

III Jornada de Investigación y Postgrado

Libro de actas

Mayo 2016



Ingeniería y Tecnología

³ciencias

III JORNADA DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

Libro de Actas

Mayo 2016



ESCUELA
POLITÉCNICA
SUPERIOR

UNIVERSIDAD
DE
SEVILLA





Editorial Area de Innovación y Desarrollo,S.L.

Quedan todos los derechos reservados. Esta publicación no puede ser reproducida, distribuida, comunicada públicamente o utilizada, total o parcialmente, sin previa autorización.

© del texto: **Los autores**

ÁREA DE INNOVACIÓN Y DESARROLLO, S.L.

C/ Els Alzamora, 17 - 03802 - ALCOY (ALICANTE) info@3ciencias.com

Primera edición: **diciembre 2016**

ISBN: **978-84-946089-7-1**

DOI: <http://dx.doi.org/10.17993/IngyTec.2016.16>

Índice

COMUNICACIONES ORALES

C1	LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DEL TIC-150: PROYECTO SIAM Parejo Matos, A.; Larios Marín, D.F.; Personal Vázquez, E.....	11
C2	DISEÑO DE CIRCUITOS INTEGRADOS Y SEGURIDAD DE CIRCUITOS CRIPTOGRÁFICOS FRENTE A ATAQUES Jiménez, C. J.; Valencia, M.; Baena, C.; Parra, P.; Acosta, A.; Mora, J. M.I; Tena, E.; Potestad, E.....	23
C3	A SHORT CURRICULUM OF THE ROBOTICS AND TECHNOLOGY OF COMPUTER LAB. Civit Balcells, A. and rest of research staff of the Robotics and Technology of Computer Lab (TEP-108).....	31
C4	DESARROLLO DE MATERIALES SUPERABSORBENTES BIODEGRADABLES PROCESADOS A PARTIR DE SUBPRODUCTOS AGROINDUSTRIALES Cordobés, F.; Aguilar, J.M.; Bengoechea, C.; de la Fuente, J.; López, M.L.; Romero, A.; Ruiz, M. y Guerrero, A.....	41
C5	Cp ₂ TiCl/Mn/D ₂ O: UN REACTIVO VERDE PARA LA DEUTERACIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS. Rosales, A; Rodríguez, I; Pozo, L.; Roldán, E.; Rodríguez, R; Moncayo, P.....	51
C6	UN EJEMPLO DE CONTRIBUCIÓN DE LA QUÍMICA ANALÍTICA A LA HIGIENE INDUSTRIAL: DETERMINACIÓN DE PERFLUORADOS EN LECHE MATERNA Martín Bueno, J.; Santos Morcillo, J.L.; Aparicio Gómez, I. ; Alonso Álvarez, E.....	59
C7	NUEVOS PRODUCTOS DE INTERÉS BIOLÓGICO Y TECNOLÓGICO López, O.; Fernández-Bolaños, J.M.; Alejandre, D.; Arenas, I.; Calcatierra, V.; López, A.; Guzmán, A.; Pérez, J.; Pérez, M.; Sevilla, L.....	69
C8	DEFINICIÓN DE UN MODELO DE COMPORTAMIENTO PLÁSTICO DURANTE LA ESTRICCIÓN PARA LOS ACEROS CORRUGADOS DE ALTA DUCTILIDAD (TESIS DOCTORAL) Hortigón Fuentes, B.; Gallardo Fuentes, J.M.; Nieto García, E. J.....	81

C9	FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NÚCLEOS MAGNÉTICOS DE ALEACIONES AMORFAS MEDIANTE RUTA PULVIMETALÚRGICA SIMPLE Y ECONÓMICA Urban, P.; Sánchez, E.; Gómez, F.; Montes, J.M.; Cintas, J.....	93
C10	BUSINESS INTELLIGENCE EN LA GESTIÓN DE STOCKS PARA ALMACENAMIENTO ÓPTIMO DE MEDICAMENTOS Luque, A.; Aguayo, F.; Lama, J. R.; Peralta, E.; Córdoba, A.; de las Heras, A.....	101
C11	EL MODELADO TRIDIMENSIONAL Y LA CREACIÓN DE IMÁGENES DE SÍNTESIS DIGITAL Mateo, F.; Aguilar, M.; López, M.; Bastante, M.A.; Monge, M.A.; Llorente, J.; Cascajosa, A.; Fernández de la Puente, A.; Gámez, J.....	109

CARTELES

P1	DISEÑO, PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LAMINADOS DE TIPO CERMET/WC-CO Y WC-CO/WC-CO PARA APLICACIONES DE HERRAMIENTAS Rodríguez, E.; González, L.M.; Ordóñez, D.; Gotor, F.J.; Bermejo, R.; Torres, Y.....	121
P2	EL RIESGO DE HIPOACUSIA INDUCIDA POR MÚSICA LABORAL. ESTUDIO DE CASO EN LA REAL ORQUESTA SINFÓNICA DE SEVILLA (ROSS) Laguna Millán, M. J.; Morón Romero, M.C.....	131
P3	INVESTIGACIÓN EN COLOR Y CALIDAD DE ALIMENTOS Heredia, F.J.; Vicario, I.M.; González-Miret, M.L.; Escudero, M.L.; Meléndez, A.J.; Gordillo, B.; Hernández, J.M.; Cejudo, M.J.; Stinco, C. M.; Rodríguez, F.J.; Jara, M.J.; Nogales, J.; Baca, B.; Moreno, F.; Rivero, F.J.; Mapelli, P.; Benítez, A.; Alonso, S.; Bejines, E.....	143
P4	PROYECTO DE INGENIERÍA KANSEI-CHISEI EN FABRICACIÓN LEAN Córdoba, A.; Aguayo, F.; Lama, J.R.; Peralta, M.E.; de las Heras, A.; Luque, A.....	151
P5	EVALUACIÓN INTEGRADA DE LA SOSTENIBILIDAD DE PRODUCTOS Y PROCESOS DE FABRICACIÓN de las Heras, A.; Aguayo, F.; Lama, J.R.; Córdoba, A.; Luque, A.....	157

P6	FABRICACIÓN MEDIANTE INNOVADORAS TÉCNICAS PULVIMETALÚRGICAS DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ LIGERA Montealegre-Meléndez, I.; Arévalo Mora, C.; Neubauer, E.; Kitzmantel, M.....	169
P7	REOLOGÍA APLICADA & TECNOLOGÍA DE COLOIDES. APLICACIONES EN INGENIERÍA DE PRODUCTOS Muñoz, J.; Alfaro, M.C.; Ramírez, P.; Calero, N.; García, M.C.; Trujillo-Cayado, L.A.; Carmona, J.A.; Santos, J.....	179
P8	CONTAMINANTES EMERGENTES: DETERMINACIÓN DE FÁRMACOS ANTIHIPERTENSIVOS EN AGUAS SUPERFICIALES Garrido, E.; Martín, J.; Santos, J.L.; Aparicio, I.; Alonso, E.....	189
P9	EXPOSICIÓN A AGENTES QUÍMICOS: DETERMINACIÓN DE BISFENOL A EN CABELLO HUMANO Abril, C.; Martín, J.; Santos, J.L.; Aparicio, I.; Alonso, E.....	197
P10	EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA POR PAH MEDIANTE BIOMONITORIZACIÓN Barroso, P.J.; Martín, J.; Santos, J.L.; Aparicio, I.; Alonso, E.....	205

C1

LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DEL TIC-150: PROYECTO SIAM

Parejo Matos, A.; Larios Marín, D.F. (dflarios@dte.us.es);

Personal Vázquez, E. (epersonal@us.es)

TIC150: Tecnología Electrónica e Informática Industrial

RESUMEN

En este documento se describen las diferentes líneas de investigación en las que actualmente trabaja el grupo TIC 150: Tecnología Electrónica e Informática Industrial del Departamento de Tecnología Electrónica (DTE) de la Universidad de Sevilla.

Este grupo cuenta con una dilatada experiencia en proyectos de investigación, tanto de convocatorias competitivas públicas, como en proyectos de investigación en colaboración con empresas. El TIC150 destaca por su elevada transferencia tecnológica, así como por su producción científica. En este sentido, y a modo de ejemplo, en este trabajo se describen brevemente dentro de cada línea algunos de los proyectos más representativos que reflejan el trabajo realizado.

Así pues, se hará especial hincapié en el proyecto SIAM, proyecto del plan estatal actualmente activo, ya que aúna las distintas líneas de investigación del grupo de investigación y, por tanto, supone un buen ejemplo de aplicación.

Palabras clave: *Ciudades Inteligentes, Redes de Sensores, Minería de datos, Inteligencia Computacional, Simulación.*

ABSTRACT

This document describes the different lines in which currently works the TIC150 research group: Electronic Technology and Industrial Computer Science, joined to the Department of Electronics Technology (DTE) of the University of Sevilla.

This group has extensive experience in research projects, both competitive public calls and collaborative research projects with companies. The TIC150 stands out for its high technology transfer, as well as its scientific production. In this sense, as an example, this paper briefly describes some of the most representative projects (of different lines) which reflect the performed work.

Thus, it will place special emphasis on the SIAM project (funding through a governmental call). It is currently active and combines several lines research of the group, being a great example of application.

Keywords: *Smart Cities, Wireless Sensor Network, Data Mining, Computational Intelligence, Simulation.*

GRUPO DE INVESTIGACIÓN “TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA E INFORMÁTICA INDUSTRIAL”

El grupo de Investigación TIC-150, denominado “Tecnología Electrónica e Informática Industrial” (perteneciente al Departamento de Tecnología Electrónica de la Universidad de Sevilla), está formado por más de 30 investigadores, 14 ellos doctores, procedentes de diferentes ramas del conocimiento, tales como Ingeniería Electrónica, Ingeniería de Telecomunicaciones, Ingeniería Informática, Ingeniería Industrial, Física, Medicina, etc.



Figura 1: Líneas de investigación del TIC-150

Todos los proyectos de investigación del Tic-150 se desarrollan dentro de una o varias de las líneas representadas en la Figura 1, que se corresponden con las áreas de especialización de los diferentes miembros del grupo. Para ello, se forman para cada proyecto equipos de trabajo en los que se van asignando miembros en función de las líneas requeridas por el proyecto.

Estas líneas van a ser descritas brevemente en los próximos apartados, junto con una sucinta descripción de algunos sus proyectos más representativos. Tras esto, se presentará el proyecto SIIAM, que resulta especialmente característico, ya que aúna todas las líneas de investigación del TIC-150.

Finalmente, en este documento se presentarán las conclusiones obtenidas y una discusión de los resultados obtenidos en el desarrollo de estos proyectos.

INVESTIGACIÓN DEL TIC-150 EN CIUDADES INTELIGENTES

Las ciudades inteligentes, o Smart Cities es un campo de investigación actualmente muy activo. El objetivo de este paradigma es la gestión inteligente, a distintos niveles, de los recursos de información y servicios de un núcleo urbano, aumentado su interacción, y siempre con el objetivo de mejorar la eficiencia y el nivel del servicio de sus usuarios. En este ámbito, dentro de una ciudad podemos encontrar aspectos como movilidad, energías, sociedad, residuos, gobernanza, etc., que ya existían (aunque desde un punto de vista aislado) en el concepto de ciudad tradicional.



Figura 2: Entorno de una Smart City [1]

En los últimos años, gracias a las TICs, el desarrollo de cada uno de esos aspectos ha sido enorme, ya que, al disponer de más información, es posible desarrollar nuevos algoritmos de gestión de servicios más eficientes. No obstante, el concepto de Smart Cities no se ciñe únicamente al aumento de la información y servicios en ésta. También es importante cómo la información se exporta al exterior para la consulta directa del usuario (a través de portales o *apps*) o para la interacción con otros sistemas, que puedan completar a su vez otros servicios de la ciudad.

Desde un punto de vista tecnológico, uno de los principales problemas en su desarrollo es hacer frente al gran volumen de información asociado a este paradigma. Esto abarca desde las necesidades de adquisición de datos (en las que destaca tecnologías de redes de sensores) al procesado y almacenamiento de estos (introduciendo tecnologías de Minería de datos y/o Big Data).

Proyectos representativos en Smart Cities

A lo largo de los últimos años, el TIC 150 ha ido realizando distintos proyectos en el ámbito de las Smart Cities, destacando los relativos a la gestión de redes eléctricas inteligentes (o Smart Grids). En este sentido se destacan los siguientes proyectos:

- **Smartcity Málaga:** Proyecto liderado por Endesa, con una financiación de 31M€, y que plantea como objetivo evaluar los efectos de distintas tecnologías de Smart Grid y cómo éstas interactuaban entre sí al integrarlas de forma conjunta en una red eléctrica real. Para este proyecto, en colaboración con AYESA A.T., se desarrollaron múltiples tareas de consultoría y diseño, entre las que se destaca el desarrollo de una métrica jerárquica para la evaluación de resultados [2]. Esta métrica estaba constituida por 21 indicadores, 7 objetivos y 4 macroobjetivos (ver Figura 3), que permitían evaluar la consecución global del proyecto, así como la extrapolación de dichos resultados a distintos escenarios con diferentes niveles de despliegue.



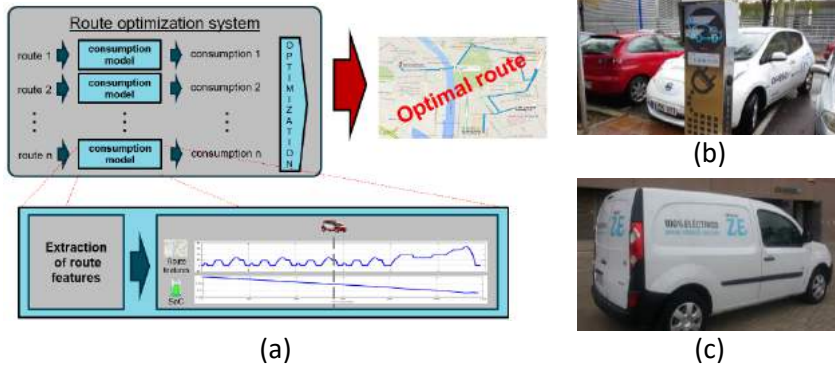
(a)



(b)

Figura 3: Estructura jerárquica de indicadores de desempeño; a) interfaz de visualización, b) jerarquía

- e-Fleet:** Proyecto que estudia el nuevo paradigma del vehículo eléctrico (VE). Concretamente, en este proyecto se plantea el desarrollo de una herramienta de gestión inteligente de flotas de este tipo de vehículos. En este sentido, se establecieron tres tareas principales: diseño de un modelo de predicción de consumo (radicalmente distinto al de los vehículos tradicionales, e imprescindible para la planificación de rutas, ver Figura 4); diseño del sistema de gestión de alarmas y diseño del sistema de gestión inteligente de priorización de recarga.



(a)

(c)

Figura 4: Planificador de ruta; a) Optimización basada en el modelo de consumo del VE, b) Nissan LEAF, c) Renault Kangoo ZE

INVESTIGACIÓN DEL TIC-150 EN REDES DE SENSORES PARA LA MONITORIZACIÓN AMBIENTAL

Las redes de sensores inalámbricas, comúnmente conocidas por las siglas *WSN* (acrónimo en inglés de *Wireless Sensor Network*), son sistemas de computación ubicua [3] integrados en el medio que se despliegan en un entorno a monitorizar y/o controlar [4]. Para ello, no sólo deben ser capaces de extraer información de dicho entorno, sino que además debe de proveer algún método que permita acceder a la información y eventos capturados por los nodos.

Estas redes están formadas por un conjunto de pequeños dispositivos autónomos de bajo consumo y bajo costo, denominados nodos, que tienen capacidades limitadas de monitorización y almacenamiento [5], y que interactúan con su entorno cercano. Además, cada nodo posee un sistema de comunicación inalámbrico de bajo consumo, mediante el que intercambia información con otros nodos. Por tanto, una WSN puede ser vista como un conjunto heterogéneo de nodos sensores, junto con al menos un nodo especial, denominado estación base [6], que actúa de pasarela de la información entre los nodos sensores y el usuario.

Estas redes tienen múltiples aplicaciones, siendo una de las más importantes la Monitorización ambiental [7]. Dentro de esta línea, el TIC-150 ha estado investigando en múltiples proyectos que tratan de dotar de mayor inteligencia a los nodos de la red, buscando incrementar su eficiencia energética o su funcionalidad.

Proyectos destacados en Redes de Sensores para la Monitorización Ambiental

Muchos de los proyectos desarrollados con esta tecnología se han desarrollado para su uso en el Parque Nacional de Doñana. Para ello, se ha contado con la colaboración de los investigadores de dicho parque, lo que ha permitido realizar diversos proyectos de investigación aplicada [8], entre los que destacan:

- **ICARO:** Esta red, cuyo nodo sensor aparece en la Figura 5, se diseñó para la monitorización del nivel de agua en las zonas inundables del parque [9]. Estas áreas resultan de especial interés, puesto que constituyen un ecosistema fundamental para la supervivencia de ciertas especies de animales en peligro de extinción que habitan en el parque.



Figura 5: Nodo sensor de la red ICARO

- **eSAPIENS:** Esa arquitectura se desarrolla con la finalidad de estudiar problemas globalmente distribuidos, como la monitorización de aves migratorias o el estudio global del cambio climático. Para ello, se diseñó una red de redes de monitorización, representada en la Figura 6, que integraba todas las redes

desplegadas hasta ahora en una estructura heterogénea basada en la especificación IPv6 para redes de sensores (*6LowPAN*) [10].

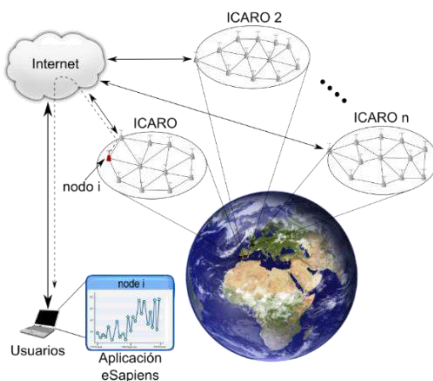


Figura 6: Arquitectura de la red eSAPIENS

INVESTIGACIÓN DEL TIC-150 EN MINERÍA DE DATOS

La minería de datos es un campo de investigación basado en análisis automáticos o semiautomáticos de los patrones subyacentes en grandes volúmenes de información, que no resultan obvios a simple vista [11].

Para ello, utilizan diversos métodos estadísticos y de aprendizaje automático para la extracción de conclusiones y estructuras subyacentes de la información, que posteriormente pueden ser usadas para diversos fines, tales como la predicción o la detección de comportamientos anómalos.

Proyectos destacados en Minería de Datos

El TIC 150 ha realizado diversos proyectos de aplicación de minería de datos, especialmente centrados en la detección de fraudes y monitorización de sistemas complejos. En este sentido cabe destacar los siguientes proyectos:

- **MIDAS:** El objetivo de este proyecto es detectar pérdidas no técnicas (*NTLs*) en las redes eléctricas [12]. Las *NTLs* representan la energía consumida pero no facturada debida a fallos o manipulaciones ilegales en las instalaciones de los clientes. La arquitectura de este sistema está representada en la Figura 7, estando basado en la aplicación de diversas técnicas de inteligencia computacional sobre minería de datos, con las que se han conseguido un alto índice de acierto en la detección de *NTLs*.

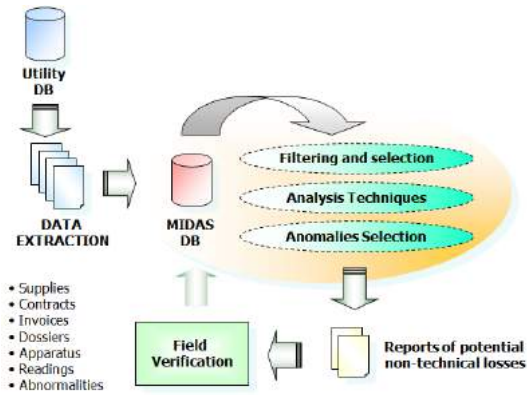


Figura 7: Arquitectura de MIDAS

- **OPTISOL:** Este proyecto surge con el objetivo de detectar comportamientos anómalos en parques termosolares. Debido a la complejidad y al gran número de variables involucradas en este proceso, se diseñó para ello el sistema propuesto en la Figura 8, que emplea técnicas de minería de datos para el modelado del comportamiento de distintos elementos de la planta. Gracias a esto, y mediante la comparación de los resultados del modelo con el sistema real, es posible detectar cuándo alguna de las variables se desvía más allá de los valores esperados.

