEM simulation.

The aim of the conference is to join together technical and scientific experts, to widespread their knowledge and to form an international commu-

nity for the discussion of state of the art, as well as future developments, in the field of extrusion and in its most powerful tool, the numerical simulation.

To analyse all the aspects of the Aluminium chain, to meet colleagues from around the world, to join together technical and scientific experts, to exchange ideas and advices and to give your own contribution to the growth of the aluminium industry and the improvement of technology. Customers and suppliers can improve their business and become stronger as an "aluminium community".

Aluminium unique properties such as flexibility, ductility, recyclability, corrosion resistance and compatibility with other materials, make this metal perfect for an infinite variety of uses.

Thanks to its endless and valuable features, aluminium is used in many industries to make millions of different products and is increasing its importance for the world economy. Ultra-light alloys on the other side are becoming ever more interesting for several critical applications. Aluminium and light alloys are fully recyclable, thus being the biggest "friends" of the environment.

For all these reasons, aluminium and light alloys are considered strategic materials for industry in the future!

Extrusion companies, Extruded Profiles Users, Anodizing and Coating companies, Foundry and Cast Houses, Billet DC casters, Press and Equipment Builders, Dies and Tools Makers, Academic and Industrial Researchers, Alloys specialists, Software Houses, Software Distributors, Suppliers of instruments, devices and products for extrusion industry, manufacturers of architectural frames for windows, curtain wall, manufacturers in automotive sector, etc.

Aluminium Two Thousand and ICEB congress will also appeal to aluminium distributors, architectural designers, and mechanical engineers - particularly those in the extrusion and casting industry. Financial investors will also be interested.

More information: www.aluminium2000.com/index.php/en/event-profile

INGENIERIA Y BIOINGENIERIA

NFMT 2015. BUILDING OPERATION MANAGEMENT'S

10 - 12 MARCH 2015. BALTIMORE CONVENTION CENTER. MARYLAND USA

The National Facilities Management and Technology (NFMT) Conference and Expo is a Free three-day event that gives you customizable facilities management training, product discovery and unlimited networking. Your take-aways will be new best practices, operational strategies, tricks of the trade, new relationships, fresh ideas and innovative solutions that will help you manage your facilities more productively in 2015. It's all in one place, at one time. If you are in any way involved in facilities management, maintenance or operations, NFMT is for you.

More information: <http://www.nfmt.com/baltimore/findoutmore.asp>

EBSA 2015. 18TH ANNUAL MEETING OF THE EUROPEAN BIOSAFETY ASSOCIATION: ORCHESTRATING A (BIO)SAFE WORLD.

21 - 24 April 2015. AUSTRIA CENTER VIENNA. VIENNA AUSTRIA

The main theme of the conference being 'Orchestrating a biosafe world'. As part of the effort of the Conference Programme Working Group (CPWG) to establish an attractive scientific programme, you are invited to submit papers for presentation within the main conference. In particular speaker slots have been reserved for papers that fit with one of the following themes: Biosafety aspects of working with animals. Biosafety in clinical settings. Communicating risk Field to lab & hospital. The person presenting a paper selected for oral presentation will benefit from having the conference registration fee waived.

More information: http://www.eb-saweb.eu/EBSA_18.html

INGENIERIA QUÍMICA

AAPG 2015 ANNUAL CONVENTION AND EXHIBITION. EXPLORING THE SUMMIT OF PETROLEUM GEOSCIENCES.

31 MAY - 03 JUNE, 2015 | DENVER, COLORADO

The world's geosciences community meets at ACE:

Industry strength: As the globe's pre-eminent geosciences organization, AAPG is uniquely positioned to attract a focused audience of geoscience

professionals and leaders from around the world

Target audience: Approximately 8,500 geologists, geophysicists and engineers from around the world will be at ACE

Technical Content: Peer-selected oral and poster presentations attract industry experts who appreciate the strength of the ACE technical program International Appeal: On average, 1,350+ geoscientists from outside the U.S. attend ACE each year making it the perfect place to make global contacts

Updates:

Call for Abstracts now closed.

Exhibit space available. Sign up now. AAPG has chosen to return to the reemerging energy epicenter of Denver, Colorado next year making it a can't-miss event in 2015. Denver has consistently drawn some of the highest-recorded crowds for ACE, and preliminary signs indicate that the 2015 event won't disappoint. ACE is a world-class event, regularly attracting an average of 6,900 global attendees - geologists, geophysicists and engineers all looking for products and services to maximize their companies' reserves potential. The breadth and depth of the technical program is international in scope and appeals to multiple geosciences disciplines. ACE also boasts the International Pavilion, a place where exploration and investment professionals gather. It is the place to see, discuss and understand where our industry is headed.

More Information: <http://ace.aapg.org/2015/>

77th EAGE CONFERENCE & EXHIBITION 2015. EARTH SCIENCE FOR ENERGY AND ENVIRONMENT

01 - 04 JUNE 2015. IFEMA, MADRID.

Society today, fed by the massive pool of knowledge and the speed of current communications, is exerting a healthy pressure on our scientific community to mitigate the dependence on fossil fuels and, with that, improve our environment.

Nevertheless, I feel obligated to ask myself two questions: What if efficient alternatives take longer than expected? What if fine-tuning of global climate models indicates more complex interactions between natural and man-made effects than currently accepted?.

More information: <http://www.eage.org/event/index.php?eventid=1237&Opendiv=s3>

MEDIO AMBIENTE

WORLD SUSTAINABLE ENERGY DAYS.

5 FEBRUARY - 01 MARCH 2015. STADTHALLE WELS.AUSTRIA.

Leading tradeshow on renewable energy and energy efficiency with annually 100,000 visitors and 1,600 exhibitors

25 - 26 February: Professional Visitors' Days

27 February - 01 March: General Public Days

The ÖÖ Energiesparverband, the energy agency of Upper Austria and one of Europe's largest energy advice and information providers, offers energy advice on a range of topics at its large stand in Hall 20. The ÖÖ Energiesparverband provides information and advice for private households, businesses and municipalities on energy efficiency, renewable energy, innovative energy technologies and financial support programmes. A special part of the stand is dedicated to energy-efficient lighting, where particularly LED lighting products and solutions are exhibited.