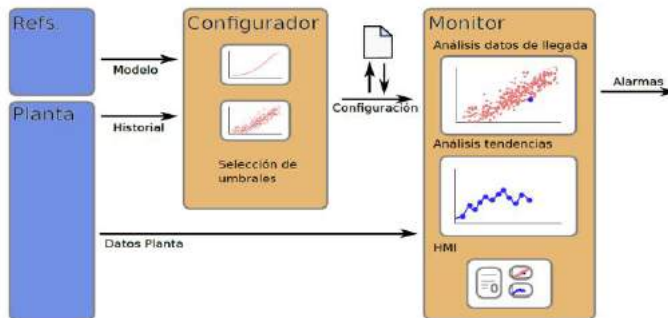


Figura 8: Arquitectura de OPTISOL

INVESTIGACIÓN DEL TIC-150 EN INTELIGENCIA COMPUTACIONAL

Las técnicas de Inteligencia Computacional (IC) [13] están centradas en el estudio y aplicación de diversos algoritmos adaptativos que permiten el diseño de sistemas con comportamientos inteligentes sobre entornos complejos y cambiantes. La inteligencia de estos sistemas se deriva más de la interacción entre diferentes algoritmos, relativamente simples, que de la ejecución local de un único algoritmo con heurística compleja.

Las técnicas IC combinan elementos de aprendizaje, adaptación y lógica para crear programas que son capaces de adaptarse por sí mismos al entorno de una manera inteligente. Estas técnicas engloban métodos como los sistemas de inferencia difusos, las redes neuronales, la inteligencia del enjambre, los algoritmos evolutivos o las redes bayesianas.

Proyectos destacados en IC

Tal y como se puede comprobar en los apartados previos, las técnicas IC han sido empleadas tradicionalmente por el TIC 150 en la resolución proyectos de diversa índole. Un ejemplo de esto es el proyecto HORUS (Ver Figura 9), en el que se usaron técnicas de procesamiento de vídeo basadas en algoritmos IC para realizar un estudio fenomenológico de una colonia de Cernícalos Primillas.



Figura 9: Análisis de video del proyecto HORUS

INVESTIGACIÓN DEL TIC-150 EN SIMULACIÓN

Si bien la investigación realizada por el TIC-150 destaca por ser muy aplicada, el uso de herramientas de simulación permite mejorar el desempeño de los sistemas, en etapas previas a la de instalación.

Por ello, una línea importante de investigación de este grupo consiste en el diseño de esta clase de herramientas, que permiten reducir los tiempos de instalación y los recursos necesarios para realizar los despliegues.

Proyectos destacados en simulación

Un ejemplo de simulador desarrollado en el TIC 150 es mTOSSIM [14] (ver Figura 10), diseñado para la prueba de algoritmos y el desempeño de redes de sensores.

Este simulador ejecuta exactamente el mismo código que los nodos reales y permite simular de forma realista comportamientos tales como la vida útil de la red, o los efectos que produce la descarga de las baterías en la cobertura de los nodos,

habiéndose obtenido en ambos casos comportamientos simulados muy parecidos a los obtenidos en los sistemas reales.

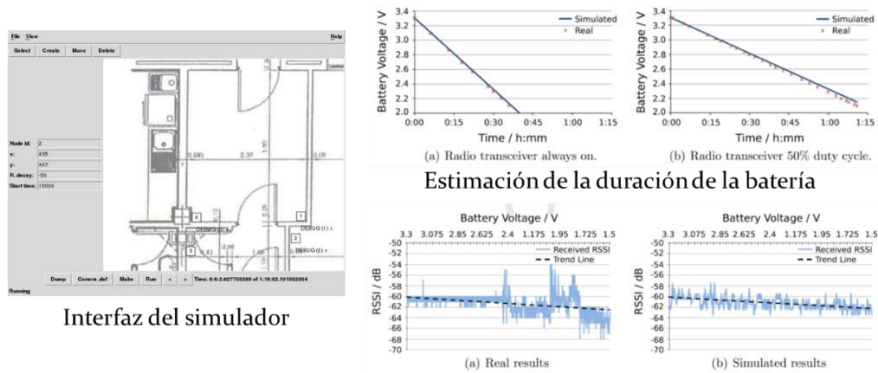


Figura 10: Simulador mTOSSIM

EJEMPLO DE APLICACIÓN DE LAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DEL TIC-150: EL PROYECTO SIAM

El proyecto SIAM, actualmente en desarrollo, plantea el diseño de un sistema enmarcado dentro de las ciudades inteligentes que permita la monitorización de las instalaciones de distribución eléctrica subterráneas de media tensión.

Una avería o fallo en este tipo de redes afecta de manera muy significativa a la calidad del servicio de los usuarios. Es por ello que las empresas suministradoras están muy interesadas en la supervisión de estos tipos de redes, que a día de hoy no cuentan con la sensorización adecuada para detectar y localizar estas incidencias.

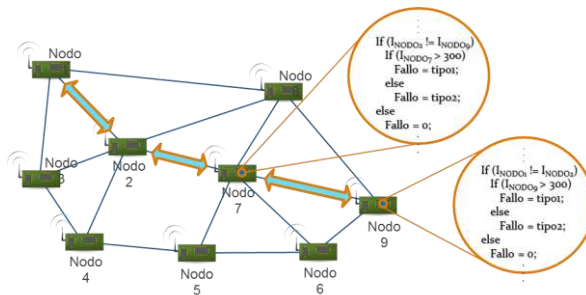


Figura 11: Arquitectura de SIAM

Tal y como se representa en la Figura 11, el proyecto SIAM propone una red de sensores para realizar dicha monitorización, basándose en el empleo de algoritmos IC para la detección de las incidencias, tales como cortocircuitos y/o roturas de los cables. Estos algoritmos han sido testeados mediante simuladores diseñados específicamente para tal fin, demostrando obtener un éxito en la localización de faltas muy superior a la obtenida con otros sistemas de monitorización.

Los nodos de este sistema están basados en los siguientes subsistemas:

- **Subsistema de medida:** se representa en la Figura 12 y es el encargado de medir los armónicos presentes en las corrientes de fase de cada segmento de la línea trifásica a monitorizar. Para ello, se cuenta con diversos sensores de corriente y un sistema de procesado de bajo consumo, capaz de detectar, empleando algoritmos IC, si los valores obtenidos están fuera de rango.

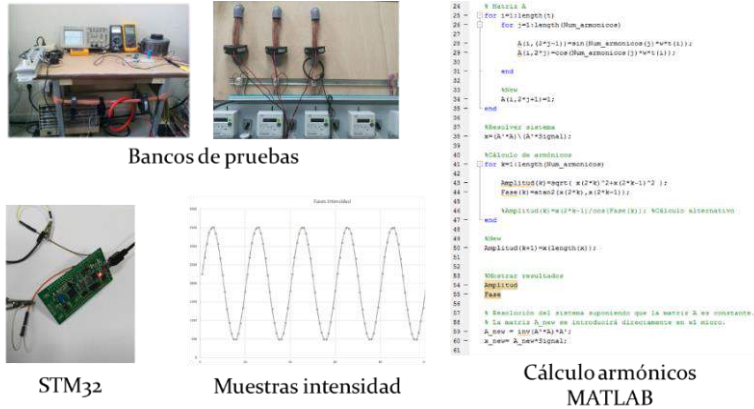


Figura 12: Subsistema de medida

- **Subsistema de comunicaciones:** Está basado en tecnología PLC y permite emplear los propios cables a monitorizar como medio de transporte de la información. Empleando algoritmos de reencaminamiento, es posible recoger en un sistema central toda la información sobre el estado actual de la red.
- **Subsistema de alimentación:** Está basado en tecnología de recolección energética, de forma que aprovecha los campos eléctricos generados por los propios cables, durante su funcionamiento normal, para cargar las baterías que requiere para su funcionamiento.
- **Subsistema de mantenimiento preventivo:** Mediante la recolección de toda la información obtenida por los nodos sensores, este proyecto plantea también un sistema de minería de datos que permitirá predecir el estado de degradación de los cables de la red, de forma que la empresa suministradora pueda actuar de forma preventiva antes de que se produzcan las averías.

CONCLUSIONES

En este documento se han presentado las líneas de investigación más importantes del grupo de investigación TIC-150. Para ello, se han comentado brevemente una serie de proyectos representativos para cada una de estas líneas, que aparecen referenciadas con diversos artículos de investigación donde se publican los resultados obtenidos en dichos proyectos. Finalmente, también se detalla el proyecto que actualmente se está desarrollando dentro del TIC-150, denominado

SIAM, que abarca todas las líneas de investigación fundamentales del grupo y con el que se están obteniendo resultados prometedores.

Estos trabajos aquí presentados presentan las capacidades técnicas del grupo, que gracias a su carácter multidisciplinar puede hacer frente a proyectos complejos, que implican el dominio de áreas de conocimiento diferentes.

AGRADECIMIENTOS

Quisiéramos agradecer a la dirección de la Escuela Politécnica Superior por la organización de estas jornadas. También quisiéramos agradecer a los distintos organismos de financiación, estatales o autonómicos, de los proyectos citados en este documento, sin cuales estos no habrían sido posibles.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Chakraborty, *Smart Cities – From concept to action*, <http://blog.schneider-electric.com/smart-cities/2015/09/17/smart-cities-concept-action/>: Scneider Electric, 2015.
- [2] E. Personal, J.I. Guerrero, A. Garcia, M. Peña, and C. Leon, “Key performance indicators: A useful tool to assess Smart Grid goals”, *Energy*, vol.76, Nov.2014, pp.976-988.
- [3] M.Weiser, “Some Computer Science Issues in Ubiquitous Computing”, *Commun ACM*, vol. 36, Jul. 1993, pp. 75-84.
- [4] G.S. Rao and V.V. Kumari, “A Study on Various Deployment Schemes for Wireless Sensor Networks,” *Lecture Notes of the Institute for Computer Sciences, Social Informatics and Telecommunications Engineering*, Springer Science mathplus Business Media, 2012, pp. 495–505.
- [5] C.-Y. Chong and S.P. Kumar, “Sensor networks: Evolution, opportunities, and challenges,” *Proc. IEEE*, vol. 91, Aug. 2003, pp. 1247–1256.
- [6] R. Machado, N. Ansari, G. Wang, and S. Tekinay, “Adaptive density control in heterogeneous wireless sensor networks with and without power management,” *IET Commun.*, vol. 4, 2010, p. 758.
- [7] M.S. BenSaleh, S.M. Qasim, A.M. Obeid, and A. Garcia-Ortiz, “A review on wireless sensor network for water pipeline monitoring applications,” *2013 International Conference on Collaboration Technologies and Systems (CTS)*, Institute of Electrical & Electronics Engineers (IEEE), 2013.
- [8] D. Larios, J. Barbancho, J. Sevillano, G. Rodríguez, F. Molina, V. Gasull, J. Mora-Merchan, and C.León, “Five Years of Designing Wireless Sensor Networks in the Doñana Biological Reserve (Spain): An Applications Approach,” *Sensors*, vol. 13, Sep. 2013, pp. 12044–12069.

- [9] D.F. Larios, J. Barbancho, G. Rodriguez, J.L. Sevillano, F.J. Molina, and C. Leon, "Energy efficient wireless sensor network communications based on computational intelligent data fusion for environmental monitoring," *IET Commun.*, vol. 6, 2012, p. 2189.
- [10] D.F. Larios, J.M. Mora-Merchan, E. Personal, J. Barbancho, and C. León, "Implementing a Distributed WSN Based on IPv6 for Ambient Monitoring," *International Journal of Distributed Sensor Networks*, vol. 2013, 2013, pp. 1–14.
- [11] N. Robinson and M. Shapcott, "Data mining information visualisation - beyond charts and graphs," *Proceedings Sixth International Conference on Information Visualisation*, Institute of Electrical & Electronics Engineers (IEEE), 2002.
- [12] J.I. Guerrero, Í. Monedero, F. Biscarri, J. Biscarri, R. Millán, and C. León, "Detection of Non-Technical Losses," IGI Global, 2014, pp. 140–164.
- [13] N. Siddique and H. Adeli, *Computational Intelligence*, John Wiley & Sons Ltd, 2013.
- [14] J.M. Mora-Merchan, D.F. Larios, J. Barbancho, F.J. Molina, J.L. Sevillano, and C. León, "mTOSSIM: A simulator that estimates battery lifetime in wireless sensor networks," *Simulation Modelling Practice and Theory*, vol. 31, Feb. 2013, pp. 39–51.

C2

DISEÑO DE CIRCUITOS INTEGRADOS Y SEGURIDAD DE CIRCUITOS CRIPTOGRÁFICOS FRENTE A ATAQUES

Jiménez, C.J. (cjesus@us.es); Valencia, M.; Baena, C.; Parra, P.; Acosta, A.; Mora, J.M.I; Tena, E.; Potestad, E.

TIC180: Diseño de Circuitos Integrados Digitales y Mixtos

Instituto de Microelectrónica de Sevilla. CNM-CSIC/Universidad de Sevilla.

RESUMEN

Muchos sistemas electrónicos incorporan dispositivos criptográficos que implementan algoritmos que cifran la información almacenada. Pero aun cuando los algoritmos sean muy seguros, estos dispositivos pueden llegar a revelar cierta información debido a su implementación física, mediante el empleo de los llamados ataques laterales. Estos ataques hacen uso de información obtenida durante el funcionamiento del circuito para obtener información sobre la clave utilizada. Por lo tanto, hay que cuidar la implementación física de los dispositivos criptográficos, para minimizar la posibilidad de pérdida de información mediante estos ataques.

En nuestras líneas de investigación estamos trabajando en analizar la vulnerabilidad de implementaciones de circuitos criptográficos, fundamentalmente cifradores de clave privada, frente a ataques laterales pasivos y activos. Estos ataques obtienen información de la clave almacenada mediante la medida de magnitudes físicas como el consumo de potencia o la radiación electromagnética durante el funcionamiento del circuito o alterando las condiciones de funcionamiento para introducirles fallos y comparar las salidas sin y con fallos.

En esta comunicación presentamos un breve resumen del estado del arte en los ataques laterales sobre implementaciones hardware de cifradores, algunos de los temas en los que estamos trabajando y algunos resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación.

Palabras clave: *Ataques laterales, cifrado de información, hardware criptográfico.*

ABSTRACT

Many electronic systems include devices that implement cryptographic algorithms that encrypt stored information. But even if the algorithms are very safe, these devices can reveal some information because of its physical implementation, through the use of so-called side channel attacks. These attacks make use of information obtained during the operation of the circuit to obtain information of the used key. Therefore, we must take care of the physical implementation of cryptographic devices to minimize the possibility of loss of information through these types of attacks.

In our research we are working on analyzing the vulnerability of implementations of cryptographic circuits, mainly private key ciphers, against side channel attacks, passive and active. These attacks obtain key information stored by measuring physical quantities such as power consumption or electromagnetic radiation during operation of the circuit, or altering the operating conditions to introduce faults and compare the output with and without faults.

In this paper we present a brief summary of the state of art of side channel attacks on ciphers hardware implementations, some of the topics we are working and some results obtained by our research group.

Keywords: *Side channel attacks, ciphered information, cryptographic hardware.*

SEGURIDAD, ALGORITMOS Y CIRCUITOS

Las cualidades de seguridad que se requieren hoy en día son las de (1) asegurar la confidencialidad de las transferencias y almacenamientos de los datos, (2) asegurar la integridad y autenticidad de los mismos, tanto cuando son recibidos a través de una transmisión, como cuando son recuperados de algún sistema de almacenamiento, y (3) la de no repudio, por la cual los agentes en juego no pueden desdecirse de haber realizado determinadas operaciones que se conocen como firmas digitales [1][2].

Para la protección de la confidencialidad hay que recurrir a los cifradores criptográficos. De entre todos ellos, los cifradores de flujo son los de menor complejidad y mayor velocidad de operación. Su operación consiste en generar una secuencia pseudo-aleatoria mediante un algoritmo criptográfico complejo bajo el control de una clave privada, que se guarda en secreto, y un valor de inicialización o semilla. El proceso de cifrado consiste en mezclar el mensaje, cuyo contenido se quiere proteger, con dicha secuencia pseudo-aleatoria mediante la operación XOR. El descifrado consiste en mezclar el mensaje cifrado con la misma secuencia pseudo-aleatoria, también con la operación XOR.

La implementación hardware en tecnologías VLSI de estos algoritmos plantea numerosos desafíos. Por una parte, la integración de sistemas VLSI ya no puede tener como único objetivo la consecución de sistemas funcionalmente correctos, sino que deben cumplir una serie de requerimientos como frecuencia de operación y consumo de potencia cuya consecución plantea los mayores problemas [3]. Para aplicaciones de sistemas portables, el consumo de potencia es crítico, pues limita su portabilidad (disminución de la vida efectiva de las baterías) y su fiabilidad (estrés térmico debido al aumento de temperatura). Pero además, las implementaciones hardware de sistemas criptográficos deben ser seguras frente al criptoanálisis, y en particular frente a ataques laterales [4]. Esto supone la necesidad de introducir en los diseños técnicas de control de los tiempos de respuesta y de los consumos.

Los ataques laterales se pueden clasificar en tres grandes grupos [5,6]. Los llamados "ataques laterales pasivos" explotan el hecho de que algunos valores físicos como el consumo de potencia o la radiación electromagnética dependen de los cálculos

internos realizados durante la operación normal del circuito. El segundo tipo, denominado “ataques laterales activos” o basados en inyección de fallos, modifican el comportamiento del circuito para obtener un funcionamiento diferente, es decir, se induce al circuito a producir salidas erróneas. Ambos tipos de ataques, no dejan huella, pues se usan los pines de acceso al circuito. Un tercer tipo, basado también en la inyección de fallos, se conoce como “ataques invasivos”, pues obtienen información del circuito accediendo físicamente a él. Dado que no existe la invulnerabilidad completa, existe una continua demanda de soluciones más seguras, para hacer frente a ataques cada vez más sofisticados.

De todos los mecanismos de cifrado, nuestro grupo de investigación se centra en los cifradores de flujo (RC4, Trivium, etc), que generan un mensaje encriptado a partir de un texto plano y una clave, bit a bit y que dan lugar a implementaciones que consumen pocos recursos y tienen numerosas aplicaciones (GSM, SSL/TLS, etc). Tradicionalmente se ha estudiado mucho la vulnerabilidad de los cifradores de bloque, reportándose cientos de implementaciones y ataques a los cifradores de bloque tipo AES, pero muchos menos a cifradores de flujo [5]. Las estrategias de ataques son comunes, aunque las implementaciones serán necesariamente distintas. A continuación se analizan las diferentes estrategias de ataques y contramedidas.

1. Ataques laterales pasivos basados en el consumo de potencia.

Los ataques laterales sobre dispositivos criptográficos emplean información física extraída del funcionamiento normal del mismo (consumo de potencia, tiempo de operación, radiación electromagnética, etc.) para encontrar la clave secreta [7,8]. De las distintas técnicas que se emplean, la técnica de análisis diferencial del consumo, Differential Power Analysis (DPA) [9,10] es una de las más potentes, por su simplicidad y efectividad. Un atacante puede obtener la clave secreta monitorizando el consumo de potencia y haciendo análisis estadístico de los datos obtenidos.

De todas las contramedidas propuestas, las soluciones a nivel de circuito son las más genéricas y aplicables, ya que no dependen del algoritmo específico. Se dividen en dos categorías, las de enmascaramiento (masking) y las de ocultación (hiding).

Otras soluciones que se muestran altamente efectivas son aquellas que emplean familias lógicas diferenciales CMOS que, si son cuidadosamente diseñadas ofrecen las mejores soluciones. Destacan DyCML, LSCML, SABL, TDPL y DDPL.

2. Ataques laterales activos

Los ataques laterales activos consisten en la inyección deliberada de fallos en un circuito criptográfico y la observación de las salidas erróneas [11]. Usando este tipo de ataques y analizando las salidas del circuito criptográfico, mediante el “análisis diferencial de fallos”, el número de experimentos que se necesitan para obtener la clave secreta puede reducirse enormemente. Las técnicas de inyección de fallos han sido objeto de una intensa investigación en los últimos años y han demostrado su

alta eficiencia, abarcando un amplio espectro de posibilidades: variaciones en los niveles de la tensión de alimentación, inyección de irregularidades en la señal de reloj, irradiación del circuito con señales electromagnéticas o luz visible, sobrecalentamiento del circuito, etc. [5].

Una técnica simple se basa en disminuir la tensión de alimentación hasta que se produzcan fallos. Aunque muy generalista, se ha mostrado efectiva en grandes circuitos [12] y en ASICs criptográficos más pequeños [13]. Una especialización de esta técnica consiste en la introducción de picos de tensión en la alimentación de forma controlada en el tiempo [14]. Otras opciones consisten en manipular la señal de reloj, por ejemplo acortando el tiempo de un ciclo de reloj hasta que el circuito funcione de forma incorrecta, induciendo fallos por modificaciones en el entorno (por calentamiento o por generación de radiaciones electromagnéticas en las proximidades del dispositivo), etc. [5].

Las técnicas invasivas de inserción de fallos requieren un equipamiento costoso y unos altos conocimientos y habilidades, además de un conocimiento preciso del layout del circuito pero son mucho más potentes. Un ejemplo de estas técnicas es la iluminación con un haz de luz preciso y fuerte de una o varias puertas lógicas de un circuito para alterar su comportamiento o cambiar el valor almacenado en una o varias celdas de memoria [15].

Las contramedidas para defenderse ataques laterales activos incluyen mecanismos de detección de los fallos o de tolerancia a los mismos. Una forma de hacer al circuito inmune a la inyección de fallos es dotarlo de detectores de frecuencias de reloj anómalas o de picos en la señal de reloj [16], de detectores de picos en la tensión de alimentación, sensores de temperatura, etc. Otras soluciones optan por incluir redundancia en el circuito criptográfico para detectar los fallos inyectados [17], duplicando el proceso que (des)cifra la información (utilizando redundancia de hardware o redundancia temporal) y comparar los resultados o incluyendo códigos de detección y corrección de errores.

Tradicionalmente los ataques por análisis de consumo se han considerado aparte de los ataques de inyección de fallos. Sin embargo se ha probado que los ataques por introducción de fallos pueden mejorar la eficiencia de los ataques de consumo. Ataques combinados han sido reportados tanto en circuitos con cifradores RSA [18] como con cifradores AES [19], pero no para cifradores de flujo.

3. Ataques y contramedidas para cifradores de flujo

Existen pocos ataques en cifradores de flujo, precisamente por la simplicidad de los mismos. El proyecto eSCARGOT [20] desarrolló un ASIC conteniendo un conjunto de cifradores de flujo, finalistas seleccionados del proyecto eSTREAM [21], reportándose ataques DPA a los mismos [22]. No existe, sin embargo, constancia explícita de otros tipos de ataques ni contramedidas específicas para este tipo de cifradores, empleándose las técnicas para cifradores de bloque, que pueden ser poco adecuadas a este tipo de circuitos tan simples.

También existen reportados pocos ataques laterales activos a cifradores de flujo. En [23] se presenta un ataque al Trivium en base a cambiar un bit del registro interno en ciclo de reloj dado. En [24] estiman que el número de fallos para obtener el valor completo del registro de estados es del orden de 380. En [25] han conseguido revelar el estado interno insertando 43 fallos en posiciones aleatorias. En [26] proponen una mejora de la técnica anterior, con un promedio de inyección de fallos para obtener la clave no superior a 16.

Para el cifrador Grain, en [27] se presenta un ataque mediante el cambio de cualquier bit del registro interno en un ciclo de reloj determinado. También hay reportadas técnicas de ataques para el cifrador SNOW 3G [28] induciendo un fallo en un bit preciso del registro interno del cifrador, en cualquier ciclo de reloj. Todos estos ataques han sido planteados de forma teórica, y en las referencias no aparecen pruebas de laboratorio ni propuestas de contramedidas concretas.

LÍNEAS DE TRABAJO DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN Y RESULTADOS OBTENIDOS

Los integrantes de este grupo de investigación comenzamos nuestra investigación en el diseño de circuitos criptográficos con nuestra participación en el proyecto Cripto-bio (Diseño Microelectrónico para Autenticación Cripto-Biométrica, Junta de Andalucía, P08-TIC-3674) y posteriormente en los proyectos CITIES (Circuitos Integrados Para Transmisión de Información Especialmente Segura, Ministerio de Ciencia y Tecnología, TEC2010-16870) y CESAR (Circuitos Microelectrónicos Seguros Frente a Ataques Laterales, Ministerio de Economía y Competitividad, TEC2013-45523-R).

En un primer paso, de entre los cifradores de flujo aprobados en eSTREAM [20], se escogió el Trivium, aunque también se trabajó con el cifrador Grain. Sobre el cifrador Trivium se le aplicó una técnica de reducción de consumo, consiguiéndose implementaciones con una reducción de más del 20% [29], obteniéndose la misma reducción de consumo en arquitecturas de Trivium que generan 2 bits en cada ciclo de reloj. También se ha desarrollado una metodología que permite el diseño y optimización de familias de puertas lógicas diferenciales de alta seguridad para aplicaciones de bajo consumo. Dicha metodología se ha aplicado al diseño óptimo de puertas y los resultados muestran mejoras en seguridad de varios órdenes de magnitud respecto a las puertas del mismo tipo más seguras que se han propuesto en la literatura [30, 31]. Paralelamente se ha avanzado en un montaje experimental con que poder medir la resistencia a ataques laterales de circuitos criptográficos. Este tipo de montajes es muy complejo y requiere numerosas fases. En una primera fase se ha desarrollado un montaje que mediante simulación lleva a cabo un ataque DPA del bloque Sbox9, usado en el algoritmo basado en cifradores de bloque de Kasumi [31]. En una segunda fase, se está realizando mediante simulación un ataque DPA al Trivium, con resultados preliminares altamente satisfactorios, tanto por la reducción del tiempo de ataque como por la efectividad del mismo [32]. De esta forma hemos ganado una valiosa experiencia en la realización de ataques laterales por simulación que estamos aplicando en los cifradores de flujo en el laboratorio. En

criptografía, se tiene experiencia también en generación de números aleatorios [33] y análisis de PUFs [34, 35], en el diseño de celdas lógicas diferenciales, además de trabajos en la automatización y gestión de obtención de datos en el laboratorio [36,37].

Como resultados de estos proyectos, se han diseñado y fabricado dos ASICs que incorporan distintas versiones del Trivium. El primero de ellos incluye Triviums, realizados con puertas estándar CMOS, con la técnica SABL y una propuesta de técnica mejorada con excelentes resultados. En el segundo, se incluyen propuestas de Trivium con técnicas de reducción de consumo, estando ahora en fase de test. Estos ASICs están sirviendo como primeros prototipos sobre los que estamos realizando ataques laterales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente soportado por los proyectos CRIPTO-BIO (Diseño Microelectrónico para Autenticación Cripto-Biométrica, Junta de Andalucía, P08-TIC-3674), CITIES (Circuitos Integrados Para Transmisión de Información Especialmente Segura, Ministerio de Ciencia y Tecnología, TEC2010-16870) y CESAR (Circuitos Microelectrónicos Seguros Frente a Ataques Laterales, Ministerio de Economía y Competitividad, TEC2013-45523-R).

REFERENCIAS

- [1] Francisco Rodríguez-Henríquez, N.A. Saqib, A. Dízan-Pèrez, Çetin Kaya Koç, "Cryptographic Algorithms on Reconfigurable Hardware", Springer 2006.
- [2] Serge Vaudenay. "A Classical Introduction to Cryptography: Applications for Communications Security", Springer, 2006.
- [3] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009, <http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/Home2009.htm>
- [4] Stefan Mangard, Elisabeth Oswald, Thomas Popp, "Power Analysis Attacks, Revealing the Secrets of Smart Cards", Springer 2007.
- [5] Barenghi, A.; Breveglieri, L.; Koren, I. ; Naccache, D., "Fault Injection Attacks on Cryptographic Devices: Theory, Practice, and Countermeasures", Proceedings of the IEEE, Vol.100, No. 11, Nov. 2012, pp. 3056 – 3076.
- [6] Dutertre, J.-M. et. al, "Review of fault injection mechanisms and consequences on countermeasures design", DTIS 2011.
- [7] T. S. Messerges, E. A. Dabbish, and R. H. Sloan, "Examining smart-card security under the threat of power analysis attacks", IEEE Trans. on Computers, vol. 51, no. 5, pp. 541-552, 2002

- [8] Y-i. Hayashi, et al, "Analysis of Electromagnetic Information Leakage From Cryptographic Devices With Different Physical Structures", IEEE Trans. on Electromagnetic Compatibility, Vol. 55-3, pp. 571-580, June 2013.
- [9] S. Mangard, E. Oswald, and T. Popp, *Power Analysis Attacks: Revealing the Secrets of Smart Cards*, Springer, 2007.
- [10] M. Alioto, M. Poli, and S. Rocchi, "A General Power Model of Differential Power Analysis Attacks to Static Logic Circuits", IEEE Trans. on VLSI Systems, vol.18, no.5, pp.711-724, May 2010.
- [11] D. Boneh, R. DeMillo, and R. Lipton, "On the importance of eliminating errors in cryptographic computations," *Journal of Cryptology*, vol. 14, no. 2, pp. 101–119, Nov. 2001
- [12] A. Barenghi, et al, "Low Voltage Fault Attacks to AES," *HOST 2010*, pp. 7–12.
- [13] N. Selmane, S. Guilley, and J.-L. Danger, "Practical Setup Time Violation Attacks on AES," *EDCC 2008*, pp. 91–96.
- [14] M. Hutter, T. Plos, and J.-M. Schmidt, "Contact-Based Fault Injections and Power Analysis on RFID Tags," *ECCTD 2009*, pp. 409–412.
- [15] S. P. Skorobogatov and R. J. Anderson, "Optical Fault Induction Attacks," *CHES 2002*, pp. 2–12.
- [16] R. Jimenez, et al, "VLSI Implementation of digital frequency sensors as hardware countermeasure", *ICECS 2012*, pp. 384-387.
- [17] R. Karri, K. Wu, P. Mishra, and Y. Kim, "Fault-based side-channel cryptanalysis tolerant Rijndael symmetric block cipher architecture," in *Proc. IEEE Int. Symp. on Defect and Fault Tolerance in VLSI Systems*, pp. 427–435, 2001.
- [18] F. Amiel, K. Villegas, B. Feix, and L. Marcel, "Passive and Active Combined Attacks: Combining Fault Attacks and Side Channel Analysis," in *Proc. Workshop on Fault Diagnosis and Tolerance in Cryptography*, pp. 92–102, 2007.
- [19] F. Regazzoni, et al, "Can knowledge regarding the presence of countermeasures against fault attacks simplify power attacks on cryptographic devices?" in *Proc. IEEE Int. Symp. on Defect and Fault-Tolerance in VLSI Systems*, pp. 202–210, 2008.
- [20] eSTREAM: the ECRYPT Stream Cipher Project.
<http://www.ecrypt.eu.org/stream/>
- [21] <http://www.sheffield.ac.uk/eee/escargot>
- [22] B. Gierlichs, et al, "Susceptibility of eSTREAM Candidates towards Side Channel Analysis," In *ECRYPT Workshop, SASC - The State of the Art of Stream Ciphers, 2008*
- [23] A. Barenghi. "Fault Attacks on Stream Ciphers." In *Fault Analysis in Cryptography*. Springer, 2012.

- [24] E. Biham, L. Granboulan, P.Q. Nguyen, "Impossible fault analysis of RC4 and differential fault analysis of RC4." FSE, pp. 359–367. Springer 2005.
- [25] M. Hojsík, B. Rudolf. "Differential Fault Analysis of Trivium." 15th International Workshop, FSE 2008. 158-172.
- [26] Y. Hu, J. Gao, Q. Liu, and Y. Zhang. "Fault analysis of Trivium." Journal Designs, Codes and Cryptography, Volume 62-3, March 2012: 289-311.
- [27] A. Berzati, et al, "Fault analysis of GRAIN-128." HOST 2009. 7-14.
- [28] B. Debraize, I.M. Corbella, "Fault Analysis of the Stream Cipher Snow 3G." FDTC 2009. 103-110.
- [29] J.M. Mora, C.J. Jiménez, M. Valencia, "Low power implementation of Trivium stream cipher", PATMOS-2012, pp. 113-120.
- [30] J. Castro, P. Parra, A. J. Acosta, "An improved differential pull-down network logic configuration for DPA resistant circuits," ICM'10, pp.311-314, Dec. 2010.
- [31] E. Tena, J. Castro, A. J. Acosta, "A Methodology for Optimized Design of Secure Differential Logic Gates for DPA resistant Circuits," IEEE Transactions on Circuits and Systems-Part I. Under Revision, 2013.
- [32] E. Tena, A.J. Acosta, "Efficient simulation-based DPA attack on TRIVIUM Stream Cipher", Submitted to Workshop on Constructive Side-Channel Analysis and Secure Design (COSADE'14), 2014.
- [33] M.J. Bellido, A.J. Acosta, M. Valencia, A. Barriga and J.L. Huertas, "Simple Binary Random Number Generator", Electronics Letters, Vol. 28, n. 7, pp. 617-618, April 1992.
- [34] S. Eiroa, I. Baturone, A.J. Acosta, J. Dávila, "Using Physical Unclonable Functions for Hardware Authentication: A Survey, Desing of Circuits and Integrated Systems (DCIS'10), Nov. 2010.
- [35] S. Eiroa, J. Castro, M. Martínez, E. Tena, P. Brox, I. Baturone, "Reducing bit flipping problems in SRAM physical unclonable functions for chip identification", ICECS'12, pp. 392-395, 2012
- [36] E. Tena, J. Castro, A. J. Acosta, "Automatic and Systematic Test Toolset for Digital ASICs," DCIS'13, Nov. 27-29, 2013. Aceptado.
- [37] E. Tena, J. Castro, A. J. Acosta, "Automatic and Systematic Control of Experimental Data Measurements on ASICs," IMEKO TC-4 Symposium Measurements of Electrical Quantities, pp. 114-119, 2013.

C3

A SHORT CURRICULUM OF THE ROBOTICS AND TECHNOLOGY OF COMPUTER LAB.

Civit Balcells, A. (civit@atc.us.es) and rest of research staff of the Robotics and Technology of Computer Lab (TEP-108)

RESUMEN

Nuestro grupo de investigación está liderado por el profesor Civit. Somos un grupo multidisciplinar de 23 investigadores que realizan su labor docente e investigadora en la Escuela Politécnica Superior y en Escuela de Ingeniería Informática. Las principales líneas de investigaciones son: a) Robótica industrial y móvil. b) Procesamiento neuro-inspirado basado en pulsos electrónicos. c) Sistemas empotrados y de tiempo real. d) Arquitecturas paralelas y de procesamiento masivo. e) Tecnología de la información aplicada a la discapacidad, rehabilitación y a las personas mayores. f) Usabilidad y accesibilidad Web.

En este artículo se reseña la historia del grupo y se resumen las principales publicaciones y proyectos que ha conseguido en los últimos años.

Palabras clave: Robótica, Procesamiento neuro-inspirado, Sistemas empotrados, Arquitecturas paralelas, Tecnología para la rehabilitación. Usabilidad y accesibilidad Web.

ABSTRACT

Our research Lab is directed by Prof. Anton Civit. It is an interdisciplinary group of 23 researchers that carry out their teaching and researching labor at the Escuela Politécnica Superior (Higher Polytechnic School) and the Escuela de Ingeniería Informática (Computer Engineering School). The main research fields are: a) Industrial and mobile Robotics, b) Neuro-inspired processing using electronic spikes, c) Embedded and real-time systems, d) Parallel and massive processing computer architecture, d) Information Technologies for rehabilitation, handicapped and elder people, e) Web accessibility and usability

In this paper, the Lab history is presented and its main publications and research projects over the last few years are summarized.

Keywords: *Robotics, Neuro-inspired processing, Embedded systems, Parallel architecture, Rehabilitation Technologies, Web accessibility and usability*

INTRODUCTION

The RTCAR group is working in Robotic, Embedded Architecture Systems for Real-Time and Computer Networks since 1984. Since 1990 this group is working also in assistive technologies for people with disabilities. Concerning Robotics, the RTCAR

group has carried out several Research projects with the Spanish Plan of Advanced Production Technologies (and with the Robotic and Advanced Automation before that). To highlight some of them: “Universal Robot Controlled by Microprocessor” (1984/87), “Flexible Cell Multi-Robot with Sensorial Capacity” (1987/90), “Multi-Robot System with Coordination by Shared Exclusive Zones” (1993/96), etc.

In the 90s, the research of the group was focused in part in bus adaptation (and networks) for all computing system layers (hardware and software). This field gave as result several PhD thesis and research works (master thesis) of several members. They studied and researched in the bus adaptation field (bridges and emulation) long before the PCI bus made the topic popular with the release of PCI-ISA bridges. During those years, RTCAR dedicated most efforts to the study, design and implementation of these kinds of interfaces. On the other hand, since its beginning, the group has designed, developed and used more than 15 types of PCBs for ISA/PCI buses (some of them used by important companies like Navantia).

The RTCAR group has a considerable experience in hardware design and implementation. For instance, in a research line related to AER based spiking neuro-inspired systems, several projects funded by Spanish research programs (VICTOR, SAMANTA, SAMANTA2, VULCANO, BIOSENSE) and another one by an European program (CAVIAR) included the design of a set of interfaces (based on FPGAs) for testing and debugging bio-inspired systems; an artificial vision system based on Real-Time convolutions; a general-purpose infrastructure for supporting bio-inspired, multilayer systems; and the connectivity elements between the AER modules and the digital systems of a robotic platform used for sensing and visual processing with a set-up of a hand-arm anthropomorphic robot.

Since 1990, the group has been focused also in the field of Computerized Help of People with Disabilities. Thus in 1991 and 1995 two agreements were signed to design and develop “Technical Aids for the Mobility and Communication of Physically Disabled people” between the Andalusian Institute of Social Services and the University of Seville. In these agreements among other things several prototypes were developed for embedded control systems for wheel-chairs that culminated in the IASS-US SIRIUS Wheelchair. The group has also participated in several projects in the framework of the Spanish Integrated Projects in Rehabilitation Technology (PITER project of the Interministry Commission of Science and Technology, CICYT) in collaboration with other institutions. These projects (“Tetranauta I: Intelligent Control Unit for Standard Electric Wheelchair”, “Tetranauta II” and “Tetranauta III”) culminated with the implementation of an Intelligent Control Unit for standard electric wheelchair with functions of path following very useful for users of large buildings (like the National Hospital of Paralytics of Toledo used in the trials) or at home. As a recognition of this design, Tetranauta was considered one of the most relevant smart electric wheelchairs in the world, as shown in a review appeared in April 2005 in the prestigious journal “IEEE Control Systems Magazine”. Finally, regarding to technical aids the group has collaborated in two projects designing voice based interfaces (projects EFESTO and FLEX). The group has also been active in the field of universal accessibility (participating in the EU Cost 219bis and Cost219ter

actions) and has been responsible for two projects related to the assessment and improvement the University of Seville web portal accessibility. In this area, it has also worked in the accessibility of eLearning systems. The research group has participated in the EU project CARDIAC (ref.248582, ICT-2009.7.2 Accessible and Assistive ICT). It aims to create a platform that can bring together the various stakeholders in the area of accessible and assistive ICT with a view of identifying R&D gaps and emerging trends and generating a research agenda roadmap.

Currently it is participating in the EU project Game Up (<http://www.gameupproject.eu>). Game Up project apply technologies that have been shown to be effective to modify behaviors and motivation: persuasive technologies, serious games and social computing. These technologies will be used to promote mobility by encouraging elderly persons to be more physical active and motivating them to move more by increasing their self-efficacy.

RTCAR has also been involved in the study and development of heterogeneous local area and wireless networks and in the access to services and mobile devices. Several projects have been carried out in this line: HETERORRED, DOMOSILLA and AmbienNet. HETERORRED (TIC2001-1868-C03-02) formalized the design of bridges between wireless networks to other buses: wire based (CAN or DX), power- line based or infrared based. The final objective is the application and integration of heterogeneous functional subsystems through their corresponding bridges. In DOMOSILLA (TIC2000-0087-P4-01), RTCAR led a study, evaluation and design of an interconnection system between Local Area Network of a Wheel-chair (DX bus) and a Domotic network (the EHS network) was designed and developed. The main idea of this project was to allow a wheelchair user to operate the different devices connected to a Domotic EHS network at their home with the controller integrated in their wheelchairs used initially to drive the chair. In this project, the group designed a compatible DX bus device to capture the chair controller orders and transmit them through a RF link to a EHS controller. AmbienNet (TIN2006-15617-C03-03) project aims to demonstrate the viability of navigation systems to assist users with and without disabilities supported by intelligent environments. A multi-cell indoors people localization system and a network of sensors and intelligent wheelchairs (acting like autonomous mobile platforms) has been developed. Project P06-TIC-02298, supported by the Junta de Andalucía, complements the AmbienNet project by focusing on the navigation of wheelchairs using a wireless network of external sensors. Through the Agreement with Telefonica (Contrato 68/83: 0399/0228), RTCAR has been recently involved in the design of Persuasive Systems to promote exercising through the use of virtual environments. The system, named "Virtual Valley" and based on the Oracle's Wonderland technology, has been recently selected as one of the outstanding developments based on this technology in the Open Wonderland blog:

<http://blogs.openwonderland.org/2010/11/23/virtual-valley-e-health-application/>

Finally, it is worth to mention that the RTCAR group is a member of : EDeAN - European Design for All e-Accessibility Network (www.edean.org); the spanish « Red Nacional de Centros de Excelencia en Diseño para Todos »; the « Red Española de

eCiencia » (supercomputing group); and the « Red iberoamericana RETADIM -Red Telemática de Tecnologías de Apoyo a Discapacitados y Mayores » (www.retadim.org).