More information: <http://www.wsed.at/en/programme/>

SI BIOENERGÍA - I SALÓN INTERNACIONAL DE BIOENERGÍA . 17 - 20 MARZO 2015.FERIA ZARAGOZA. ZARAGOZA

Diseñada para centralizar y canalizar las necesidades y expectativas del sector, SI Bioenergía nace con el objetivo de fomentar el negocio, el desarrollo y la innovación en el sector de la bioenergía. Sin duda, el mejor escaparate para posicionar las marcas y los productos entre los profesionales y, por qué no, ante el consumidor final, además de una valiosa herramienta para fomentar una imagen positiva del sector. Un proyecto amplio que tiene en la feria el punto de encuentro ideal y su motor, que crea oportunidades para el conjunto del sector.

Se trata de una destacada convocatoria profesional que creará sinergias entre ambos certámenes, teniendo en cuenta que FIGAN, feria líder del sector agropecuario, reúne a un mercado donde la bioenergía juega un papel

muy importante para la generación de calor en las instalaciones agroindustriales y en uso doméstico, así como en las instalaciones y plantas de biogas.

Esta feria ofrece un marco sectorial de primer nivel para la promoción de toda la tecnología y soluciones para un sector en expansión que crea una importante actividad económica y genera grandes oportunidades de negocio, centradas en el ahorro de los consumidores y la mejora del medio ambiente.

Más información: <http://www.feriazaragoza.es/default.aspx?info=0031B0/>

SUSTAINABILITY LIVE 2015.

21 -23 APRIL 2015. NEC BIRMINGHAM. UK

The brand NEW Sustainability Live Conference launches at the 2015 event. With content produced by edie.net, this three-day inspirational event will focus on the issues of strategic importance to a C-suite and director level audience. Delivering a top-line view of the major business and political drivers affecting the industry, along with networking events, advice and strategic tips from thought leaders, the NEW Sustainability Live Conference is set to establish itself as THE Sustainability event of the year.

More information: <http://www.sustainabilitylive.com/>

CEB@ CLEAN ENERGY BUILDING. 20 - 22 MAY 2015. STUTTGART TRADE FAIR CENTRE. GERMANY

Energy efficient buildings, regenerative energy production and technical building equipment - these are the three pillars of the CEB@.With a new name and slogan: "CEB@ CLEAN ENERGY BUILDING ...Think Future", the international trade fair and conference is not only freshening up its image in the economic hub of Stuttgart, but is expanding its role as the central industry meeting point and driving force for resource efficiency, decentralization and healthy living standards by uniting renewable energies with building technology.

Innovative themes such as storage technologies, efficient lighting and green energy services will accompany the three core topics. Some of the key services covered include energy management, financing and insurance.

Several conferences, symposiums and workshops featuring internationally renowned speakers will round off the program of the CEB@. Use this opportunity to take advantage of this optimal platform to gather qualified and innovative information on future oriented trends. A solid network of supporters from the political, economic and scientific arenas presents the ideal starting point for effective high level networking.

More information: <http://www.cep-expo.de/messekompakt/ceb-konzept.html?L=1>

PLASTICOS Y POLÍMEROS

PLAST 2015. INTERNATIONAL EXHIBITION FOR PLASTICS AND RUBBERS INDUSTRIES.

5 - 9 MAY 2015. FIERA MILANO. MILAN ITALY

PLAST, held in Milan every three years, is one of the most important exhibitions for plastics and rubber industry worldwide.

The whole range of products is represented in PLAST exhibits areas:

Injection moulding, extrusion, blow moulding, thermoforming and welding machines. machines for foam, reactive and reinforced resins molds and dies, laboratory control and test equipment, ancillary equipment for plastics and rubber processing machines for secondary processing, finishing, decorating, marking and plastics packaging, as downstream equipment machines and equipment for the plastics and rubber recovery and recycling raw materials, acrylics, polyamides, polyolefinics, styrenes, vinyls, thermoplastic polyesters, thermosets, fluoropolymers, elastomers, pigments, colourants, masterbatches, fillers, reinforcements, additives, process auxiliaries and other plastics secondary and regenerated raw materials, R PET R PE, R PP, ABS R, R PVC, regenerated elastomers, composites, plastic and rubber alloys and other materials semi-finished and finished products, household, electrical, electronic, industrial and agricultural applications and other plastics and rubber applications and processes product design, manufacturing and reconstruction services and other services for the plastics and rubber industry.

More information: <http://www.plastonline.org/en/presentation/plast-profile/>

HISPACK 2015. SALÓN INTERNACIONAL DEL EMBALAJE 21 - 24 ABRIL 2015. RECINTO DE GRAN VIA. BARCELONA

El packaging es impacto e innovación, distingue y ayuda a crear valor. En Hispack compartimos esta manera de vivir el sector y la reflejamos en nuestra misión y forma de actuar.

En 2015 tendremos un Hispack renovado, donde serán protagonistas la innovación y el compromiso con nuestros clientes para garantizarle una experiencia única en torno al envase, embalaje y la PLV.

More information: <http://www.hispack.com/home>

QUÍMICA ANALÍTICA

4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIO-SENSING TECHNOLOGY.

10 - 13 MAY 2015. SHERATON LISBOA HOTEL & SPA. LISBON, PORTUGAL

Bio-sensing technologies are of increasing importance in healthcare, agri-food, environmental and security sectors, and this is reflected in the continued growth of global markets for such technologies. This two and a half day Conference will provide a forum for accessing to the most up-to-date and authoritative knowledge from both commercial and academic worlds, sharing best practice in the field as well as learning about case studies of successfully integrated bio-

sensing technologies. The meeting will provide an opportunity to highlight recent developments and to identify emerging and future areas of growth in this exciting field.