Some of the papers that have been published by the members of the research team during the recent years are summarized in the next section. This papers can be referenced through the RTC Lab web page [1].

SUMMARY OF MOST RECENT PAPERS

In this section a selected set of the most recent papers published by the members of the research team are summarized.

A Tradeoff Analysis of a Cloud-based robot navigation assistant using stereo image processing

Abstract: The use of Cloud Computing for computation offloading in the robotics area has become a field of interest today. The aim of this work is to demonstrate the viability of cloud offloading in a low level and intensive computing task: a vision-based navigation assistance of a service mobile robot. In order to do so, a prototype, running over a ROS-based mobile robot (Erratic by Videre Design LLC), is presented. The information extracted from on-board stereo cameras will be used by a private cloud platform consisting of 5 bare-metal nodes with AMD Phenom 965 x4 CPU, with the cloud middleware Openstack Havana. The actual task is the shared control of the robot teleoperation, that is, the smooth filtering of the teleoperated commands with the detected obstacles to prevent collisions. All the possible offloading models for this case are presented and analyzed. Several performance results using different communication technologies and offloading models are explained as well. In addition to this, a real navigation case in a domestic circuit was done. The tests demonstrate that offloading computation to the Cloud improves the performance and navigation results with respect to the case where all processing is done by the robot.

Full text:

<http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?reload=true&arnumber=7052418>.

IEEE Transactions on Automation Science and Engineering (T-ASE): Special Issue on Cloud Robotics and Automation, vol. pp, no. 99, p. 1-11.

Neuro-Inspired Spike-Based Motion: From Dynamic Vision Sensor to Robot Motor Open-Loop Control through Spike-VITE

Fernando Perez-Peña,* , Arturo Morgado-Estevez, Alejandro Linares-Barranco , Angel Jimenez-Fernandez, Francisco Gomez-Rodriguez, Gabriel Jimenez-Moreno and Juan Lopez-Coronado

Abstract: In this paper we present a complete spike-based architecture: from a Dynamic Vision Sensor (retina) to a stereo head robotic platform. The aim of this research is to reproduce intended movements performed by humans taking into account as many features as possible from the biological point of view. This paper fills the gap between current spike silicon sensors and robotic actuators by applying a spike processing strategy to the data flows in real time. The architecture is divided into layers: the retina, visual information processing, the trajectory generator layer which uses a neuroinspired algorithm (SVITE) that can be replicated into as many times as DoF the robot has; and finally the actuation layer to supply the spikes to the robot (using PFM). All the layers do their tasks in a spike-processing mode, and they communicate each other through the neuro-inspired AER protocol. The open-loop controller is implemented on FPGA using AER interfaces developed by RTC Lab. Experimental results reveal the viability of this spike-based controller. Two main advantages are: low hardware resources (2% of a Xilinx Spartan 6) and power requirements (3.4 W) to control a robot with a high number of DoF (up to 100 for a Xilinx Spartan 6). It also evidences the suitable use of AER as a communication protocol between processing and actuation.

Full text: Sensors 2013, 13(11), 15805-15832

www.mdpi.com/1424-8220/13/11/15805

A Compact Forearm Crutch Based on Force Sensors for Aided Gait: Reliability and Validity

Gema Chamorro-Moriana*, José Luis Sevillano and Carmen Ridao-Fernández.

Abstract: Frequently, patients who suffer injuries in some lower member require forearm crutches in order to partially unload weight-bearing. These lesions cause pain in lower limb unloading and their progression should be controlled objectively to avoid significant errors in accuracy and, consequently, complications and after effects in lesions. The design of a new and feasible tool that allows us to control and improve the accuracy of loads exerted on crutches during aided gait is necessary, so as to unburden the lower limbs. In this paper, we describe such a system based on a force sensor, which we have named the GCH System 2.0. Furthermore, we determine the validity and reliability of measurements obtained using this tool via a comparison with the validated AMTI (Advanced Mechanical Technology, Inc., Watertown, MA, USA) OR6-7-2000 Platform. An intra-class correlation coefficient demonstrated excellent agreement between the AMTI Platform and the GCH System. A regression line to determine the predictive ability of the GCH system towards the AMTI Platform was found, which obtained a precision of 99.3%. A detailed statistical analysis is presented for all the measurements and also segregated for several requested loads on the crutches (10%, 25% and 50% of body weight). Our results show that our system, designed for assessing loads exerted by patients on forearm crutches during assisted gait, provides valid and reliable measurements of loads.

Full text: Sensors 2016, 16(6), 925

A game-based approach to the teaching of object-oriented programming languages

José María Rodríguez Corral, Antón Civit Balcells , Arturo Morgado Estévez , Gabriel Jiménez Moreno , María José Ferreiro Ramos.

Abstract: Students often have difficulties when trying to understand the concepts of object-oriented programming (OOP). This paper presents a contribution to the teaching of OOP languages through a game-oriented approach based on the interaction with tangible user interfaces (TUIs). The use of a specific type of commercial distributed TUI (Sifteo cubes), in which several small physical devices have sensing, wireless communication and user-directed output capabilities, is applied to the teaching of the C# programming language, since the operation of these devices can be controlled by user programs written in C#. For our experiment, we selected a sample of students with a sufficient knowledge about procedural programming, which was divided into two groups: The first one had a standard introductory C# course, whereas the second one had an experimental C# course that included, in addition to the contents of the previous one, two demonstration programs that illustrated some OOP basic concepts using the TUI features. Finally, both groups completed two tests: a multiple-choice exam for evaluating the acquisition of basic OOP concepts and a C# programming exercise. The analysis of the results from the tests indicates that the group of students that attended the course including the TUI demos showed a higher interest level (i.e. they felt more motivated) during the course exposition than the one that attended the standard introductory C# course. Furthermore, the students from the experimental group achieved an overall better mark. Therefore, we can conclude that the technological contribution of Sifteo cubes – used as a distributed TUI by which OOP basic concepts are represented in a tangible and a visible way – to the teaching of the C# language has a positive influence on the learning of this language and such basic concepts

Full text: Computers & Education. Volume 73, April 2014, Pages 83–92

www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360131513003370

A Neuro-Inspired Spike-Based PID Motor Controller for Multi-Motor Robots with Low Cost FPGAs

Angel Jimenez-Fernandez , Gabriel Jimenez-Moreno, Alejandro Linares-Barranco, Manuel J. Dominguez-Morales, Rafael Paz-Vicente and Anton Civit-Balcells

Abstract: In this paper we present a neuro-inspired spike-based close-loop controller written in VHDL and implemented for FPGAs. This controller has been focused on controlling a DC motor speed, but only using spikes for information representation, processing and DC motor driving. It could be applied to other motors with proper driver adaptation. This controller architecture represents one of the latest layers in

a Spiking Neural Network (SNN), which implements a bridge between robotics actuators and spike-based processing layers and sensors. The presented control system fuses actuation and sensors information as spikes streams, processing these spikes in hard real-time, implementing a massively parallel information processing system, through specialized spike-based circuits. This spike-based close-loop controller has been implemented into an AER platform, designed in our labs, that allows direct control of DC motors: the AER-Robot. Experimental results evidence the viability of the implementation of spike-based controllers, and hardware synthesis denotes low hardware requirements that allow replicating this controller in a high number of parallel controllers working together to allow a real-time robot control

Full text: Sensors 2012, 12(4), 3831-3856

www.mdpi.com/1424-8220/12/4/3831

Mobile robot motion planning based on Cloud Computing stereo vision processing

Abstract: Nowadays, the limitations of robot embedded hardware (which cannot be upgraded easily) make difficult to perform computationally complex tasks such as those of high level artificial vision. However, instead of disposing these “outdated” embedded systems, Cloud technologies for computation offloading can be used. In this paper we present and analyze an example of computation offloading in the context of artificial vision: point cloud extraction for stereo images. A prototype prepared for exploiting the cloud’s unique capabilities (such as elasticity) has been developed, and the inherent issues that appears are explained and addressed

Full text: Conference ISR ROBOTIK 2014

<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=6840196>

The Shared Control Dynamic Window Approach for Non-Holonomic Semi-Autonomous Robots

Abstract: A shared control method, called Shared Control Dynamic Window Approach is presented. It is inspired in the Dynamic Window Approach (DWA) for autonomous mobile robots. It takes user commands by means of the control interface and provide the most suitable and kinodynamically feasible trajectory that guarantees obstacle avoidance. It provides navigation assistance to drive vehicles in unstructured environments and other scenarios where dynamic constraints play an important role. In order to keep an intuitive control for the user, the intrusiveness of the method varies gradually and proportionally with the danger of collision. Preliminary experiments with users driving vehicles in a simulated world validate the method. Its implementation is public under General Public License.

Full text: Conference ISR ROBOTIK 2014

<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=6840152>

Neuro-Inspired Spike-Based Motion: From Dynamic Vision Sensor to Robot Motor Open-Loop Control through Spike-VITE

Abstract: In this paper we present a complete spike-based architecture: from a Dynamic Vision Sensor (retina) to a stereo head robotic platform. The aim of this research is to reproduce intended movements performed by humans taking into account as many features as possible from the biological point of view. This paper fills the gap between current spike silicon sensors and robotic actuators by applying a spike processing strategy to the data flows in real time. The architecture is divided into layers: the retina, visual information processing, the trajectory generator layer which uses a neuroinspired algorithm (SVITE) that can be replicated into as many times as DoF the robot has; and finally the actuation layer to supply the spikes to the robot (using PFM). All the layers do their tasks in a spike-processing mode, and they communicate each other through the neuro-inspired AER protocol. The open-loop controller is implemented on FPGA using AER interfaces developed by RTC Lab. Experimental results reveal the viability of this spike-based controller. Two main advantages are: low hardware resources (2% of a Xilinx Spartan 6) and power requirements (3.4 W) to control a robot with a high number of DoF (up to 100 for a Xilinx Spartan 6). It also evidences the suitable use of AER as a communication protocol between processing and actuation.

Full text: Sensors 2013, 13(11), 15805-15832; doi:10.3390/s131115805

<http://www.mdpi.com/1424-8220/13/11/15805>

Stereo Matching: From the Basis to Neuromorphic Engineering

M. Domínguez-Morales, A. Jiménez-Fernández, R. Paz-Vicente, A. Linares-Barranco and G. Jiménez-Moreno.

Abstract: Image processing in digital computer systems usually considers the visual information as a sequence of frames. These frames are from cameras that capture reality for a short period of time. They are renewed and transmitted at a rate between 25 and 30 frames per second (typical real-time scenario).

Digital video processing has to process each frame in order to obtain a filter result or detect a feature on the input. Classical machine vision started using a single camera (A. Rosenfeld, 1969) as a system sensor in order to perform a treatment for each of the frames obtained by that camera. This method provided a controlled environment but it lacks certain aspects from human vision, such as 3D vision, distance calculation, trajectories, etc.

This work will focus on a relatively new approach to a digital system implementation: this work will introduce the reader to the world of Neuromorphic Engineering as a new paradigm for codifying, process and transmit data.

Finally, the aim of this work is to show a first approach of a stereo vision system using the principles of Neuromorphic Engineering and applying them to solve one important problem in a stereo vision system: the matching process.

Full text: Computer and Information Science » Computer Graphics » "Current Advancements in Stereo Vision", book edited by Asim Bhatti, ISBN 978-953-51-0660-9, Published: July 11, 2012

<http://www.intechopen.com/books/current-advancements-in-stereo-vision/stereo-matching-from-the-basis-to-neuromorphic-engineering>

Robotics software frameworks for multi-agent robotic systems development

Abstract: Robotics is an area of research in which the paradigm of Multi-Agent Systems (MAS) can prove to be highly useful. Multi-Agent Systems come in the form of cooperative robots in a team, sensor networks based on mobile robots, and robots in Intelligent Environments, to name but a few. However, the development of Multi-Agent Robotic Systems (MARS) still presents major challenges. Over the past decade, a high number of Robotics Software Frameworks (RSFs) have appeared which propose some solutions to the most recurrent problems in robotics. Some of these frameworks, such as ROS, YARP, OROCOS, ORCA, Open-RTM, and Open-RDK, possess certain characteristics and provide the basic infrastructure necessary for the development of MARS. The contribution of this work is the identification of such characteristics as well as the analysis of these frameworks in comparison with the general-purpose Multi-Agent System Frameworks (MASFs), such as JADE and Mobile-C.

Full Text: Robotics and Autonomous Systems. Volume 60, Issue 6, June 2012, Pages 803–821

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921889012000322>

GameUp Project on Swiss National TV

Swiss National TV reported last Thursday, 8. May 2014 in their science dedicated television programme "Einstein" on GameUp. You will find the video on the following link:

<http://www.srf.ch/player/tv/einstein/video/sturz-risiko-senioren-wappnen-sich-mit-computer-spielen?id=0fba7b39-bd31-48df-a905-b4cf305c282a>

CONCLUSION

The RTC Lab is an interdisciplinary group of researchers that carry out their teaching and researching labor at different research fields like Industrial and mobile Robotics, Neuro-inspired processing using electronic spikes, Embedded and real-time systems, Parallel and massive processing computer architecture, Information Technologies

for rehabilitation, handicapped and elder people, Web accessibility and usability, etc. During the last years, it has been consolidated of one of the most productive and best funded of the University of Seville.

AGRADECIMIENTOS

The authors want to thank to the EPS staff for their supporting and dedication to the initiative of the III Jornada de Investigación y Postgrado de la EPS.

REFERENCES

1. RTC Lab. Robotics and Technology of Computer Lab (Web, accessed June 2016). <http://www.rtc.us.es/category/publication/papers/>

C4

DESARROLLO DE MATERIALES SUPERABSORBENTES BIODEGRADABLES PROCESADOS A PARTIR DE SUBPRODUCTOS AGROINDUSTRIALES

Cordobés, F. (fcordova@us.es); Aguilar, J.M. (jmaguilar@us.es); Bengoechea, C. (cbengoechea@us.es); de la Fuente, J. (jfferia@us.es); López, M.L. (llcastejon@us.es); Romero, A. (alromero@us.es); Ruiz, M. (manuela@us.es) y Guerrero, A. (aguerrero@us.es)
TEP229: Tecnología y Diseño de Productos Multicomponentes.

RESUMEN

Actualmente se admite la necesidad cada vez más apremiante de desarrollar nuevos materiales con mayor sostenibilidad. Los materiales superabsorbentes constituyen un claro ejemplo, lo cual implica que estén basados en materias primas renovables, de menor coste e impacto ambiental. A pesar de ello, la comercialización de productos superabsorbentes basados en materias primas de origen natural, que sean biocompatibles y biodegradables se encuentra aún bastante limitada, existiendo una evidente necesidad de impulsar la investigación en el sector.

El trabajo pretende contribuir a satisfacer esa necesidad, estableciéndose como objetivo principal desarrollar nuevos materiales que presenten gran capacidad de absorción de agua (absorbentes y superabsorbentes), que puedan ser procesados mediante técnicas de eficacia contrastada en la industria de fabricación de plásticos. Todo ello a partir de fuentes naturales renovables tales como proteínas procedentes de subproductos de la industria agroalimentaria. Además de su capacidad absorbente estos materiales deben presentar propiedades mecánicas y biodegradabilidad apropiadas para que puedan suponer una alternativa a los fabricados con polímeros sintéticos.

Como resultado del trabajo se pretende adquirir el conocimiento científico y establecer las bases tecnológicas necesarias para conseguir matrices absorbentes y superabsorbentes biodegradables. Asimismo, se evaluará su potencial en productos SAB para higiene personal y para horticultura.

Palabras clave: *Superabsorbentes, Biopolímeros, Biodegradable, Mezclado, Inyección*

ABSTRACT

There is an increasing need to shift towards the development of sustainable and environmentally friendly materials in the world market nowadays. Superabsorbents polymers (SAP) are a good example of this new type of materials, being based on renewable natural components with a lower cost. Notwithstanding, the production

and commercialization of biocompatible and biodegradable SAP are still very limited, which makes the need of research on this field pretty clear.

This work pretends to cover that need establishing as its main objective the development of new materials that display a great water absorption capacity (absorbents and superabsorbents). These materials will be produced from natural renewable sources (proteins obtained as agro-food industry byproducts) through techniques commonly used in the plastic industry. These materials not only should possess a great water absorption capacity but they should present proper mechanical properties and biodegradability, so they could represent an attractive choice to those obtained from synthetic polymers.

Eventually, the acquisition of scientific knowledge and the establishment of the technological base needed for the success in the development of those biodegradable SAP matrixes will be pursued with the different activities. Moreover, the potential of SAP materials produced for hygienic and horticulture applications will be studied.

Keywords: *Superabsorbent, Biopolymers, Biodegradable, Mixing, Injection*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La obtención de materiales poliméricos con capacidad superabsorbente (SAP) presenta un gran interés derivado de su excelente potencial en una gran variedad de aplicaciones (Zohuriaan-Mehr et al., 2009) entre las que cabe destacar las de productos de higiene personal (Kamat y Malkani, 2003) y las de agricultura y horticultura (Teodorescu et al, 2009). Su desarrollo comercial, íntimamente ligado a los pañales desechables, tuvo lugar a partir de los años 80. A finales del siglo XX la producción de SAP alcanzó 1 Mton/año, superando los 2,2 Mton/año en 2013, con previsiones de alcanzar los 2,8 Mton/año a finales de 2016, con un crecimiento anual del 5%. Su relevancia económica se refleja en el volumen de mercado global de SAP que superó los 8000 M€ en 2013.

Los materiales SAP están formados por un entramado hidrófilo, polimérico, con capacidad de absorber y retener agua del medio sin disolverse, experimentando un notable cambio de volumen. Para que ser considerado superabsorbente su capacidad de absorción debe superar 10 veces su peso, pudiendo alcanzar un valor de 1000 (Zohuriaan-Mehr y Kabiri, 2008). El mercado de materiales SAP está dominado por polímeros sintéticos que proceden de dos monómeros básicos, ácido acrílico y acrilamida. Este tipo de SAP, además de presentar problemas de toxicidad, baja biodegradabilidad y procedencia de fuentes no renovables, resulta de un precio muy elevado. Por tanto, la necesidad de desarrollar materiales SAP sostenibles, basados en materias primas de origen natural y renovable, con mayor eficacia de costes y con menor impacto ambiental (mayor biodegradabilidad) resulta cada vez más apremiante. A pesar de ello, el mercado de materiales poliméricos superabsorbentes basados en materias primas de origen natural y renovable con buena biocompatibilidad y biodegradabilidad se encuentra todavía bastante limitado (Kabiri et al, 2011).

Entre los materiales de origen natural se encuentran los basados en polisacáridos y en proteínas. Los primeros han sido más estudiados, destacando aquellos basados en derivados de celulosa. Sin embargo, su elevado coste supone una barrera para la sustitución de SAP acrílicos (Hubbe et al., 2013). Otros polisacáridos con un buen potencial se basan en quitina, almidón, goma xantana, guar, alginatos, etc., pero su eficacia es menor que la de los SAP sintéticos y su tecnología no está suficientemente desarrollada.

El desarrollo de materiales SAB basados en proteínas presenta beneficios tecnológicos y económicos, además de los ambientales ya comentados. Así, existe un potencial considerable para modular sus propiedades debido a su gran variabilidad en la composición aminoacídica, al amplio intervalo de formulaciones potenciales y a la gran variedad de técnicas de procesamiento aplicables (Guilbert et al., 2006). Por otro lado, las proteínas son la materia prima más desaprovechada y subvalorada con respecto a sus aplicaciones industriales, cuyo uso como materiales SAB implica un alto valor añadido (Damodaran et al., 2010). Existen estudios con proteína de soja, pescado o colágeno y más recientemente colza o gluten de trigo. Sin embargo, a pesar de su gran potencial, el desarrollo de materiales SAB basados en proteínas, capaces de competir con los SAP comerciales, requiere investigar nuevas alternativas de formulación y procesamiento, y validar su comportamiento en aplicaciones tecnológicas.

Para conseguir una elevada capacidad absorbente, se necesita una proteína altamente hidrofílica, como la proteína de soja, que en combinación con un plastificante ha mostrado su habilidad en la formación de plásticos biodegradables (Liu et al., 2007) de uso potencial en productos tales como cucharas, juguetes y envasado de alimentos (Jane y Wang, 1996). Precisamente, su aplicabilidad en materiales plásticos presenta limitaciones debido a su alta absorción de humedad y a su baja resistencia. Por ello, se ha mantenido como proteína de referencia para la búsqueda de matrices SAB, la proteína de soja, planteándose en el trabajo la obtención de aislados de otras proteínas, procedentes de subproductos de escaso valor, para el procesamiento de matrices SAB.