Following the success of the first 3 conferences, the 4th International Conference on Bio-Sensing Technology will continue to bring together leaders from industry and academia to exchange and share their experiences, present research results, explore collaborations and to spark new ideas, with the aim of developing new projects and exploiting new technology for bio-sensing applications.

The conference will include:

Presentations from leading specialists highlighting new opportunities in bio-sensing technologies. An opportunity to share best practice in the integration of technologies for bio-sensing. An exhibition of leading-edge, commercial technology. A poster forum for unveiling new research ideas and concepts. Networking opportunities A strong industry focus with companies presenting their technologies.

More Information: <http://www.biosensingconference.com/>

PITTCON'2015 CONFERENCE & EXPO.

8 - 12 MARCH, 2015. ERNEST N. MORIAL CONVENTION CENTER. NEW ORLEANS, LA USA

Science is a dynamic and constantly evolving discipline. Every day, all over the world, scientists are making new discoveries; formulating new medi-

nes to enhance the quality of life and solving global environmental, energy and food related challenges.

Additionally, to keep pace with advancements, leading companies are continually developing new equipment, software, and services to help make laboratories operate more effectively and efficiently. Pittcon, a vital resource for knowledge, happens yearly to help keep you informed of, connected to and up-to-date on these significant ongoing findings and new instrumentation in areas such as, but not limited to:

“What did you enjoy most about Pittcon?”

“Meeting a wide variety of people, discussing technology and the seminar on cancer nanotechnology.”

“Ability to network, short courses, and becoming aware of companies/brands/products of which I wasn't previously aware.”

“Seeing presentations from my peers/colleagues/collaborators was very exciting, especially those from Europe. Pittcon is truly the hub of analytical chemistry and it brings lots of brilliant people together.”

Pittcon 2014 Conferees

Life Sciences. Environmental Science. Food Science. Drug Discovery. Fuels & Energy. Nanotechnology. Water & Wastewater. Agriculture.

More Information: <http://pittcon.org/conferees/>

NOVEDADES TÉCNICAS

LINEALES REFRIGERADOS DE TEMPERATURA MEDIA CON SISTEMA HÍBRIDO R-404A/CO2, SE RECONVIERTEN A LA REFRIGERACIÓN MÁS SOSTENIBLE OPTEON® XP40 DE DUPONT EN UN SUPERMERCADO ITALIANO

En un proyecto piloto, en julio de 2014, ingenieros italianos de la contratista CREA SpA, de Milán, han convertido en un supermercado de Milán el lineal de temperatura media (MT) de refrigeración en un sistema híbrido R-404A/CO2 con Opteon® XP40 (R-449A) de DuPont. En comparación con el R-404A, este nuevo refrigerante, con su valor GWP de 1397,

tiene evidentemente un potencial menor de calentamiento global y forma parte de la cada vez mayor gama de refrigerantes con bajo potencial de calentamiento atmosférico de la compañía. Puede reemplazar al R-404A y R-507A, que se utilizan en la actualidad para usos comerciales e industriales y sistemas de expansión directa de baja temperatura, tanto en nuevos equipos como en la reconversión de sistemas ya existentes.

El pack compresor de refrigeración MT del sistema híbrido R-404A/CO2 consta de seis compresores de tornillo con válvulas de expansión electrónicas Bitzer, que cubren 73 armarios

y 7 cámaras frigoríficas. Se entró en el software de control para preparar la reconversión de los datos para Opteon® XP40.

Más información: http://us.vocuspr.com/Newsroom/MultiQuery.aspx?SiteName=DupontEMEA&Entity=PRAsset&SF_PRAsset_PRAssetID_EQ=129502&XSL=NewsRelease&IncludeChildren=True&Lang=Spanish

HANSAPRINT ES EL PRIMER IMPRESOR QUE ADQUIERE LA NUEVA IMPRESORA DE PRODUCCIÓN

POR INYECCIÓN DE TINTA RICOH PRO VC60000.

Hansaprint, una imprenta puntera de Finlandia que forma parte de ts-group, será la primera compañía del mundo en instalar la nueva Ricoh Pro VC60000, un equipo de producción continua por inyección de tinta de nueva generación que ha sido diseñado para proporcionar los mejores resultados en la impresión de publicidad directa, libros y material de marketing. Hansaprint ha añadido a la impresora una unidad de imprimación previa que permite ampliar la gama de soportes, incluidos estucados offset; una unidad de barnizado protector para dotar a los papeles estucados de una capa resistente a arañazos y rozaduras, y una unidad de secado por aire caliente para trabajos de muy alta cobertura.

Más información: <http://www.rioh.es/sobre-rioh/noticias/2014/hansaprint-rioh-pro-vc60000.aspx>

ATLAS COPCO LANZA 75 DM PARA LA GAMA GRANDE MERCADO BARRENO ROTATORIO

Atlas Copco se complace en presentar lo último en la línea de Drillmaster (DM) resistente y fiable. Diseñado para llenar la brecha entre la LMD y el Pit Viper 275, 75 de Atlas Copco DM ya está disponible en la no-Tier 4 mercados. DM 75 Rotary equipo de perforación de barrenos - de gran alcance. Fabricado en Nanjing, China, el 75 DM es adecuado para la perforación rotatoria de 9 "a 10-5 / 8" (229-270 mm) agujeros, con opciones de compresores de alta y baja presión. El diseño de los componentes y espacios eléctricos sobre la cabina hidráulica se toman directamente de sus hermanos mayores en la línea de DM. Ya habiendo sido puestos a prueba en Europa del Este, el 75 DM es ideal para la perforación en aplicaciones de roca dura como el mineral de hierro y cobre. En su primera prueba en una aplicación, el 75 DM ha promediado unos controlados 8.000 a 9.000 del metro perfora-

do por mes con una tasa de disponibilidad del 95%. Ofrenda 34 toneladas (75.000 lbf) de telecine, el 75 DM tiene una capacidad máxima de profundidad de 51,2 m (168 pies). Con un peso que oscila entre 68.000 a 85.000 kg (£ 149,600 a £ 187,600), el 75 DM ofrece una huella global más pequeño que su homólogo PV-275. El primer taladro configurado para la exportación era una máquina estándar enviado a un cliente en Europa del Este.

Más Información: http://www.atlascopco.us/usus/news/productnews/atlas_copco_releases_dm_75_large_range_blasthole_---_20141114_20_58.aspx

NOTICIAS DE EMPRESAS

ISS ESPAÑA, PRIMERA EMPRESA DE SERVICIOS GENERALES QUE OBTIENE LA ISO 50001

ISS España da un paso más en su compromiso con el medio ambiente al convertirse de nuevo en la primera empresa de servicios generales en España que obtiene el nuevo estándar de gestión energética ISO 50001. Concretamente, ha sido su oficina ubicada en l'Hospitalet de Llobregat (Barcelona) la que ha recibido esta certificación, reconocida a nivel internacional, y que pone de manifiesto el compromiso de la compañía, líder en la integración de servicios generales, por obtener un mayor control sobre la demanda de energía.

La norma ISO 50001 garantiza que el centro de trabajo ha experimentado una mejora en términos de uso, consumo y eficiencia energética mediante la implementación de una serie de medidas cuyo principal objetivo es incrementar la competitividad de la oficina combinando un ahorro de costes económicos y una mayor preservación del medio ambiente.

Más información: <http://www.es.issworld.com/es-ES/sala-prensa/noticias>

GMV PARTICIPA EN EL DESAFÍO ARGOS DE LA EMPRESA PETROLERA Y GASÍSTICA TOTAL

El Desafío ARGOS (Autonomous Robot for Gas & Oil Sites) es una competición de 3 años patrocinada y gestionada por la compañía petrolera y gasística TOTAL, con el apoyo de la Agencia Nacional francesa de Investigación (ANR). Esta convocatoria tiene por objeto fomentar el desarrollo de capacidades robóticas avanzadas en entornos de petróleo y gas. Como resultado del proceso de evaluación realizado por la ANR, TOTAL ha financiado a cinco equipos para que compitan entre ellos.

Durante los últimos años, GMV ha identificado el sector de la robótica móvil como un área de alto interés para la aplicación directa de sus conocimientos heredados de la navegación por satélite, la aviónica y el desarrollo de los sistemas críticos de software de a bordo. De acuerdo a esta visión estratégica la multinacional tecnológica española lidera uno de los equipos que competirán en el Desafío ARGOS, consorcio en el que también participan la compañía portuguesa IdMind como fabricante de robots, el Centro

de Automática y Robótica del CSIC y la Universidad Politécnica de Madrid (UPM-CAR) como socio académico.

Más información: www.gmv.es

DOW CHEMICAL IBÉRICA Y ULMA PACKAGING TRABAJAN JUNTOS EN NUEVOS ENVASES SOSTENIBLES PARA PESCADO ELABORADO

Las empresas Dow Chemical Ibérica y ULMA Packaging, ambas pioneras en sus respectivos sectores, están desarrollando nuevas soluciones tecnológicas para disminuir la huella de carbono de los envases de pescado elaborado, a la par que mejorar su reciclabilidad. Este proyecto, denominado EcoFishPack, cuenta con apoyo del CDTI (Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial) a través del programa EEA-GRANTS (Mecanismo Financiero del Espacio Económico Europeo), que promueve la colaboración bilateral entre España y Noruega, así como con la colaboración de AINIA CENTRO TECNOLÓGICO (España) y NOFIMA (Centro Tecnológico de Noruega).

Reducir el espesor del film para envasado de pescados elaborados, mejorando a la vez su sellado con el envase y las propiedades barrera del mismo para preservar las condiciones del pescado elaborado envasado, es el reto que ha asumido Dow Chemical en este proyecto.

Para este proyecto de investigación, la Compañía desarrollará nuevos materiales que ofrezcan mayores prestaciones y sean más sostenibles, al ser Dow fabricante y suministrador de referencia mundial en materiales para el mercado de envases para alimentación.

ULMA Packaging, líder mundial en tecnología de maquinaria para la industria de envasado, une sus fuerzas a Dow en el proyecto conjunto Eco-FishPack, al estar trabajando ya en el desarrollo de maquinaria de envasado que permita una reducción significativa del consumo energético.

Para ello, se han planteado innovaciones en diferentes líneas de trabajo: hacer más óptimos los sistemas de soldadura de la maquinaria para mejorar la calidad del envase final, minimización de pérdidas y mermas de material en el proceso de envasado y disipación de calor del equipo de envasado que no repercuta en el proceso y en el producto.

Más información: <http://www.dow.com/iberica/es/news/news.htm>

REPSOL PRODUCIRÁ POLIETILENO METALOCENO

Repsol es el primer licenciario de Chevron Phillips Chemical para implementar su innovadora y diferenciada tecnología para producir polietileno metaloceno.

Esta tecnología permite a Repsol incrementar su cartera de productos y continuar ofreciendo productos de alto valor. Con este acuerdo Repsol continúa invirtiendo en Europa demostrando su compromiso con sus clientes de polietileno.

La División Química de Repsol ha llegado a un acuerdo para adquirir la tecnología propiedad de Chevron Phillips Chemical para la producción de polietileno metaloceno de baja densidad.

Repsol implementará esta novedosa tecnología en su complejo industrial integrado de Tarragona, que ya utiliza la tecnología Chevron Phillips Chemical Martech™ SL Loop Slurry.

Repsol es el primer licenciario de Chevron Phillips Chemical en implementar esta innovadora y diferenciada tecnología para producir polietileno metaloceno, complementando así su cartera de altas prestaciones para soluciones de filme y embalaje. La tecnología de Chevron Phillips Chemical para la producción de polietileno metaloceno permite a Repsol aumentar su cartera de productos y le da la oportunidad de ofrecer productos de mayor valor que aseguren su apuesta por la diferenciación de productos y las especialidades. Con este acuerdo Repsol continúa invirtiendo en Europa, lo que demuestra el compromiso que mantiene con sus clientes de polietileno.