El salvado de arroz es un subproducto de la industria arrocera, del que se obtienen 0,18-0,21 Kg/kg de arroz, lo que genera grandes cantidades de excedentes. El salvado de arroz contiene un 10-16% en proteínas que puede aumentar hasta un 80% mediante extracción (enzimática o alcalina). Sus proteínas tienen un contenido considerable en aminoácidos polares como ácido glutámico o aspártico, que le convierten en potencial ingrediente de materiales SAB. Además, su procesabilidad termomecánica para obtención de materiales bioplásticos en forma de films o láminas ha sido comprobada.

La proteína de colza tiene una composición con un 20% de napina y un 60% de cruciferina. El alto contenido de globulina le asemeja a la proteína de soja. Como subproducto de la extracción del aceite de colza se obtiene una torta rica en proteína (34%-50%), que resulta útil en la elaboración de aislados proteicos. Sin embargo, los altos niveles de ácido erúico y glucosinolatos encontrados en la semilla de colza reducen su interés alimentario. Ello unido a que la UE es el primer productor mundial

de colza (29 Mton en 2013) y a la existencia de algunos resultados prometedores de capacidad de absorción de harina y de films con aislado de colza hacen de esta proteína un buen candidato para obtener matrices SAB.

La semilla de algodón constituye un subproducto de la producción de fibra de algodón que, tras extracción del aceite, da lugar a una material residual de alto contenido en proteínas (en torno al 47%). Sin embargo, su uso en alimentación es limitado ya que contiene un aldehído polifenólico tóxico (gospol). Sin embargo, el cultivo del algodón en España constituye una singularidad, siendo junto a Grecia los únicos países de la UE que lo producen. Todo ello, ha permitido iniciar estudios sobre su uso en materiales SAB, mediante copolimerización con ácido acrílico.

Una de las ventajas del uso de proteínas para la obtención de materiales superabsorbentes biodegradables radica en su procesabilidad, máxime tras la incorporación de algún plastificante. Ello permite el uso de técnicas de procesado termomecánico de probada eficacia en la obtención de plásticos sintéticos (Verbeek y van der Berg, 2010). Entre los métodos de procesado termomecánico para producir matrices biopoliméricas pueden destacarse la extrusión, el moldeo por compresión o el moldeo por inyección. Estas últimas requieren una etapa de mezclado previa de sus ingredientes. Para obtener materiales con la forma deseada, la mezcla puede ser sometida a procesos de termoconformado o de moldeo por compresión. El procesado termoplástico de matrices basadas en proteínas también puede llevarse a cabo mediante un proceso de extrusión, empleando preferentemente una extrusora de doble husillo para facilitar la mezcla de biopolímero y plastificante (Verbeek y van der Berg, 2010). Otra alternativa muy extendida en procesado de polímeros por su gran versatilidad para la obtención de productos 3D de formas y tamaños diversos es la de moldeo por inyección.

La obtención de matrices porosas con características superabsorbentes requiere la inducción previa (durante el procesado termomecánico) de una segregación de fases (v. g. entre polímero y plastificante) y la extracción de la fase segregada (plastificante) con un disolvente (agua/etanol), que se retira posteriormente por evaporación o sublimación. La fase proteica forma un esqueleto y el espacio que ocupaba el disolvente forma los poros. La morfología de la matriz depende de la composición de ambas fases (polimérica y segregada), del disolvente empleado y de las condiciones de procesado. Una adecuada selección de estas últimas permite controlar la arquitectura de la matriz. Esta técnica, además de su gran versatilidad, tiene la ventaja de su excelente combinación con técnicas de procesado termomecánico para la obtención de matrices con la forma deseada.

Son numerosas las matrices basadas en biopolímeros que presentan un buen potencial para absorber agua, con el consiguiente hinchado de las mismas. Esta capacidad unida a su baja solubilidad los convierte en excelentes materiales absorbentes de potencial aplicación en productos para el cuidado personal y la agricultura, si bien no suelen alcanzar los niveles necesarios para ser considerados superabsorbentes. Existen diferentes alternativas para aumentar la capacidad absorbente de los materiales que evitan la vía de polimerización de la acrilamida, formando, además, materiales de naturaleza biodegradable y de bajo coste.

Una forma de conseguirlo, para abarcar aplicaciones cada vez más exigentes, consiste en incorporar ciertos tipos de nanopartículas en la matriz biopolimérica, dando lugar a los denominados nanobiocompuestos. Estos nanoaditivos son, en muchos casos, partículas de arcilla, tales como la montmorillonita, que pueden usarse tanto en su estado natural como modificadas orgánicamente. Tanto la afinidad entre sus componentes como las condiciones de procesamiento determinarán la morfología final y, en consecuencia, el comportamiento del material. La adición directa de nanoarcillas junto al resto de componentes, para obtener nanocompuestos por procesamiento termomecánico, podría facilitar considerablemente la automatización del proceso y, simultáneamente, su aplicabilidad industrial.

Otra alternativa de mejora de propiedades absorbentes que evita la vía de la acrilamida consiste en la incorporación de nanofibras a la matriz biopolimérica que aportan un notable aumento de superficie específica, una mayor flexibilidad de la funcionalidad superficial y un comportamiento mecánico superior. Entre los distintos métodos de procesamiento de fibras la técnica de electrohilado es la que conduce de la forma más simple y efectiva a la obtención de nanofibras de diámetros menores y uniformes y gran diversidad en cuanto a composición. El electrohilado consiste en hacer pasar una solución polimérica concentrada a través de una aguja cargada eléctricamente, formando un chorro de líquido que se conduce electrostáticamente hacia una superficie conductora conectada a tierra. El disolvente se evapora, quedando una lámina compuesta de fibras de diámetros variables entre décimas de nanómetros y pocos micrómetros. Así, se piensa que es posible la incorporación de nanofibras biopoliméricas en matrices basadas en algunas de las proteínas propuestas en la presente solicitud (soja, colza, semilla de algodón o salvado de arroz) para alcanzar niveles correspondientes a materiales SAB.

Otra de las vías para la mejora de la capacidad de absorción consiste en la funcionalización de la matriz proteica, aumentando su hidrofilia, utilizando para ello diversos reactivos químicos (EDTA dianhidro, SDS, urea...). En todos estos casos se considera importante evaluar como afecta la funcionalización a la biodegradabilidad del material resultante.

Dentro del sector de aplicaciones higiénico-sanitarias, la industria de los pañales de bebé, necesita materiales seguros y libres de toxicidad. En este sentido, los materiales SAB a desarrollar, por su origen natural, biodegradable y elevada capacidad de absorción, serían unos candidatos a tener en cuenta en su fabricación.

El segundo sector en importancia en el uso de SAP, el agrícola, afronta un gran reto relacionado con el suministro de agua para una población cada vez mayor, que restringe su disponibilidad para sistemas de cultivo de regadío. Así, ya existen diversos SAP comerciales que se añaden al terreno que pueden almacenar agua y liberar micronutrientes de forma controlada. La sustitución de estos polímeros por las matrices SAB a desarrollar, aportaría claras ventajas en cuanto a su nula toxicidad y alta biodegradabilidad, además de suponer un aporte extra de nutrientes tras su degradación.

Como **objetivos generales** se pueden establecer dos, uno primero centrado en adquirir los conocimientos científico-tecnológicos necesarios para el desarrollo de materiales superabsorbentes biodegradables que puedan ser procesados a partir de fuentes naturales renovables (biopolímeros) mediante técnicas de eficacia contrastada en la industria de fabricación de plásticos, y un segundo objetivo, centrado en establecer la influencia de las condiciones de procesado (temperatura, presión, cizalla, etc.), de formulación (proteína, polisacárido, plastificante, nanoarcillas, nanofibras, aditivos) y del medio de partida (pH, fuerza iónica) sobre la microestructura (morfología, superficie específica, porosidad) y propiedades finales (reológicas, mecánicas, capacidad de absorción, biodegradabilidad) de estos materiales que permitan evaluar su uso potencial en aplicaciones que requieran una gran capacidad de absorción, tales como la de productos destinados a la higiene personal, y a la horticultura.

METODOLOGÍA

Los materiales que se usarán para la consecución de los objetivos del proyecto son: aislado de proteína de soja, harinas de colza, arroz y algodón, plastificante (glicerina), almidón, nanoarcillas, alcohol de polivinilo (PVA) y diferentes reactivos químicos.

A continuación, se describe la metodología empleada para la obtención de los objetivos:

1. Preparación y caracterización de aislados proteicos a escala de laboratorio y planta piloto. Se prepararán aislados proteicos de las proteínas de arroz, colza y algodón, y se procederá a su caracterización fisicoquímica (determinación del contenido proteico, microanálisis, solubilidad, ...) y termomecánica (calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termomecánico dinámico por compresión (DMTA)). Por último, se seleccionará el aislado con mejores propiedades para el desarrollo de matrices superabsorbentes y se fabricará en escala planta piloto.

2. Desarrollo y selección de matrices superabsorbentes biodegradables (SAB) basadas en proteínas, obtenidas mediante procesado termomecánico. La preparación de matrices absorbentes se lleva a cabo en tres etapas: Mezclado, para la obtención de mezclas biopolímero/plastificante/aditivos (masas); Procesado termomecánico de masas, para la obtención de materiales plásticos (bioplásticos); Extracción con disolvente (agua/etanol) para la obtención de matrices porosas. Posteriormente, a la obtención de las masas, bioplásticos y masas porosas, se efectúa una caracterización de dichos sistemas. Así, en el caso de las masas se efectuará una caracterización reológica (ensayos oscilatorios lineales y de compresión) y térmica (DSC y análisis termogravimétrico (TGA)). Por su parte, los bioplásticos se caracterizarán desde el punto de vista reológico (ensayos DMTA), fisicoquímico (capacidad de absorción de agua) y microestructural (microscopía electrónica (SEM)). Por último, las masas porosas serán sometidas a caracterización reológica, fisicoquímica y microestructural, al igual que los bioplásticos, y morfológica (determinación de la densidad aparente y de la porosidad). Finalmente,

se seleccionará aquel aislado y aquellas condiciones de procesado más favorables para la obtención de matrices porosas.

3. Desarrollo y selección de matrices SAB basadas en mezclas de proteínas y polisacáridos, obtenidas mediante procesado termomecánico. En este caso, el procesado de matrices basadas en proteína y almidón se llevará a cabo en dos etapas: extrusión de las mezclas proteína almidón en una extrusora de doble husillo y, posteriormente, se efectuará una extracción sólido-líquido del plastificante. Posteriormente, se producirá una caracterización de las masas, bioplásticos y masas porosas obtenidas, y se seleccionarán las condiciones tanto de composición como de procesado más adecuadas para la mejora de la capacidad absorbente.

4. Desarrollo y selección de matrices SAB nanocompuestas (con nanoarcillas o nanofibras) para la mejora potencial de la capacidad de absorción de agua. El método seleccionado en este proyecto para introducir nanopartículas o nanofibras es la intercalación en fundido. Las partículas se mezclan con el biopolímero, en extrusoras u otros sistemas de mezclado, empleando la cizalla y el tiempo de residencia como parámetros para la dispersión de las nanopartículas. Las matrices SAB nanobiocompuestas se obtendrán mediante el empleo de un proceso en tres etapas, al igual que las matrices SAB anteriores. En el caso de matrices con nanofibras, éstas tendrán que ser fabricadas previamente, mediante un proceso de electrohilado, aplicando un campo eléctrico de alto voltaje (10-25 kV) sobre una disolución con objeto de formar un filamento proyectado hacia el colector. Se aplicarán los mismos procedimientos de caracterización (físicoquímica, reológica, térmica, microestructural, morfológica y de biodegradabilidad) descritos anteriormente para la caracterización de masas, bioplásticos y matrices SAB con nanocompuestos y, finalmente, se seleccionarán aquellas condiciones de composición y procesado que permitan optimizar la capacidad absorbente de las matrices con nanoarcillas o nanofibras, manteniendo una consistencia adecuada para su uso en las condiciones de aplicación.

5. Evaluación de la funcionalización de proteínas para la mejora potencial de la eficacia de materiales superabsorbentes biodegradables (SAB), como alternativa a los materiales SAP acrílicos en aplicaciones higiénico-sanitarias. La sustitución de materiales SAP acrílicos no biodegradables, presentes entre 10 y 15% en productos higiénico-sanitarios desechables, requiere elevados niveles de capacidad de absorción de las matrices. Una opción interesante para aumentar considerablemente la capacidad de absorción consiste en funcionalizar las cadenas polipeptídicas introduciendo un gran número de grupos carboxílicos para mejorar sus propiedades hidrofílicas¹³. Dicha funcionalización debe hacerse previamente en el aislado, usando reactivos orgánicos como el EDTA o el glutaraldehído. Dicho "nuevo aislado" ya funcionalizado debe ser caracterizado, y posteriormente usado para la obtención de masas, bioplásticos y matrices SAB, que deben ser caracterizadas. Finalmente, se seleccionarán aquellas condiciones de reacción más favorables que permitan optimizar la capacidad absorbente de las matrices para su uso en las condiciones de aplicación higiénico-sanitaria, así como unas buenas características de biodegradabilidad.

6. Evaluación del potencial de aplicación de matrices SAB en horticultura mediante la incorporación de micronutrientes y su liberación en sustratos. La incorporación de cada micronutriente se llevará a cabo de forma independiente y con posterioridad al procesado de aquellas matrices porosas que presenten mejores propiedades entre las seleccionadas en las etapas anteriores. Dicha carga se realiza mediante inmersión en una disolución acuosa concentrada del mismo, controlando el peso y dimensiones de la matriz durante la absorción. Posteriormente, se caracterizará las propiedades de absorción, reológicas, microestructurales y morfológicas (densidad aparente y porosimetría) de cada uno de los sistemas, así como su biodegradabilidad, para evaluar el efecto de la carga sobre las matrices porosas. Por último, se evaluará la cinética de liberación de cada micronutriente, por lo que cada tipo de matriz se mezcla con un sustrato estándar en proporciones adecuadas y se coloca en un decantador. Con la batería de decantadores formada se utilizará el procedimiento descrito en bibliografía¹¹⁴, que simula la operación de riego en aplicaciones de horticultura.

7. Evaluación de la sostenibilidad de la obtención de matrices SAB para materiales higiénico-sanitarios y para liberación controlada de micronutrientes. Se evaluará el impacto social, económico y ambiental del uso de matrices SAB biodegradables seleccionadas en las etapas anteriores, en relación al uso de materiales SAP no biodegradables para las dos aplicaciones tecnológicas concretas descritas anteriormente.

CONCLUSIONES

La obtención de materiales poliméricos con capacidad superabsorbente (SAP) presenta un gran interés derivado de su excelente potencial en una gran variedad de aplicaciones, destacando las de productos de higiene y horticultura. Dichos materiales están formados por un entramado hidrófilo, polimérico, con capacidad de absorber y retener agua del medio sin disolverse, experimentando un notable cambio de volumen. Dichos materiales SAP están constituidos por polímeros de alta toxicidad y baja biodegradabilidad, existiendo la necesidad de desarrollar materiales SAP procedentes de materiales renovables, con un menor impacto ambiental y eficacia de costes.

Entre los materiales de origen natural se encuentran los basados en proteínas y polisacáridos, los cuales ya han demostrado su valía para la fabricación de materiales SAB, que puedan sustituir a los originales SAP.

El objetivo del trabajo es describir la metodología adecuada para la búsqueda de una proteína procedente de residuos agroindustriales con adecuadas propiedades para la fabricación de matrices SAB. Dichas matrices se compararán con las obtenidas con proteína de soja, la cual ya ha demostrado excelentes propiedades para la obtención de matrices SAB.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España, la concesión del proyecto “Desarrollo de Materiales Superabsorbentes Biodegradables procesados a partir de subproductos Agroindustriales (SABio)” (CTQ2015-71164-P).

BIBLIOGRAFÍA

Damodaran, S., Parkin, K.L., Fennema, O.R. (2010). *Fennema: química de los alimentos*. Madrid. Acribia.

Guilbert, S., Morel, M.H., Gontard, N., Cuq, C. (2006). *Feedstocks for the Future*. ACS.

Hubbe, M.A. Ayoub, A., Daystar, J.S., Venditti, R.A., Pawlak, J.J. (2013). Review of cellulosic absorbents. *Bioresources* 8 (4), 6556-6629.

Jane, J., Wang, S. Patent No. US5523293-A. (1996).

Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M.J., Doroudiani, S. (2011). Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review. *Polym Composites* 32 (2), 277-289.

Kamat, M., Malkani, R. (2003). Disposable diapers: a hygienic alternative. *Indian J pediatrics* 70 (11), 879-881.

Liu, W., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Misra, M. (2007). Influence of processing methods and fiber length on physical properties of kenaf fiber reinforced soy based biocomposites. *Composites Part B-Eng* 38 (3), 352-359.

Teodorescu, M., Lungu, A., Stanescu, P.O., Neamtu, C. (2009). Preparation and properties of novel slow release NPK agrochemical formulations based on poly(acrylic acid) hydrogels and liquid fertilizers. *Ind Eng Chem Res* 48 (14), 6527-6534.

Verbeek, C.J.R., van den Berg, L.E. (2010). Extrusion Processing and Properties of Protein-Based Thermoplastics. *Macromol Mater, Eng* 295 (1), 10-21.

Zohuriaan-Mehr, M.J., Kabiri, K. (2008). Superabsorbent Polymer Materials: A Review. *Iranian Polym J* 17 (6), 451-477.

Zohuriaan-Mehr, M.J., Pourjavadi, A., Salimi, H., Kurdtabar, M. (2009). Protein- and homo poly(amino acid)-based hydrogels with super-swelling properties. *Polym Adv Technol* 20 (8), 655-671.

C5

Cp₂TiCl/Mn/D₂O: UN REACTIVO VERDE PARA LA DEUTERACIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS.

Rosales, A^a (arosales@us.es); Rodríguez, I^b; Pozo, L^{a,c}
(lauratar@us.es); Roldán, E^d; Rodríguez, R^e; Moncayo, P^f

^a Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, España.

^b Química Orgánica, Ceia3, Universidad de Almería, España.

^c Grupo RNM159: Ingeniería del Agua Posible, Tratamiento del Agua, Saneamiento, Abastecimiento. Universidad de Sevilla.

^d Dpto. de Química Orgánica, Universidad de Granada, España.

^e Ingeniería Petroquímica, Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE, Latacunga, Ecuador.

^f Ingeniería Agroindustrial y Alimentos, Universidad de las Américas, Quito, Ecuador.

RESUMEN

En esta revisión se recoge una descripción detallada de la deuteración de moléculas orgánicas utilizando la mezcla Cp₂TiCl/Mn/D₂O. Se trata de una deuteración eficiente, selectiva, económica y respetuosa con el medio ambiente, la cual puede ser encuadrada dentro del concepto de Química Verde.

Palabras clave: *deuteración, deuterio, química verde, titanoceno(III).*

ABSTRACT

In this review a detailed description of deuteration of organic molecules using Cp₂TiCl/Mn/D₂O mixture is reported. It is an efficient, selective and economic deuteration, respectful with the environment, which can be framed within the concept of Green Chemistry.

Keywords: *deuteration, deuterium, green chemistry, titanocene(III).*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El deuterio es un isótopo estable del hidrógeno con una abundancia natural del 0.015%, el cual ha experimentado un uso importante debido a sus múltiples aplicaciones. En este contexto, el deuterio se utiliza ampliamente en farmacología, química analítica, química organometálica y química orgánica, entre otras áreas de conocimiento [1-4]. Como es sabido, el intercambio de hidrógeno por deuterio conlleva un aumento del 100% de la masa del núcleo atómico, lo cual se traduce en la existencia de los denominados efectos isotópicos primarios y secundarios. De estos efectos isotópicos, el primario afecta considerablemente a la velocidad de la reacción ya que el deuterio interviene directamente en la reacción química y como

su masa es dos veces la masa del hidrógeno, se produce una ralentización de la velocidad de reacción, debido a un aumento de su energía de enlace. Este efecto isotópico comentado permite el diseño de fármacos con mayor estabilidad metabólica.

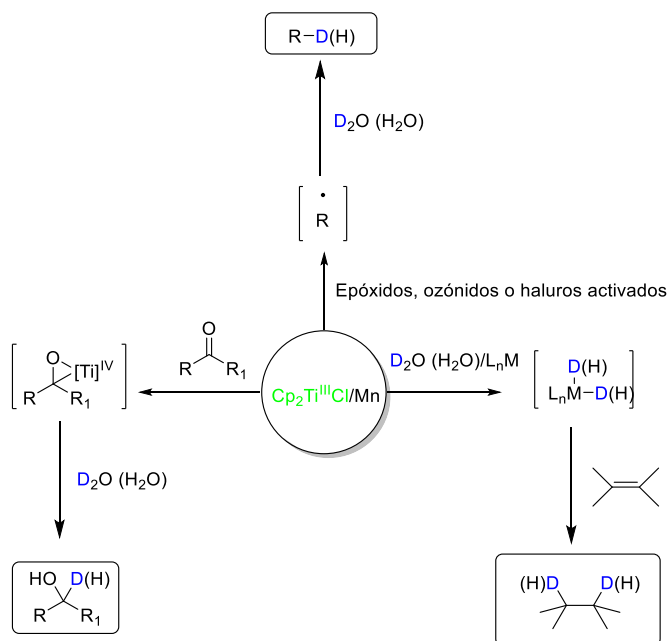
Debido a su interés, la comunidad científica ha desarrollado un importante esfuerzo en el desarrollo de procesos de deuteración. Una de las primeras metodologías recogidas se basa en el intercambio de hidrógenos enolizables [5] por deuterio utilizando agua deuterada. El principal inconveniente de este procedimiento radica en la necesidad de requerir múltiples tratamientos de intercambio isotópico hasta conseguir productos deuterados con alta pureza isotópica. Posteriormente, el uso de reactivos reductores de deuterio [6] permitió el desarrollo de metodologías de deuteración de compuestos orgánicos mediante reacciones que implican procesos de reducción. A pesar de su selectividad y buenos rendimientos de reacción, el empleo de reactivos reductores resulta de escasa viabilidad desde el punto de vista económico y experimental, debido fundamentalmente a que los reactivos reductores deuterados son altamente inflamables. En la actualidad, el desarrollo de metodologías de deuteración emplea reactivos con metales de transición tales como paladio [7], iridio [8-10] y rutenio [11]. Aunque las metodologías de deuteración que emplean metales de transición son eficientes y selectivas, tienen como principal inconveniente en que son selectivas de un grupo funcional, además de que muchos de los reactivos no son comerciales y necesitan ser preparados en el laboratorio.

El objetivo de este manuscrito es describir el empleo de la mezcla $Cp_2TiCl/D_2O/Mn$ en la deuteración de moléculas orgánicas. A la vez que se recoge la deuteración eficiente y económica de múltiples grupos funcionales.

METODOLOGÍA

El titanio es el séptimo metal más abundante de la Tierra (el segundo de los metales de transición, tras el hierro) y numerosos derivados de titanio son inocuos para la salud y respetuosos con el medio ambiente [12]. En este sentido, los catalizadores de titanio son reactivos adecuados en Química Verde, facilitando procesos de química sostenible. Entre los complejos de titanio utilizados como catalizadores en los últimos años, destaca el cloruro de bis(ciclopentadienil)titanio(III) (Cp_2TiCl), uno de los agentes de transferencia monoelectrónica más relevantes en química de radicales libres desarrollado en las dos últimas décadas. De hecho, Cp_2TiCl es capaz de promover y/o catalizar la apertura homolítica de epóxidos, reacciones de alilación tipo Barbier, acoplamientos estereoselectivos entre aldehídos y enales conjugados, reacciones tipo Reformatsky, procesos divergentes de formación de enlaces C-C modulados por Ni o Pd, y otros procesos vía radicales libres incluyendo el acoplamiento pinacolínico estereoselectivo de aldehídos conjugados, que presumiblemente transcurre vía radicales de tipo cetónilo [13, 14]. Este complejo de Ti(III) se genera *in situ* por reducción del comercial de Cp_2TiCl_2 con reactivos reductores tales como manganeso o zinc. En su capa de valencia hay quince electrones de valencia. La existencia de vacantes de coordinación junto con el electrón desapareado que posee le permite promover procesos de transferencia

monoelectrónica de capa interna como los descritos anteriormente. De todos los procesos comentados, la transferencia de átomos de hidrógeno desde el agua [13, 14] a radicales (generados a partir de epóxidos, ozónidos y haluros activados), a compuestos organometálicos o grupos insaturados tales como grupos carbonilos, alquenos y alquinos, ha resultado ser un proceso eficiente para la reducción de los grupos o intermedios de reacción anteriormente mencionados. Según sea la especie que se reduzca, el mecanismo de reacción puede ser vía radicalaria a través de una transferencia de hidrógeno desde el agua a radicales carbonados en un proceso mediado por Cp_2TiCl , bien por hidrólisis del intermedio organometálico o por transferencia de átomos de hidrógeno desde el agua a metales de transición de bajo estado de oxidación, tales como paladio, en un proceso también mediado por complejos de titanio(III). Si el agua es sustituida por D_2O entonces tienen lugar la correspondiente deuteración (Esquema 1).



R= alquilo, propargilo, alilo
 R_1 = fenilo
 X = Cl, Br
 M = Pd, Rh

Esquema 1: Deuteración de grupos funcionales orgánicos en procesos mediados por $Cp_2TiCl/Mn/D_2O$.

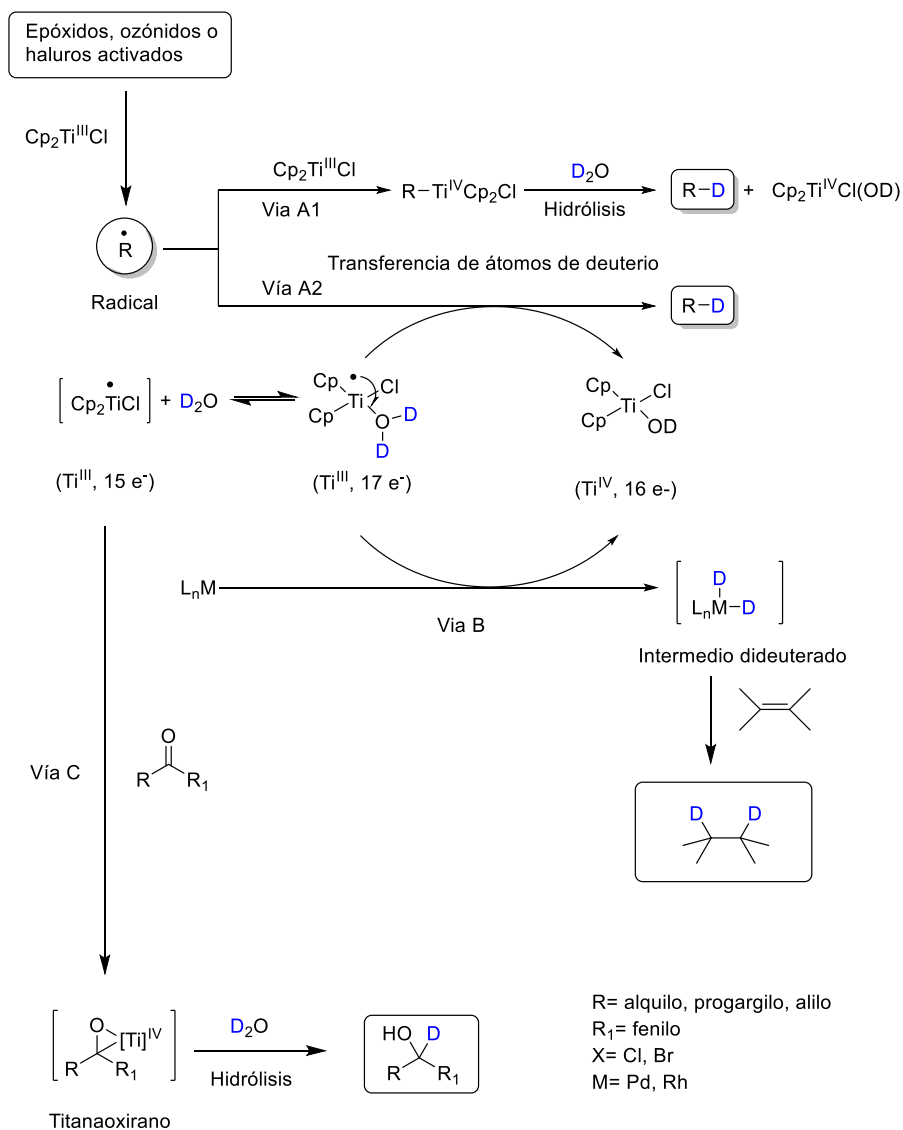
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Desde el punto de vista mecanístico la deuteración de compuestos orgánicos usando la mezcla $\text{Cp}_2\text{TiCl}/\text{Mn}/\text{D}_2\text{O}$, puede tener lugar mediante tres procesos diferentes, en función del grupo funcional a reducir (Esquema 2).

Cuando se obtienen radicales impedidos estéricamente, obtenidos a partir del tratamiento de epóxidos, ozónidos o haluros activados con el complejo de Ti(III), la transferencia de deuterio desde el agua pesada hasta el radical puede tener lugar vía transferencia de átomos de hidrógenos, en un proceso mediado por Cp_2TiCl (vía A1). En este proceso, descrito previamente por Oltra y Rosales *et al.* [15, 16] la coordinación del oxígeno del agua a la vacante de coordinación del complejo debilita la energía del enlace O-H, pasando ésta a ser 49 kcal/mol, lo que supone una disminución de casi 60 kcal/mol, facilitando el proceso de reducción del radical. Si los radicales formados son impedidos estéricamente (vía A2), entonces se produce un intermedio organometálico que posteriormente es hidrolizado por D_2O .

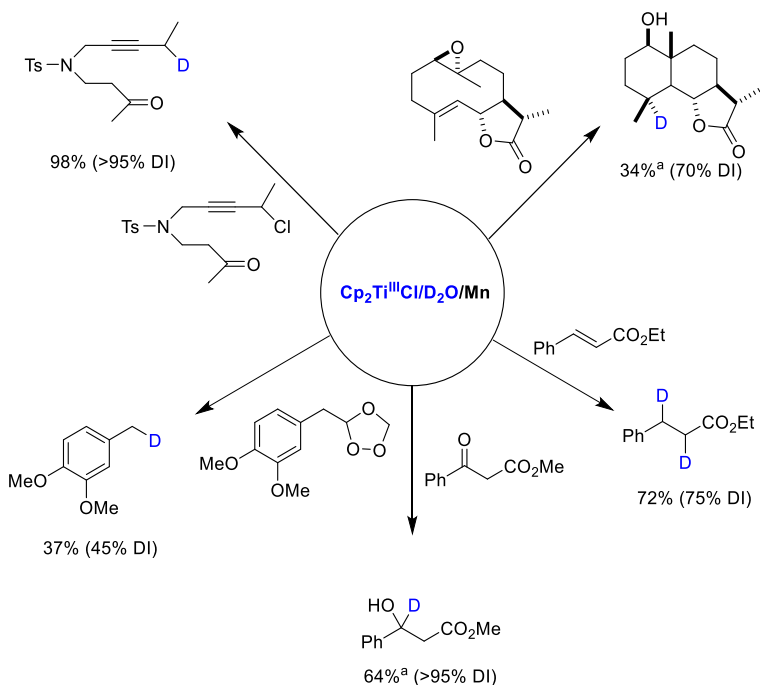
Cuando grupos carbonilos son tratados con $\text{Cp}_2\text{TiCl}/\text{Mn}/\text{D}_2\text{O}$, se produce un intermedio titanaoxiránico [17] que posteriormente se hidroliza con agua pesada, incorporando de este modo el átomo de deuterio (vía B).

Finalmente, cuando grupos insaturados tales como alquenos o alquinos [19] son tratados con metales de transición en bajo estado de oxidación y la mezcla $\text{Cp}_2\text{TiCl}/\text{Mn}/\text{D}_2\text{O}$, se produce una transferencia de átomos de deuterio desde el agua pesada al metal de transición en bajo estado de oxidación, en un proceso mediado por el complejo de Ti(III), permitiendo a continuación que el intermedio de reacción dideuterado lleve a cabo la deuteración de alquenos o alquinos (vía C).



Esquema 2: Mecanismos de deuteración descritos para la mezcla $\text{Cp}_2\text{TiCl}/\text{Mn}/\text{D}_2\text{O}$.

En esta línea, numerosos ejemplos de deuteración de compuestos orgánicos [15, 17, 18, 19, 20] han sido recogidos en bibliografía utilizando como reactivo para la deuteración la mezcla $\text{Cp}_2\text{TiCl}/\text{D}_2\text{O}/\text{Mn}$ (Esquema 3). Ciertamente, esta metodología permite realizar deuteraciones de compuestos orgánicos de modo eficiente, económica y sencilla desde el punto de vista experimental, además de ser respetuosa con el medio ambiente.



Esquema 3: Ejemplos de deutерación de moléculas orgánicas utilizando Cp₂TiCl/Mn/D₂O.

CONCLUSIONES

En esta revisión se describe la aportación de la mezcla Cp₂TiCl/Mn/D₂O en los procesos de deutерación de moléculas orgánicas. Esta metodología se caracteriza por ser altamente eficiente, económica, versátil, selectiva y respetuosa con el medio ambiente. Estamos seguros que otros complejos de Ti(III) serán ampliamente investigados para su empleo en procesos de deutерación de moléculas orgánicas, contribuyendo a la producción de patrones internos deutерados para técnicas analíticas instrumentales, farmacología y estudios de rutas y mecanismos de reacción.

AGRADECIMIENTOS

A. Rosales agradece a los compañeros de la Escuela Politécnica Superior y a la Universidad de Sevilla el apoyo recibido desde su incorporación a la mencionada institución.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Gant, T. G. (2014). Using deuterium in drug discovery: leaving the label in the drug. *J. Med. Chem.* 57(9). 3595-3611.
- 2.- Sanderson, K. (2009). Big interest in heavy drugs. *Nature.* 458, 269.
- 3.- Jiménez, T.; Campaña, A. G.; Bazdi, B.; Paradas, M.; Arráez-Román, D.; Segura-Carretero, A.; Fernández-Gutierrez, A.; Oltra, J. E.; Robles, R.; Justicia, J.; Cuerva, J. M. (2010). Radical reduction of epoxides using a titanocene(III)/water system: synthesis of β -deuterated alcohols and their use as internal standards in food analysis. *Eur. J. Org. Chem.* 22. 4288-4295.
- 4.- Kohen, A.; Limbach, H. H. (2006). *Isotope Effects in Chemistry and Biology*. USA. Taylor & Francis, CRC Press: Boca Raton.
- 5.- Murray III, A.; Williams, D. L. (1958). *Organic Syntheses with Isotopes*, part II. New York-London. Interscience Publishers.
- 6.- Nagaoka, M.; Morro, M.; Numazawa, M. (1999). Synthesis of deuterium-labelled androist-5-ene-17 β ,19-diol and its 4-ene isomer as internal standards for the determination of the 19-oxygenation of aromatase inhibitors using GC-MS. *Chem. Pharm. Bull.* 47. 263-266.
- 7.- Sajiki, H.; Aoki, F.; Esaki, H.; Maegawa, T.; Hirota, K. (2004). Efficient C-H/C-D exchange reaction on the alkyl side chain of aromatic compounds using heterogeneous Pd/C in D₂O. *Org. Lett.* 6(9). 14 85-1487.
- 8.- Yung, C. M.; Skaddan, M. B.; Bergman, R. G. (2004). Stoichiometric and catalytic H/D incorporation by cationic iridium complexes: a common monohydride-iridium intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* 126(40). 13033-13043.
- 9.- Skaddan, M. B.; Yung, C. M.; Bergman, R. G. (2004). Stoichiometric and catalytic deuterium and tritium labeling of unactivated organic substrates with cationic Ir(III) complex. *Org. Lett.* 6(1). 11-13.
- 10.- Zhou, J.; Hartwig, J. F. (2008). Iridium-catalyzed H/D exchange at vinyl groups without olefin isomerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 5783-5787.
- 12.- Takahashi, M.; Oshima, K.; Matsubara, S. (2005). Ruthenium catalyzed deuterium labeling of α -carbon in primary alcohol and primary/secondary amine in D₂O. *Chem. Lett.* 34(2). 192-193.
- 13.- Ramón, D. J.; Yus, M. (2006). In the arena of enantioselective synthesis, titanium complex wear the laurel wreath. *Chem. Rev.* 106(6). 2126-2208.
- 14.- Rosales, A.; Rodríguez-García, I.; Muñoz-Bascón, J.; Roldan-Molina, E.; Padial, N. M.; Pozo-Morales, L.; García-Ocaña, M.; Oltra, J. E. (2015). The Nugent reagent: a formidable tool in contemporary radical and organometallic chemistry. *Eur. J. Org. Chem.* 21, 4567-4591.
- 15.- Rosales, A.; Rodríguez-García, I.; Muñoz-Bascón, J.; Roldan-Molina, E.; M. Padial, N.; Pozo-Morales, L.; García-Ocaña, M.; Oltra, J. E. (2015). The Nugent reagent: a

formidable tool in contemporary radical and organometallic chemistry. *Eur. J. Org. Chem.* **21**, 4592.

16.- Barrero, A. F.; Oltra, J. E.; Cuerva, J. M.; Rosales, A. (2002). Effects of solvents and water in Ti(III)-mediated radical cyclizations of epoxygermacrolides. Straightforward synthesis and absolute stereochemistry of (+)-3 α -hydroxyreynosin and related eudesmanolides. *J. Org. Chem.* **67** (8). 2566-2571.

17.- Cuerva, J. M.; Campaña, A. G.; Justicia, J.; Rosales, A.; Oller-López, J. L.; Robles, R.; Cárdenas, D. J.; Buñuel, E.; Oltra, J. E. (2006). Water: the ideal hydrogen-atom source in free-radical chemistry mediated by Ti(III) and late transition metals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**. 5522-5526.

18.- Rosales, A.; Muñoz-Bascón, J.; Roldán-Molina, E.; Castañeda, M. A.; Muñoz, N.; Gausäuer, A.; Rodríguez-García, I.; Oltra, J. E. (2014). Selective reduction of aromatic ketones in aqueous medium mediated by Ti(III)/Mn: A revised mechanism. *J. Org. Chem.* **79**(16), 7672-7676.

19.- Campaña, A. G.; Estévez, R. E.; Fuentes, N.; Robles, R.; Cuerva, J. M.; Buñuel, E.; Cárdenas, D.; Oltra, J. E. (2007). Unprecedented hydrogen transfer from water to alkenes and alkynes mediated by Ti(III) and late transition metals. *Org. Lett.* **9**(11). 2195-2198.

20.- Rosales, A.; Muñoz-Bascón, J.; López-Sánchez, C.; Álvarez-Corral, M.; Muñoz-Dorado, M.; Rodríguez-García, I.; Oltra, J. E. (2012). Ti-catalyzed homolytic opening of ozonides: a sustainable C-C bond-forming reaction. *J. Org. Chem.* **77**(8), 4171-4176.

21.- Muñoz-Bacón, J.; Hernández-Cervantes, C.; Padial, N. M.; Álvarez-Corral, M.; Rosales, A.; Rodríguez-García, I.; Oltra, J. (2014). Ti-catalyzed straightforward synthesis of exocyclic allenes. *E. Chem. Eur. J.* **20**(3), 801-810.

C6

UN EJEMPLO DE CONTRIBUCIÓN DE LA QUÍMICA ANALÍTICA A LA HIGIENE INDUSTRIAL: DETERMINACIÓN DE PERFLUORADOS EN LECHE MATERNA

Martín Bueno, J. (jbueno@us.es), Santos Morcillo, J.L. (jlsantos@us.es), Aparicio Gómez, I. (iaparicio@us.es), Alonso Álvarez, E. (ealonso@us.es).
FQM344: Análisis Químico Industrial y Medioambiental

RESUMEN

Los contaminantes orgánicos perfluorados, presentes en numerosos objetos de nuestra vida cotidiana, forman parte de los llamados contaminantes emergentes, que empiezan a ser regulados por ley y cuyos efectos sobre los organismos y el medio ambiente aún no están bien evaluados. Estos compuestos se aplican en muchos productos industriales y domésticos por su resistencia al calor y su capacidad de repeler el agua y el aceite.

La leche materna se ha utilizado como marcador biológico de la contaminación ambiental ya que, por los procesos de bioacumulación en tejido graso, muchos compuestos químicos alcanzan concentraciones fácilmente medibles en esta matriz. Dada la complejidad de la misma, y las dificultades que ofrece para su estudio desde un punto de vista analítico, este trabajo se ha centrado en la optimización y validación de una nueva y sencilla metodología analítica para la determinación de cinco compuestos perfluorados (cuatro ácidos perfluoroalquílicos (de C5 a C8) y el sulfonato de perfluorooctano) en leche materna mediante extracción por sorción sobre barras agitadoras, previa precipitación química de grasas y proteínas, y posterior análisis mediante cromatografía de líquidos de ultra-resolución acoplada a espectrometría de masas en tándem.