Más información: http://www.repsol.com/es_es/productos-servicios/quimica/actualidad/np-repsol-producira-polietileno-metaloceno.aspx

AIR PRODUCTS SUMINISTRARÁ SU TECNOLOGÍA E HIDRÓGENO A 19 ESTACIONES DE SERVICIO DE FIRSELEMENT EN CALIFORNIA

Air Products, líder mundial en tecnología de repostaje de hidrógeno, ha firmado un acuerdo para suministrar su tecnología de repostaje a la red inicial formada por 19 estaciones de servicio de hidrógeno de FirstElement Fuel, Inc. que se construirán por toda California durante 2015. Las estaciones de repostaje de hidrógeno SmartFuel® se proporcionarán a FirstElement Fuel, Air Products suministrará su tecnología e hidrógeno a 19 estaciones de servicio de FirstElement en California tras el éxito de esta compañía en la consecución de numerosas ayudas del programa de estaciones de servicio de hidrógeno de la California Energy Commission (CEC). Air Products será también el proveedor de hidrógeno para cada una de las 19 estaciones de FirstElement Fuel, que se abrirán al público en un momento en el que varios fabricantes de automóviles se preparan para lanzar al mercado californiano automóviles de pila de combustible en 2015.

Más Información: <http://www.carburos.com/company/news-center/2014/10/1029-air-products-to-supply-technology-and-hydrogen-for-firstelement-fuel-fueling-station-spanish.aspx>

ROS ROCA DISEÑA UN VEHICULO RECOLECTOR QUE REDUCE LAS EMISIONES DE Co2 en un 50%

Ros Roca, líder mundial en soluciones integrales de gestión de residuos y limpieza urbana, presenta sus novedades smart en el stand B228 del Smart City Expo & World Congress, el principal evento mundial sobre ciudades inteligentes

La compañía expone como principal novedad en la feria el Urban Vehicle, un nuevo modelo híbrido que consigue el máximo de eficiencia en sostenibilidad ambiental y económica. A nivel medioambiental, por ejemplo, permite reducir la emisión de CO2 en un 50% por cada tonelada de residuos recogida. Se trata de un vehículo muy ligero que incrementa en un 30% la capacidad de carga y consume la mitad de combustible.

El Urban Vehicle ha sido diseñado durante los últimos 4 años por un Consorcio liderado por la filial inglesa de Ros Roca, Dennis Eagle, en el que han participado diferentes empresas y organismos, como es el caso de MIRA (consultora de ingeniería avanzada, investigación y pruebas, con sede en Gran Bretaña).

Ros Roca también presentará en Smart City otras novedades, como por ejemplo un contenedor sensorizado que permite la recolección geocalizada y avisa de un posible incendio o volcado.

Asimismo, la compañía también mostrará la Citycat 5006, única barredora en el mercado que cumple la estricta normativa Euro 6. Se trata de un vehículo ligero y tecnológicamente avanzado, que permite realizar la limpieza viaria consumiendo menos combustible y reduciendo la contaminación.

Más información: <http://www.rosroca.com/es/sala-de-prensa/noticias.html>

AFINIDAD

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

ÍNDICE

Año 2014

Tomo LXXI

Números 565-568

AUTORES (por orden alfabético)

	Pág.		Pág.
Abad, C.	129 - 138	González Suárez, E.	274 - 278
Aguilar-Ruiz, J.S.	219 - 227	González-Chávez, J.L.	228 - 233
Agulló, N.	7 - 13	Goswami, A.K.	305 - 310
Agut, M.	14 - 19	Gracia Villar, S.	38 - 42
Albernas Carvajal, Y.	274 - 278	Guardino Ferré, R.	38 - 42
Andrea Lara, P.	43 - 48	Hernández, E.	32 - 37
Anguera, G.	251 - 262	Hidalgo, A.M.	269 - 273
Arada Pérez, M ^a A.	286 - 292	Hoffner, B.	214 - 218
Argilés, B.	32 - 37	Horcajada, L.	192 - 201
Arteaga-Pérez, L.E.	214 - 218	Ibiari, N.N.	145 - 150
Artutxa, E.	112 - 116	Joshi, N.	234 - 238
Aslam, S.	152 - 155	Jurado Alameda, E.	263 - 268
Attia, N.K.	146 - 151	Khair Hourani, M.	299 - 304
Ávila Orta, C.	139 - 145	Leiva Mas, J.	57 - 62
Ávila-Pérez, P.	228 - 233	León, G.	269 - 273
Barberà, E.	95 - 100	Llinàs, M.C.	20 - 31
Baroliya, P.K.	305 - 310	Llorca, M.	95 - 100
Benedetti, S.	32 - 37	Lobato, J.	192 - 201
Bernadino, A.M.R.	152 - 155	López Cancio, J.	116 - 122
Bojkov Vassilev, N.	263 - 268	López López, L.	139 - 145
Borrós, S.	7 - 13	Lorenzo, A.	112 - 116
Cabello Alvarado, C.J.	139 - 145	Luna-Bárceñas, G.	228 - 233
Calderón Iglesias, R.	38 - 42	Mahmood, W.	299 - 304
Cañizares, P.	192 - 201	Maqbool, T.	152 - 155
Cañizares-Carmenate, Y.	129 - 138	Marín Moran, J.	286 - 292
Casañola-Martin, G.M.	219 - 227	Marín-Genesca, M.	101 - 111
Castellanos Gallo, L.	274 - 278	Marrero-Ponce, Y.	129 - 138
Castillo-Garrit, J.A.	129 - 138	Marszalek, M.	172 - 178
Catalina Rodríguez, D.	43 - 48	Martin-Alonso, J.	179 - 184
Chaparro, T.R.	63 - 67	Martínez Nodal, P. de la C.	57 - 62
Chauhan, R.S.	305 - 310	Maspoch, M. Ll.	185 - 191
Comellas, L.	7 - 13	Misbahul, A.K.	152 - 155
Comellas, L.	14 - 19	Morán Donías, L.D.	139 - 145
Coureaux Gonzalez, M.	286 - 292	Moreno-Piraján, J.C.	49 - 56
Cruz Fonticiella, O.M.	279 - 285	Moreno-Piraján, J.C.	123 - 128
Cuadrench-Tripiana, A.	14 - 19	Moreno-Piraján, J.C.	207 - 213
del Val, J.J.	111 - 115	Moreno-Piraján, J.C.	293 - 298
Déniz Sánchez, A.	116 - 121	Moustafa, A.H.	68 - 73
Devesa, R.	179 - 184	Moya Rodríguez, J.L.	279 - 285
Díaz, A.	179 - 184	Mujal-Rosas, R.	101 - 111
El-Araby, R.	145 - 150	Munawar, A.M.	152 - 155
El-Diwani, G.I.	145 - 150	Muñoz Ortiz, C.E.	63 - 67
Esperanza Pérez, G.	57 - 62	Murcia, M.D.	269 - 273
Estrada-Tejedor, R.	88 - 93	Muro-Urista, C.	228 - 233
Fernández, F.J.	192 - 201	Oro, J.	95 - 100
Fonseca, R.A.	207 - 213	Pandya, J.	234 - 238
Franco-Urquiza, E.	185 - 191	Parajó, J.C.	202 - 206
Gadalla, A.G.	145 - 150	Parveen, N.	152 - 155
García Martín, J.F.	263 - 268	Peleteiro, S.	202 - 206
García, M.	94 - 99	Pellicer, T.	172 - 178
García-Gaitán, B.	228 - 233	Penalva, P.	269 - 273
García-González, R.	228 - 233	Peñuela, G.	43 - 48
Garrote, G.	202 - 206	Pérez Berumen, C.	139 - 145
Giraldo, L.	49 - 56	Pérez-Bermúdez, R.A.	214 - 218
Giraldo, L.	207 - 213	Petrus, J.C.C.	32 - 37
Giraldo, L.	293 - 298	Pierna, A.R.	112 - 116
Giraldo, L.	122 - 127	Planas, A.	172 - 178
Gómez, M.	269 - 273	Raventós, M.	32 - 37
Gómez-Rodríguez, L.	214 - 218	Reda, A.H.	68 - 73
González Benítez, M.	38 - 42	Regar, M.	305 - 310
González Cortés, M.	274 - 278	Reyes-Rodríguez, M.B.	279 - 285
González del Campo, A.	192 - 201		