Palabras clave: *Compuestos orgánicos perfluorados; Leche materna; Extracción con barras agitadoras, Cromatografía de líquidos de ultra-resolución acoplada a espectrometría de masas en tándem.*

ABSTRACT

Perfluoroalkyl compounds, present in several products of our everyday life, are part of the so-called emerging contaminants. Although they are starting to be regulated, their effects over organisms and the environment have not been well evaluated yet. Their widespread use on industrial and domestic products is due to their thermal stability and their unique ability to repel both water and oil.

Breast milk has been used as biomarker of environmental pollution because several chemical compounds are bioaccumulated at quantifiable concentration levels in this fatty tissue. Due to the analytical challenge that involves this complex matrix, this work has been focused on the optimization and validation of a novel and simply

analytical methodology for the determination of five perfluoroalkyl compounds (four perfluoroalkyl carboxylic acids (from C5 to C8) and perfluorooctane sulfonate) in breast milk. The analytical method involves a stir-bar sorptive extraction and analysis by UHPLC-MS/MS.

Keywords: *Perfluoroalkyl compounds, Human milk, Stir-bar sorptive extraction, Ultra-High Performance Liquid Chromatography-tandem mass spectrometry*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los compuestos perfluorados (PFCs, perfluoroalkyl compounds) constituyen una amplia familia de contaminantes de origen antrópico. Estas sustancias son muy estables, tienen una gran resistencia térmica, química y biológica. Están compuestos por una cadena perfluorocarbonada con propiedades hidrofóbicas y oleofílicas, y en un extremo poseen un grupo funcional con carga (carboxilo o sulfonato), el cual es hidrofílico. Esta combinación única de carácter hidrófobo y oleófilo permite que estas sustancias puedan repeler el agua y la grasa. Por estas propiedades, se utilizan en multitud de productos industriales, como cosméticos, productos textiles, revestimientos antiadherentes e impermeabilizantes, productos quitamanchas, productos de limpieza, fitosanitarios, etc (Corsini et al., 2014).

En el centro de las investigaciones y de la polémica que rodea a estos compuestos se sitúan el sulfonato de perfluorooctano (PFOS) y el ácido perfluorooctanoico (PFOA). Ambos compuestos, según estudios recientes, son tóxicos, persistentes y se absorben casi por completo. Se acumulan principalmente en el hígado y en la sangre y se excretan muy lentamente por los riñones. Pueden atravesar la placenta y acumularse en el hígado del feto. El tiempo de vida medio de estos dos compuestos es aproximadamente de 5 y 4 años en humanos.

Los estudios de toxicidad realizados en animales catalogan a estos compuestos como potentes disruptores endocrinos. Los principales efectos adversos se han observado sobre el hígado, la reproducción, el desarrollo, el sistema inmunitario, el sistema hormonal y el metabolismo lipídico. Aunque no son genotóxicos, también causan neoplasias por mecanismos indirectos, principalmente de hígado y de glándula tiroideas (Liu et al., 2007).

A partir de la inclusión del PFOS en el listado B del Convenio de Estocolmo (Conferencia de las Partes, mayo 2009), las grandes empresas productoras de este compuesto, tales como 3M y Dupont cesaron su producción. Este compuesto ha sido sustituido por otros PFCs con cadena más corta como el sulfonato de perfluorobutano.

En 2008, la Agencia Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) estableció una ingesta diaria tolerable para el PFOS de 150 ng por kilogramo de peso corporal y día en base a los efectos adversos sobre la síntesis de hormonas tiroideas y la concentración de HDL en la sangre en animales de experimentación. También estableció una ingesta diaria tolerable para el PFOA de 1500 ng por kilogramo de peso corporal y día en

base a estudios sobre los efectos adversos en el desarrollo de las crías de animales de experimentación (Domingo, 2011).

Uno de los aspectos más preocupantes es la vulnerabilidad de los niños, especialmente la de los recién nacidos, a la exposición a este tipo de compuestos durante las primeras etapas del desarrollo (Fei et al., 2009). Las madres lactantes pueden, sin saberlo, exponer a sus hijos a niveles peligrosos de estos compuestos pudiendo provocar efectos irreversibles que sólo se harán evidentes a lo largo de su vida (Karrman et al., 2009).

Puesto que la leche materna es la principal vía de exposición para los bebés lactante, su análisis es de especial interés científico. En los últimos años, esta matriz se ha utilizado como un potente bioindicador de la contaminación ambiental ya que, por los procesos de bioacumulación en tejido graso, muchos compuestos químicos alcanzan concentraciones fácilmente medibles. Además, el muestreo es no invasivo y los volúmenes disponibles de muestra son relativamente grandes (Smolders et al., 2009).

Dada la complejidad de la matriz (leche materna), y las dificultades que ofrece para su estudio desde un punto de vista analítico, este trabajo se ha centrado en la optimización y validación de una nueva y sencilla metodología analítica para la determinación de compuestos perfluorados (cuatro ácidos perfluoroalquílicos (de C5 a C8) y el PFOS) basada en la extracción por sorción sobre barras agitadoras (SBSE, stir-bar sorptive extraction), previa precipitación química de grasas y proteínas, y posterior análisis mediante cromatografía líquida de ultraresolución (UHPLC, Ultra-High Performance Liquid Chromatography) acoplada a espectrometría de masas en tandem (MS/MS).

METODOLOGÍA

La optimización de la metodología se realizó sobre las dos etapas fundamentales en las que se divide el procedimiento analítico: la determinación cromatográfica y el tratamiento de la muestra.

Determinación cromatográfica

La determinación de los PFCs se llevó a cabo empleando un cromatógrafo de líquidos de ultraresolución de la marca Waters con bomba binaria de alta presión, inyector automático y compartimento termostatzado para la columna.

Para la separación de los compuestos, se optó por una columna de octadecilsilano CORTECS UPLC C18 (Waters) (50 mm × 2.1 mm; 1.6 µm de tamaño de partículas) y una disolución acuosa de acetato amónico (10 mM) y metanol como fase móvil. Se siguió un programa de elución en gradiente, comenzando con una pequeña proporción de metanol (20 %) junto con la fase acuosa, aumentando, posteriormente, la proporción de fase orgánica hasta el 100 % en 5 minutos.

El cromatógrafo de líquidos está acoplado a un detector de espectrometría de masas triple cuadrupolo equipado con una fuente de ionización por electrospray trabajando en modo negativo. Para cada analito se seleccionan las dos transiciones más abundantes tras la rotura del ion precursor. En la Tabla 1 se muestran los parámetros optimizados empleados en el espectrómetro de masas. En la Figura 1 se muestra un cromatograma para una mezcla patrón de 50 ng mL⁻¹ de los PFCs objeto de estudio en las condiciones descritas.

Tabla 1. Parámetros UHPLC-MS/MS.

Nombre	Sigla	Tiempo de retención (min)	Ion Precursor (m/z)	MRM 1 (m/z)	MRM 2 (m/z)
Ácido perfluoropentanoico	PFPeA	3.17	263	219	89.7
Ácido perfluorohexanoico	PFHxA	3.98	313	269	119
Ácido perfluoroheptanoico	PFHpA	4.49	363	319	333
Ácido perfluorooctanoico	PFOA	4.87	413	369	194
Sulfonato de perfluorooctano	PFOS	4.18	499	80	51
Ácido perfluoro-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]octanoico	I.S PFOA	5.09	417	371	168

MRM 1: Transición utilizada para la cuantificación; MRM 2: Transición utilizada para la confirmación.

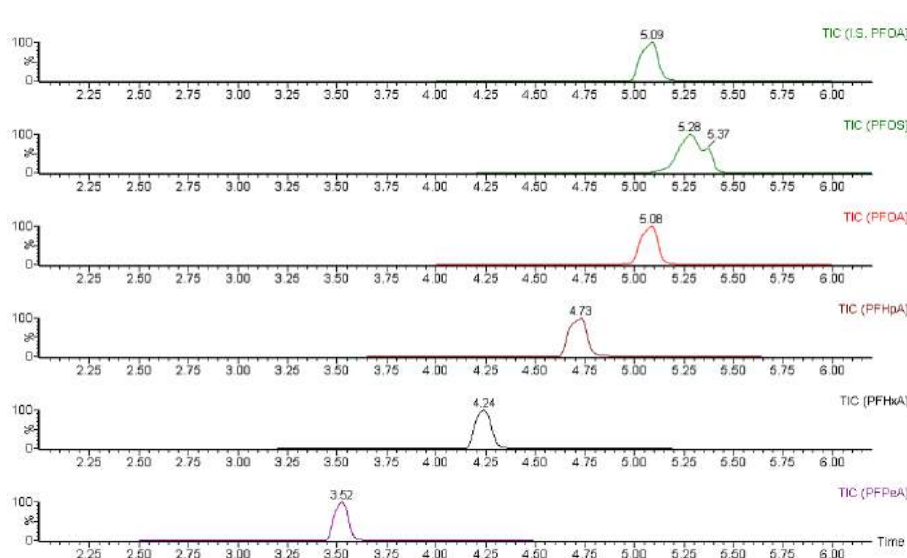


Figura 1. Separación cromatográfica de los compuestos objeto de estudio por UHPLC-MS/MS.

Tratamiento de la muestra

Precipitación de grasas y proteínas

La leche materna es una matriz biológica de elevada complejidad, compuesta fundamentalmente por proteínas y lípidos, los principales interferentes que dificultan el análisis, afectando gravemente a la sensibilidad de la técnica.

En este trabajo se lleva a cabo un efectivo pre-tratamiento para la eliminación de estas grasas y proteínas, mediante precipitación química, consistente en la adición de una disolución mezcla de sales de zinc y tungsteno en medio ácido junto con acetonitrilo.

La relación solución de precipitación/acetonitrilo/leche fue optimizada para conseguir las mejores eficacias de extracción de nuestros analitos. Para 5 mL de leche, volúmenes desde 2,0 a 10,0 mL de solución de precipitación y acetonitrilo fueron ensayados; siendo 4 mL de ambos componentes el valor óptimo.

Extracción por sorción con barras agitadoras

La técnica que se propone en este trabajo para la extracción de los PFCs de la leche es la SBSE. Es un sistema de extracción libre de disolventes introducido por Baltussen et al. (1999), ampliamente empleada en la preparación, extracción y preconcentración de compuestos orgánicos en matrices acuosas. Se basa en los principios de la microextracción en fase sólida (SPME), aunque el volumen de fase extractante empleada en la SBSE es entre 50 y 250 veces mayor que el empleado en SPME, lo que provoca que la sensibilidad de esta técnica se multiplique por un factor de entre 100 y 1000 veces. Los analitos son extraídos por la fase estacionaria en función de sus coeficientes de partición octanol-agua (K_{ow}) y del ratio de volúmenes muestra-adsorbente.

La barra agitadora tiene el mismo aspecto que una barra magnética agitadora usual, mientras agita la muestra, ésta adsorbe y concentra los analitos de interés sobre la capa de sorbente con que está recubierta. Una vez se ha alcanzado el tiempo de equilibrio, se retira de la muestra, se seca y se desorbe en un volumen determinado de disolvente.

Las primeras barras agitadoras estaban recubiertas con polidimetilsiloxano (PDMS) y fueron comercializadas por Gerstel bajo el nombre de "twisters". Sin embargo, PDMS es un material hidrofóbico, idóneo para la extracción de compuestos no polares. Actualmente también hay comercialmente disponible el polímero polietilenglicol (PEG) modificado con silicona, que permite una mejor extracción de algunos compuestos polares a la vez que aumenta la sorción de compuestos apolares.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización de la técnica extracción

Se optimizaron las principales variables que afectan a la SBSE: material de recubrimiento, adición de cloruro de sodio, pH de la muestra, tiempo de extracción y condiciones de desorción (disolvente y tiempo). Para ello, se emplearon porciones de 5 mL de leche previamente dopadas con una disolución patrón de los compuestos seleccionados a una concentración de 100 ng mL^{-1} . Antes de la extracción se eliminan las proteínas y grasas tal y como se ha comentado previamente.

En primer lugar, se evaluaron los dos materiales de recubrimiento disponibles comercialmente: PDMS y PEG. La Figura muestra los resultados obtenidos con cada material. En general, PEG presentó mejor sensibilidad (50 veces mayor), especialmente para los compuestos perfluoroalquílicos de corta cadena carbonada, lo que está de acuerdo con la afinidad de este material y los coeficientes K_{ow} de estos compuestos ($\text{Log } K_{ow} = 3.4\text{-}4.3$).

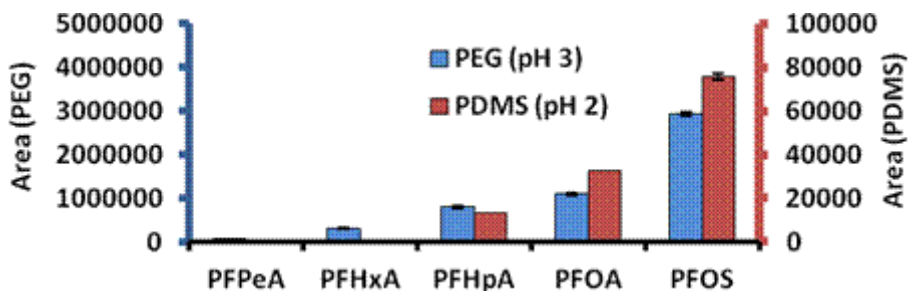


Figura 2. Influencia del material de recubrimiento (PDMS y PEG) sobre la eficacia de extracción (n=3).

Con el fin de optimizar el resto de los parámetros de extracción y determinar posibles interacciones entre ellos, se realizó un diseño experimental de superficie de respuesta siguiendo el modelo de Box- Behnken. Se optimizaron tres factores a tres niveles tres niveles cada uno. El diseño incluye tres repeticiones del punto central. Los factores a optimizar fueron: Tiempo de extracción de 2, 13 y 24 h; porcentaje de NaCl de 0, 19 y 38 % (p/v) y pH de la muestra entre 3, 5 y 7. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.

Dichas variables y algunas de sus interacciones resultaron significativas. Se observó que la adición de NaCl fue el parámetro más importante, seguido del pH, mientras que el tiempo de extracción resultó significativo para los PFCs de larga cadena alquílica (PFOA y PFOS).

Finalmente, tras la optimización del procedimiento para la extracción de PFCs de la leche se introduce la barra agitadora de PEG, previa precipitación de grasas y proteínas, en un vial conteniendo 5 ml de leche y NaCl (38% p/v). La muestra se mantiene en agitación durante 24 horas. Pasado dicho tiempo, se retira el twister de

la muestra y se seca con papel. Los analitos retenidos se desorben en un volumen de 1 mL de acetonitrilo durante media hora, se evapora a sequedad y se reconstituyen con 50 μL de fase móvil para su posterior inyección en el cromatógrafo de líquidos.

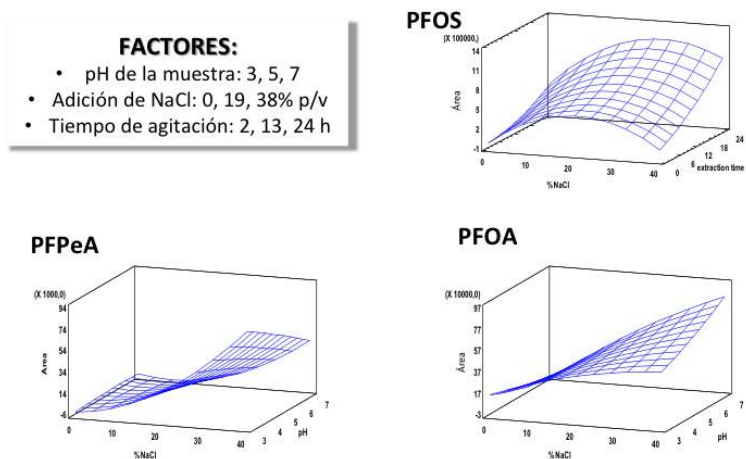


Figura 3. Optimización de las variables influyentes en la eficacia de extracción con SBSE. Superficies de respuesta para los PFCs según el diseño experimental.

Validación del método

Tras la optimización, se procedió a la validación para verificar que el método satisface los requisitos para la aplicación destinada. Para ello, se calcularon los parámetros: linealidad, sensibilidad, veracidad y precisión (Tabla 2).

En primer lugar se procedió a detectar la presencia de efecto matriz en la leche comparando el calibrado en fase móvil con el calibrado en muestras. Se utiliza el parámetro estadístico “ t_{student} ” para la comparación de ambas pendientes. Si ambas pendientes son prácticamente iguales, su cociente no debe ser significativamente distinto de 1. Este procedimiento nos confirma la presencia de efecto matriz con valores de t superiores a 8 para todos los PFCs estudiados.

La linealidad se evaluó por el coeficiente de determinación de la recta de calibrado en matriz. Se alcanzaron valores > 0.990 para todos los analitos. Por su parte, los límites de detección y cuantificación metodológicos fueron estimados a partir de la relación señal ruido multiplicada por 3 y 10, respectivamente. Los límites de detección fueron del orden de las pocas partes por billón para todos los analitos (entre 0.05 y 0.2 ng mL^{-1}).

Tabla 2. Parámetros de validación de la metodología optimizada.

Compuesto	Concentración añadida (ng mL ⁻¹)	Concentración encontrada (SD) (ng mL ⁻¹)	DER %	R %	LD (ng mL ⁻¹)	LC (ng mL ⁻¹)	R ²
PFPeA	1	0.9 (0.1)	12	89	0.05	0.2	0.999
	50	48.9 (6.3)	13	98			
	100	99.4 (4.1)	4	99			
PFHxA	1	1.0 (0.1)	10	96	0.1	0.4	0.996
	50	50.5 (5.1)	10	101			
	100	100.1 (9.4)	9	100			
PFHpA	1	0.8 (0.1)	9	81	0.2	0.7	0.990
	50	52.7 (6.6)	13	105			
	100	98.5 (8.3)	8	98			
PFOA	1	0.8 (0.2)	13	83	0.07	0.2	0.997
	50	52.1 (3.7)	7	104			
	100	98.5 (1.3)	1	99			
PFOS	1	0.9 (0.1)	6	100	0.06	0.2	0.995
	50	51.6 (3.4)	7	106			
	100	100.4 (4.2)	4	98			

R: Recuperación; DER: Desviación Estándar Relativa; LD: Límite de detección; LC: Límite de cuantificación.

Para la estimación de la exactitud (veracidad y precisión) se han empleado ensayos de recuperación sobre muestras libres de los analitos, dopadas con los compuestos objeto de estudio a un mínimo de tres niveles de concentración. El porcentaje de recuperación (% R), se calculó dividiendo la cantidad de analito encontrada mediante la interpolación en la función de calibración entre la concentración añadida al blanco de muestra. Las recuperaciones se situaron cercanas al 100% en todos los casos. Los valores de Desviación Estándar Relativa (DER) que se muestran en la Tabla, inferiores al 13% en todos los casos, indican que el método es suficientemente preciso para cada nivel de concentración medido.

Aplicación de la metodología

Esta nueva metodología propuesta, se aplicó sobre leche materna de cinco mujeres embarazadas de la provincia de Granada, durante los 40 días posteriores al parto, de manera totalmente voluntaria y confidencial. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos.

Todas las madres fueron positivas para al menos uno de los compuestos de interés con concentraciones que oscilan entre 0.8 y 6.6 ng mL⁻¹, siendo el PFOS el más abundante.

Tabla 3. Niveles de contaminantes perfluorados medidos en cinco madres (n=3).

Muestra	Concentración (ng.mL ⁻¹)				
	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFOS
Madre 1	0.8	<LC	<LC	0.8	1.5
Madre 2	3.0	1.6	2.3	1.4	2.0
Madre 3	0.9	0.8	1.5	1.7	6.6
Madre 4	1.5	<LC	ND	ND	ND
Madre 5	1.1	<LC	<LC	1.4	ND

CONCLUSIONES

- Se propone el uso de la leche materna como posible biomarcador de la contaminación ambiental a compuestos perfluorados.
- Se ha desarrollado una nueva metodología analítica basada en la extracción sobre barras agitadoras, previa precipitación química de grasas y proteínas, y posterior análisis mediante cromatografía líquida de ultraresolución acoplada a espectrometría de masas en tandem.
- La combinación de unas óptimas propiedades analíticas principales (en términos de precisión y exactitud) y complementarias (manipulación reducida, simplicidad del procedimiento, costes de análisis no demasiado elevados y empleo de disolventes de baja toxicidad) avalan el potencial del método desarrollado para tareas de biomonitorización.
- Aunque la técnica tiene un amplio espectro de ventajas, nunca antes se ha utilizado para la determinación de compuestos perfluorados en leche.

BIBLIOGRAFÍA

Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C. (1999). Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. *Journal of Microcolumn Separations*. 11. 737–747.

Corsini, E., Luebke, R.W., Germolec, D.R., DeWitt, J.C. (2014). Perfluorinated compounds: emerging POPs with potential immunotoxicity. *Toxicology Letter*. 230. 263–270.