	Pág.
Rodrigo, M.A.	192 - 201
Rodríguez Estupiñan, P.	49 - 56
Rodríguez Rico, I.	57 - 62
Rodríguez-Machín, L.	214 - 218
Ros-Blanco, L.	89 - 94
Sánchez de Rojas, D.B.	3 - 6
Sánchez de Rojas, D.B.	85 - 88
Sánchez de Rojas, D.B.	168 - 171
Sánchez de Rojas, D.B.	248 - 250
Sánchez-García, D.	20 - 31
Sánchez-García, D.	251 - 262
Santana Alemán, P.	117 - 122
Santiesteban-Toca, C.E.	219 - 227
Santos, V.	202 - 206
Solà D.	95 - 100
Stahl, W.	214 - 218
Suarez Pérez, Y.	286 - 292
Teixidó Closa, J.	89 - 94
Torrens, F.	129 - 138
Trapero, J.R.	192 - 201
Valdés Garza, J.	139 - 145
Vargas, D.P.	123 - 128
Vega, B.	7 - 13
Ventura, M.	7 - 13
Verdia, J.	234 - 238
Zavala-Arce, R.E.	228 - 233

MATERIAS (por orden alfabético)

	Pág.		Pág.
Absorción intestinal humana	129 - 138	Determinación isotópica del uranio	179 - 184
Aceite de ricino	146 - 151	Dianas terapéuticas	172 - 178
Acido orgánicos	139 - 145	Diarilpirazolo [3,4-b] piridinas	152 - 155
Actividad antimicrobiana	68 - 73	Diseño factorial	146 - 151
Actividad antimicrobiana	305 - 310	Economía	192 - 201
ADME computacional	129 - 138	Ecotoxicidad	112 - 116
Administración de fármacos	20 - 31	Entalpías de inmersión	123 - 128
Adsorción a alta presión	123 - 128	Efluentes hospitalarios	63 - 67
Adsorción de CO ₂	123 - 128	Electrodeposición	299 - 304
Aflatoxinas	14 - 19	Energía	192 - 201
Agua potable	179 - 184	Energía característica de adsorción	293 - 298
Agua residual industrial	43 - 48	Entalpía de inmersión	49 - 56
Agua subterránea	179 - 184	Entalpía de inmersión	293 - 298
Aguas residuales	192 - 201	Entalpías de inmersión	207 - 213
Alcohol graso etoxilado	263 - 268	Entransia	279 - 285
Aleaciones amorfas	112 - 116	Escualeno	7 - 13
Algoritmos genéticos	269 - 273	Especies metálicas	117 - 122
Alquilpoliglucósido	263 - 268	Espectrofotometría	286 - 292
Aminopirazoles	152 - 155	Espectrofotometría UV	63 - 67
Análisis de ciclo de vida (ACV)	38 - 42	Estación depuradora de aguas resi- duales (EDAR)	38 - 42
Aplicaciones compuesto	101 - 111	Estudios de vulcanización	7 - 13
Aplicaciones de onda cuadrada	299 - 304	Etanol	112 - 116
Aprendizaje automático	219 - 227	Etanol	274 - 278
Azida de sodio	234 - 238	Eter carboxilato	263 - 268
Bagazo	274 - 278	Filtro	214 - 218
Bagazo de caña de azúcar	57 - 62	Fluido newtoniano	32 - 37
Bifenilo ciano	234 - 238	Función ecológica	279 - 285
Biocelda	192 - 201	Furfural	202 - 206
Biodegradabilidad	63 - 67	Grupos funcionales	49 - 56
Biodiesel	146 - 151	Hexosas	202 - 206
Bioetanol	112 - 116	Hidroximetilfurfural	202 - 206
Bioinformática	219 - 227	Hidroxitriaceno	305 - 310
Biomasa	274 - 278	HPLC	7 - 13
Biopelícula	263 - 268	Identificación de una fuga de agua	179 - 184
Biorrefinería	274 - 278	Impacto ambiental (EIA)	38 - 42
Biosorbentes	57 - 62	Índice de carga amoniacal (ALR)	43 - 48
Bistienopirimidinas	68 - 73	Índice de carga orgánica (OLR)	43 - 48
Caña de azúcar	274 - 278	Indices atómicos bilineales	129 - 138
Caracterización	228 - 233	Integración de procesos	274 - 278
Carbón activado	207 - 213	Inteligencia artificial	219 - 227
Carbón activado granular	49 - 56	Intercambiadores de calor	279 - 285
Carbones activados	293 - 298	Iones Cd (II)	49 - 56
Carbones activados granulares	122 - 127	Ionización por electrospray	7 - 13
Células Caco-2	129 - 138	Irbesartán	234 - 238
Células solares	251 - 262	ISISA	228 - 233
Celulosa	228 - 233	Islas Canarias	117 - 122
Clorhidrato de tiamina	286 - 292	Isoflavonas	32 - 37
Cloruro de polivinilo	185 - 191	Isotermas de adsorción	207 - 213
Cobalto (II)	305 - 310	Isotermas de N ₂ y de CO ₂	293 - 298
Compost	14 - 19	Latencia	172 - 178
Compuesto EVA/GTR	101 - 111	Lavado	214 - 218
Compuestos fenólicos	269 - 273	Líquido iónico	202 - 206
Compuestos recalcitrantes	63 - 67	Materia particulada	117 - 122
Control de procesos	95 - 100	Membrana NF-99	269 - 273
Controladores lógico programables	95 - 100	Método de Doebner	152 - 155
Cribado virtual	129 - 138	Modelización "in silico"	129 - 138
Criogel	228 - 233	Modelización Molecular	89 - 94
Cromatografía HPLC-MS	14 - 19	Modificación superficial	139 - 145
Demanda química de Oxígeno	112 - 116	Mohos	14 - 19
Derivados de pirrol	68 - 73	MWNTC's	139 - 145
Derivatización post-columna	7 - 13		

	Pág.
Nanofiltración	269 - 273
Nanopartículas de sílice mesoporosas	20 - 31
Nanopartículas metálicas	299 - 304
Nanotecnología	20 - 31
Níquel	207 - 213
Ocratoxina A	14 - 19
Optimización	279 - 285
Pentosas	202 - 206
PM10	117 - 122
Polímeros conductores	251 - 262
Polímeros conjugados	251 - 262
Predicción de estructura de proteína	219 - 227
Premio Nobel	89 - 94
Presión de cubrimiento	293 - 298
Propiedades dieléctricas	101 - 111
Propiedades mecánicas	101 - 111
Propiedades mecánicas	185 - 191
Propiedades térmicas	101 - 111
QM/MM	89 - 94
Química superficial	49 - 56
Quitosano	228 - 233
Reactor Secuencial de Batch (SBR)	43 - 48
Reciclado mecánico de PVC	185 - 191
Remoción de hidrocarburos	57 - 62
Sales de dimetilamina	234 - 238
S-alquilación	68 - 73
Sedimentador	214 - 218
Sensores poliméricos	251 - 262
Simulación	95 - 100
Sistema de dos componentes	172 - 178
Sostenibilidad	38 - 42
Suero crioconcentrado	32 - 37
Superficies nanoestructuradas	299 - 304
Tabletas	286 - 292
Tetrazole	234 - 238
Tieno-[2,3-d]-pirimidinas	68 - 73
Tofu	32 - 37
Transesterificación In-situ	145 - 150
Transporte a grandes distancias	117 - 122
Tratamiento de agua	38 - 42
Tratamiento por osmosis inversa	179 - 184
Tuberculosis	172 - 178
Tuza de maíz	207 - 213
Ultrasonido	139 - 145
Ultrasonidos	146 - 151
Validación	286 - 292
VAN	192 - 201
Viscosidad	32 - 37
Viscosidad	214 - 218

ARTICULOS PUBLICADOS

	Pág.		Pág.
Adsorción de dióxido de carbono a diferentes presiones sobre carbones activados obtenidos por activación química	123 - 128	El análisis de ciclo de vida como herramienta de sostenibilidad en los proyectos de tratamiento de aguas	38 - 42
Caracterización reológica del suero de tofu a temperaturas próximas a la congelación	32 - 37	Electrooxidación del etanol y bioetanol sobre catalizadores de naturaleza amorfa de composición Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt ₁ y Ni ₅₉ Nb ₃₉ Pt ₂	112 - 116
Caracterización y evaluación del bagazo de caña de azúcar como biosorbente de hidrocarburos	57 - 62	Especies metálicas en la materia particulada del aire. PM10, Especies metálicas en la materia particulada del aire. PM10	117 - 122
Combinación de procesos de oxidación avanzada y procesos anaerobios para tratamiento de aguas residuales hospitalarias	63 - 67	Estudio cinético de la adsorción de Ni ²⁺ desde solución acuosa sobre carbones activados obtenidos de residuos de tuza de maíz (Zea mays)	207 - 213
Compuesto etileno acetato de vinilo (EVA) reforzado con neumáticos fuera de uso (GTR) propiedades dieléctricas, mecánicas y térmicas	101 - 111	Estudio comparativo de eliminación de compuestos fenólicos utilizando la membrana NF-99 de poliamida	269 - 273
Conversión de hexosas y pentosas en furanos empleando un líquido iónico	202 - 206	Estudio de la transesterificación asistida por ultrasonidos de aceite de ricino utilizando un diseño factorial para la optimización de la fabricación de biodiesel	146 - 151
Desarrollo y validación del método para control de calidad de clorhidrato de tiamina en tabletas	286 - 292	Estudio de viabilidad económica de la implantación de bioceldas en una planta de tratamiento de aguas residuales	192 - 201
Determinación de las relaciones isotópicas de uranio (U-235/U238) para la caracterización de ósmosis inversa en comparación con el tratamiento de agua de consumo convencional con el fin de determinar el origen de una fuga de agua	179 - 184	Estudio piloto de un reactor secuencial batch para tratamiento de aguas residuales de una fábrica de alimentos veterinarios	43 - 48
Determinación de los productos de reacción durante el estudio de la vulcanización utilizando escualeno como molécula modelo, mediante LC-ESI-MS y nitrato de plata como reactivo post-columna	7 - 13	Evaluación mediante HPLC-MS de la capacidad de producción de Aflatoxinas y Ocratoxina A por parte de 20 cepas de <i>Aspergillus</i> y <i>Penicillium</i> aisladas de compost	14 - 19
Efecto antimicrobiano de formulaciones limpiadoras de interés industrial en células de suspensión y biopelículas	263 - 268	Impacto ecológico de los Intercambiadores de calor de tubo y coraza	279 - 285
Efecto de viscosidad en la porosidad de materiales granulares en procesos de lavado en lecho móvil	214 - 218	La integración de procesos en el esquema de una biorrefinería	274 - 278
		Las técnicas de aprendizaje automático en la predicción de estructura de proteínas: un enfoque desde la bioinformática	219 - 227

	Pág.		Pág.
Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Diciembre 2013 a Marzo de 2014	85 - 88	Presión de cubrimiento de N ₂ y CO ₂ sobre carbones activados. Comparación con propiedades energéticas de con propiedades energéticas de la superficie de los sólidos	293 - 298
Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Junio a Septiembre de 2014	248 - 250	Simulación de procesos con controladores lógico-programables (PLC's)	95 - 100
Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Marzo a Junio de 2014	168 - 171	Síntesis y actividad antibacteriana de Diarilpirazolo [3,4-b] piridinas II ¹	152 - 155
Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Septiembre a Diciembre de 2013	3 - 6	Síntesis y caracterización de un material criogénico a partir de quitosano y celulosa	228 - 233
Modelización multiescala de sistemas químicos complejos: Apuntes sobre el Premio Nobel de Química 2013	89 - 94	Sistemas de dos componentes de Mycobacterium tuberculosis como objetivos potenciales para el desarrollo de fármacos	172 - 178
Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO ₃ y H ₂ O ₂ sobre la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa	49 - 56	Síntesis y actividad antimicrobiana de una nueva serie de tienopirimidinas condensados	68 - 73
Modificación superficial de MWCNTs asistida por ultrasonido con ácido acético y ácido cítrico	139 - 145	Síntesis, caracterización y actividades antimicrobianas de los hidroxitriacenos y sus complejos de Co (II)	305 - 310
Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina	20 - 31	Un nuevo procedimiento mejorado para la síntesis del fármaco antihipertensivo irbesartán	234 - 238
Polímeros conjugados: Síntesis y aplicaciones en optoelectrónica	251 - 262	Viabilidad del reaprovechamiento de residuos de PVC provenientes de cables eléctricos: propiedades mecánicas	185 - 191
Predicción de las propiedades de ADME, Parte 1: modelos de clasificación para predecir Caco-2 la permeabilidad celular utilizando índices bilineales basado en Atom	129 - 138		
Preparación de superficies nanoestructuradas de oro, plata y cobre mediante la aplicación de un campo de potencial de onda cuadrada	299 - 304		

AFINIDAD

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 (4 números año)

España _____	32 € + 4% de IVA
Países miembros de la UE con NOI* _____	32 €
Países miembros de la UE sin NOI* _____	32 € + 4% de IVA
Otros Países _____	62 \$ USA + 4% IVA
Número suelto (ordinario) _____	9 € / 16 \$ USA + 4% IVA
Número extraordinario _____	Precio especial

*NOI Número Operador Intracomunitario

AFINIDAD

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**

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

The postal address is:

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 email 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. Abbreviations should conform to the Chemical Abstracts Source 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 table footnotes should be typewritten on a separate sheet.

Authors should take care to assure the illustrations are received in good condition.

AUTHOR'S RIGHTS

AFINIDAD will undertake that the author indicated in the article holds the intellectual property rights concerning the article sent to be published in AFINIDAD, except when the author indicates the opposite in writing. Also, AFINIDAD holds the rights or authorization to disseminate figures, tables, plots and other materials complementing the text, and uses them according to the right of citation. In this latter case, the source will be indicated at the bottom of each cited text, image, table or plot.

When sending your work, the author yields to the AFINIDAD publisher the reproduction and distribution rights for the printed paper edition, as well as the right of public communication (accessibility) for the electronic version made accessible through the Internet web. This transfer of rights is not affected by territorial limits and it is exclusive for a one year period after the publication of the concerned AFINIDAD issue. After this term the author will be able to freely dispose of his text. On her side, AFINIDAD will be able to disseminate the work in electronic form. Likewise, AFINIDAD keeps the right to disseminate the article in monographic or special issues of AFINIDAD or other related editorial products (in printed or electronic edition). In relation to this later use AFINIDAD will offer the authors the opportunity to review or update the article.

Dissemination and accessibility of the work through Internet will be made from the webpage of the Asociación de Químicos e Ingenieros del Instituto Químico de Sarriá (www.aiqs.es). To foster the diffusion of its contents, AFINIDAD will be able to make use of its own repository or those managed by institutions or publishing companies specialized in the provision of publishing services and in the diffusion of scientific magazines. With this aim, abstracts and published articles can be included in databases of private or public organisms with which the AIQS has standing agreements.

AFINIDAD will appreciate that in second publication or dissemination of any article, a reference of the first publication in AFINIDAD is made, including the reference of the www.aiqs.es address.