Domingo, J.L. (2011). Health risks of dietary exposure to perfluorinated compounds. *Environment International*. 40. 187–195.

Fei, C., McLaughlin, J.K., Lipworth, L., Olsen, J. (2009). Maternal levels of perfluorinated chemicals and subfecundity. *Human Reproduction*. 24. 1200–1205.

Kärrman, A., Lindström, G. (2013). Trends, analytical methods and precision in the determination of perfluoroalkyl acids in human milk. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 46. 118–128.

Liu, C., Du, Y., Zhou, B. (2007). Evaluation of estrogenic activities and mechanism of action of perfluorinated chemicals determined by vitellogenin induction in primary cultured tilapia hepatocytes. *Aquatic Toxicology*. 85. 267–277.

Smolders, R., Schramm, K.W., Nickmilder, M., Schoeters, G. (2009). Applicability of non-invasively collected matrices for human biomonitoring. *Environmental Health*. 8. 8.

C7

NUEVOS PRODUCTOS DE INTERÉS BIOLÓGICO Y TECNOLÓGICO

López, O. (osc-lopez@us.es); Fernández-Bolaños, J.M. (bolanos@us.es);
Alejandre, D.; Arenas, I.; Calcatierra, V.; López, A.; Guzmán, A.; Pérez, J.;
Pérez, M.; Sevilla, L.

FQM134: Química Fina de Carbohidratos

RESUMEN

En esta comunicación presentamos nuestros resultados recientes en cuanto al diseño, síntesis y evaluación de nuevos productos de interés farmacológico y tecnológico:

- **Derivados polifenólicos.** Hemos llevado a cabo la preparación de una amplia variedad de derivados de polifenoles naturales de interés en la industria farmacéutica, como nuevos agentes antiproliferativos.

- **Diseño de nuevos fármacos anti-Alzheimer.** Se ha llevado a cabo la preparación de derivados organoselénicos de tacrina, el primer fármaco en ser aprobado por la FDA para la mejora de las funciones cognitivas de enfermos de Alzheimer.

- **Aplicaciones biotecnológicas.** Hemos empleado extractos de lipasas aislados de residuos de industrias alimentarias como biocatalizadores para la preparación selectiva de derivados de carbohidratos parcialmente acilados.

- **Biocombustibles.** Hemos desarrollado una metodología económica y sostenible para la transformación de sacarosa en 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), un producto de alto valor añadido en la industria actual, y un precursor de biocombustibles de última generación.

Palabras clave: *polifenoles, agentes antiproliferativos, anti-Alzheimer, biotecnología, biocombustibles*

ABSTRACT

In this communication we present our recent results in the design, synthesis and biological evaluation of new compounds of pharmacological and technological interest:

- **Polyphenolic derivatives.** We have accomplished the preparation of a wide variety of compounds derived from natural polyphenols, of interest in the Pharmaceutical industry, as antiproliferative agents.

- **Design of new anti-Alzheimer drugs.** We have carried out the preparation of organoselenium derivatives of tacrine, the first drug to be approved by FDA for the improvement of the cognitive functionality of Alzheimer's patients.

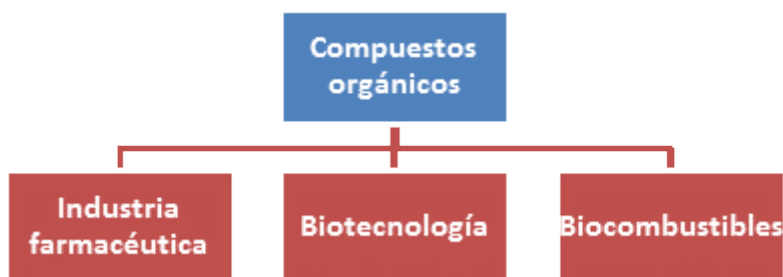
- **Biotechnological applications.** We have used lipases-containing extracts isolated from food industry wastes, as biocatalysts for the selective preparation of partially-acylated carbohydrates.

- **Biofuels.** We have developed an inexpensive and sustainable methodology for the transformation of sucrose into 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), a high added value derivative in current industry and a precursor of last generation biofuels.

Keywords: *polyphenols, antiproliferative agents, anti-Alzheimer, biotechnology, biofuels*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los compuestos orgánicos poseen una especial relevancia en la Industria Química actual, ya que son un pilar fundamental en el sector energético, alimentario, farmacéutico, o agroquímico entre otros [1]. Es por ello que el desarrollo de nuevos derivados de interés en estas áreas se considere como reto actual en investigación. En la presente comunicación nos centraremos en tres áreas donde los compuestos orgánicos son especialmente relevantes:



- **Industria farmacéutica.** En la actualidad existen numerosas enfermedades crónicas que afectan a una proporción cada vez mayor de la sociedad. Entre ellas se encuentran las enfermedades cardiovasculares, neurodegenerativas, como el Parkinson y el Alzheimer, o el cáncer, entre otras. Estas enfermedades se caracterizan por una muy compleja etiología [2], al no existir un único factor que las desencadene, ni conocerse aún todavía todos los factores determinantes. Es por ello que el tratamiento desde un punto de vista convencional, empleando fármacos que se dirijan a una única diana terapéutica, no es el adecuado. En este contexto surgió un área denominada *Polifarmacología* [3], basada en el diseño de fármacos multidiana [4], que simultáneamente interaccionan con varias dianas terapéuticas en el organismo, con lo que se consigue combatir simultáneamente varios de los factores que desencadenan estas enfermedades multifactoriales.

Un aspecto común a las enfermedades multifactoriales mencionadas es la existencia de un elevado estrés oxidativo [5], es decir, el desequilibrio entre especies pro-

oxidantes (procedentes del metabolismo celular, contaminantes, procesos de inflamación crónica, etc.) y los mecanismos de defensa antioxidantes. Estas especies pro-oxidantes (ej. radicales libres, peróxidos, anión superóxido, etc.) son altamente reactivas, y desencadenan la degradación oxidativa de biomoléculas esenciales, tejidos y axones neuronales [6]. Así pues, por ejemplo, el estrés oxidativo es responsable del desarrollo y progresión de tumores, o de la degradación neuronal en enfermedades neurodegenerativas.

El principal objetivo en este apartado ha sido el desarrollo de nuevos fármacos duales como nuevos agentes antiproliferativos y anti-Alzheimer, que incorporen dos farmacóforos, uno de los cuales tendrá acción antioxidante con objeto de disminuir el estrés oxidativo inherente a las enfermedades multifactoriales objeto de estudio. A tal efecto se emplearán fragmentos de polifenoles naturales, metabolitos secundarios ampliamente distribuidos en frutas, verduras, y muy especialmente, en el aceite de oliva virgen, y que exhiben interesantes propiedades farmacológicas [7]. Adicionalmente se incorporarán fragmentos de tipo organocalcógeno, con reconocidas propiedades redox [8,9], así como citotóxicas frente a diversas líneas tumorales [10].

- **Bioteología.** Las transformaciones regio-, quimio- y estereoselectivas de productos naturales son procesos esenciales, no sólo desde un punto de vista académico, sino también para la preparación industrial de productos de alto valor añadido en las industrias farmacéutica, alimentaria, agroquímica o cosmética [11]. Numerosos procesos sintéticos clásicos implican una producción costosa, a la par que perjudicial desde un punto de vista medioambiental, al requerir la protección/desprotección en algunos de los grupos funcionales presentes; como alternativa surgió la biocatálisis, una alternativa *verde* para llevar a cabo la producción selectiva y sostenible de numerosos derivados, con excelente selectividad, condiciones suaves y generalmente a bajo costo [11].

El principal objetivo en este apartado ha sido el estudio de la desacetilación selectiva de productos naturales mediante el uso de lipasas.

- **Biocombustibles.** El incremento constante de la demanda energética en la sociedad, así como el importante daño medioambiental causado los combustibles fósiles, hacen necesario un cambio sustancial en cuanto a las fuentes energéticas empleadas [12]. Esto se encuentra apoyado además, por el hecho de que los combustibles fósiles, no renovables, son también fuente de materias primas de gran valor, y por consiguiente, constituyen un pilar fundamental en la industria química actual; por todo ello se demandan nuevas fuentes de energía renovables, sostenibles y beneficiosas con el medio ambiente.

Aunque la primera generación de biocombustibles, constituida por bioetanol y biodiésel [13], resultó prometedora, tenían como principal inconveniente el uso de materias primas que compiten directamente con la industria alimentaria [14]. De

esta forma, surgió una segunda generación de biocombustibles derivados de carbohidratos no útiles en la industria alimentaria, tales como los desechos agrícolas [13]. Una de las más recientes aproximaciones hace uso del 5-hidroxiacetilfurfural (5-HMF) [15], obtenido por deshidratación de carbohidratos presentes en la biomasa; es un compuesto clave en la obtención de biocombustibles, así como de materias primas de interés en la industria de los polímeros.

El objetivo perseguido en esta sección fue el desarrollo de una nueva metodología económica y basada en los preceptos de la *Química Verde* para el acceso a 5-HMF a partir de carbohidratos.

METODOLOGÍA

Todos los procesos se llevaron a cabo a escala de laboratorio, empleando agitación magnética y atmósfera inerte y oscuridad en el caso de reactivos fotosensibles (ej. polifenoles, derivados organoselénicos). El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo mediante el uso de cromatografía en capa fina (E. Merck Silica gel 60 F254); para la visualización de los productos se empleó una lámpara de UV ($\lambda=254$ nm), así como calentamiento en presencia de un revelador adecuado (H_2SO_4 al 10% en EtOH, vainillina al 10% en EtOH, y un 1% de H_2SO_4 , con ninhidrina al 3% en EtOH, o con ácido fosfomolibdico al 5% en EtOH). Las purificaciones cromatográficas se efectuaron usando sílica gel 60 (40–63 μm).

Los espectros de ^1H (300.1, 500.1 MHz) y ^{13}C (75.5, 125.7 MHz) se registraron en espectrómetros Bruker Avance 300 y 500; para los espectros de ^{13}C (125.7 MHz) se empleó una criosonda TCI. Las asignaciones de ^1H y ^{13}C fueron confirmadas mediante el uso de espectros bidimensionales homonucleares (COSY) y heteronucleares (HSQC, HMBC). Los espectros de masas se registraron en espectrómetros Micromass AutoSpec-Q y QTRAP (CI, LSI, ESI).

Los estudios de antioxidación se efectuaron en un espectrofotómetro Hitachi U-2900 con un portacubetas termostatzado, empleando cubetas de PS. Los ensayos antiproliferativos fueron llevados a cabo en el grupo del Dr. José M. Padrón (Instituto Universitario de Bio-Orgánica “Antonio González”, Universidad de la Laguna), usando el protocolo del Instituto Nacional del Cáncer de EE.UU. [16], y por el grupo del Dr. Luis Sánchez, de la Universidad Autónoma de México.

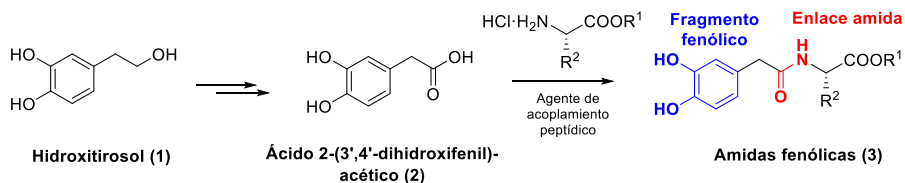
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

• Preparación de nuevos fármacos multidiana

Hemos llevado a cabo el diseño, síntesis y evaluación de nuevos compuestos híbridos orientados a la obtención de nuevos agentes antiproliferativos. Para ello se combinaron dos fragmentos bioactivos; un residuo polifenólico procedente de polifenoles del olivo (hidroxitiroso), neurotransmisores (dopamina) o aldehídos polifenólicos procedentes de plantas. Asimismo se ha incorporado un residuo de tipo

organocalcógeno (azufre o selenio). Ambas unidades bioactivas han sido conectadas mediante enlaces de tipo amida, disulfuros y diselenuros, o selenosemicarbazonas.

En primer lugar se llevó a cabo la transformación del hidroxitirosol **1**, el polifenol más relevante de la aceituna, en las amidas fenólicas **3** (Esquema 1); para ello, el intermedio clave fue el ácido **2**, que puede acoplarse con derivados de aminoácidos naturales empleando un agente de acoplamiento peptídico (ej. PYPOB, EDC, HATU). De esta forma, se pretendía modular la polaridad de los derivados preparados, lo cual puede tener una influencia importante en sus propiedades biológicas.



Esquema 1. Síntesis de amidas polifenólicas

Los derivados **3** fueron evaluados como posibles agentes antiproliferativos frente a 3 líneas celulares del cáncer cérvico-uterino (HeLa, CasKi, ViBo); aunque su actividad fue moderada (IC_{50} 299-790 μM), inferior al hidroxitirosol (IC_{50} 228-239 μM), sí presentaron una mejor selectividad, ya que prácticamente no afectaron a los linfocitos del sistema inmune, un efecto secundario muy frecuente en tratamientos de quimioterapia.

Con objeto de intentar mejorar la actividad antiproliferativa, se decidió la incorporación de un fragmento de tipo disulfuro o diselenuro (Esquema 2). De esta forma, el neurotransmisor dopamina se transformó eficazmente en las estructuras diméricas **5**.

Se evaluó la actividad biológica de los productos sintetizados, analizando la influencia en dicha actividad, tanto de la longitud de la cadena, como la naturaleza del átomo de calcógeno (S, Se). En particular, se ensayaron como agentes antioxidantes, así como agentes antiproliferativos frente a 6 líneas tumorales de tumores sólidos humanos: A549 y SW1573 (células no pequeñas de pulmón), HBL-100 y T-47D (mama), HeLa (cervix), y WiDr (colon). Particularmente activo como agente antiproliferativo fue el diselenuro **5** con $n = 3$, $X = \text{Se}$, donde se obtuvieron valores de GI_{50} de $2.3\text{-}5.8 \mu\text{M}$. Esto supone un incremento de actividad de hasta 12 veces con respecto al cisplatino y 5-fluorouracilo, frecuentemente empleados en quimioterapia.

También estamos diseñando fármacos dirigidos al tratamiento de la enfermedad de Alzheimer, el tipo de demencia más frecuente en la actualidad. Uno de los numerosos efectos observados en los pacientes es un descenso de los niveles del neurotransmisor acetilcolina, responsable de la función cognitiva, y en particular, de la memoria. Es por ello, que uno de los posibles tratamientos para los primeros estadios de la enfermedad es el uso de inhibidores de acetilcolinesterasa, la enzima que cataliza la hidrólisis del neurotransmisor. El primer inhibidor aprobado (1993) como fármaco fue la tacrina (Cognex®), que fue retirado posteriormente por su carácter hepatotóxico, presumiblemente debido a su carácter pro-oxidante. Hemos diseñado una nueva familia de fármacos diméricos de tacrina portando una unidad de selenuro o diselenuro (ej. **8**) como fragmento antioxidante, con objeto de disminuir el estrés oxidativo característico del Alzheimer, así como la toxicidad de la tacrina (Figura 1).

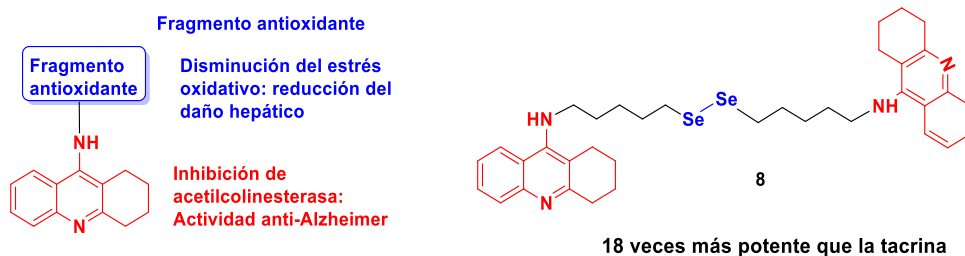


Figura 1. Diseño de nuevos fármacos anti-Alzheimer

Los resultados preliminares muestran que el compuesto **8** exhibe una potencia del orden de 18 veces superior a la tacrina.

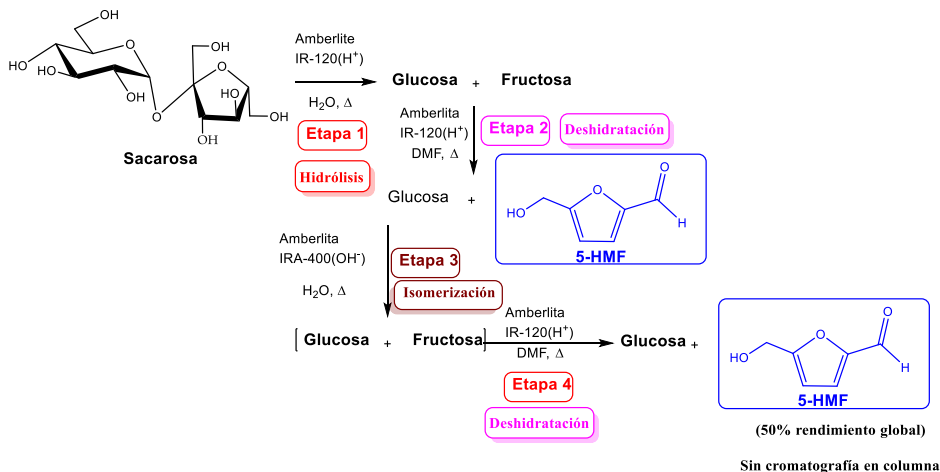
• Uso de biotecnología en carbohidratos

En esta sección hemos llevado a cabo [18] la preparación selectiva de ésteres derivados de carbohidratos; además de tener una aplicación directa en la protección selectiva de grupos hidroxilo, los derivados de carbohidratos acilados se usan ampliamente como pro-fármacos [19], aditivos alimentarios [20], o tensioactivos no iónicos biodegradables [21].

A tal efecto hemos empleado (Esquema 4) extractos de lipasas como biocatalizadores, aislados de bacterias procedentes de residuos grasos de industrias alimentarias; dichos extractos fueron suministrados por el grupo de la Dra. Mellado (Departamento de Microbiología y Parasitología de la Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla) y se usaron en la desacetilación quimio- y regioselectiva de carbohidratos (mono- y disacáridos).

Se obtuvieron resultados muy interesantes para la trehalosa per-*O*-acetilada; curiosamente, se observó preferentemente la eliminación de los grupos acetatos de sólo una de las dos unidades de glucopiranosas, obteniéndose una desimetrización

4 etapas (Esquema 6) es económico y medioambientalmente sostenible, al emplearse catalizadores heterogéneos (resinas catiónicas y aniónicas) reciclables y evitarse toda purificación cromatográfica.



CONCLUSIONES

- La combinación de fragmentos fenólicos con grupos organoselénicos conduce a excelentes agentes antiproliferativos.
- La preparación de derivados diméricos de tacrina con grupos diselenuros mejoran extraordinariamente la capacidad inhibitoria frente a acetilcolinesterasa.
- El uso de extractos de lipasas procedentes de la industria alimentaria permite la desacetilación quimio- y regioselectiva de productos naturales peracetilados.
- Las resinas de intercambio iónico permiten la transformación de sacarosa en 5-HMF de manera económica y sostenible.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Dirección General de Investigación (CTQ2008-02813) y a la Junta de Andalucía (P11-CVI-7427, FQM134) por el apoyo financiero.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] MacCoss, M.; Baillie, T.A. (2004). Organic Chemistry in drug discovery, *Science*, 303, 1810–1813.

- [2] Obulesu, M.; Lakshmi, M.J. (2014). Apoptosis in Alzheimer's disease: an understanding of the physiology, pathology and therapeutic avenues. *Neurochem. Res.* **39**, 2301–2312.
- [3] Bolognesi, M.L. (2013). Polypharmacology in a single drug: multitarget drugs. *Curr. Med. Chem.* **20**, 1639–1645.
- [4] Bansal, Y.; Silakari, O. (2014). Multifunctional compounds: smart molecules for multifactorial diseases. *Eur. J. Med. Chem.* **76**, 31–42.
- [5] Rahal, A. *et al.* Oxidative stress, prooxidants, and antioxidants: the interplay. (2014). *BioMed. Res. Int.* ID 761264, 19 pp.
- [6] Sanders, L.H.; Greenamyre, J.T. (2013). Oxidative damage to macromolecules in human Parkinson disease and the rotenone model. *Free Radic. Biol. Med.* **62**, 111–120.
- [7] Kawabata, K. *et al.* (2015). Quercetin and related polyphenols: new insights and implications for their bioactivity and bioavailability. *Food Funct.* **6**, 1399–1417.
- [8] Colín-González, A.L. *et al.* (2015). On the antioxidant, neuroprotective and anti-inflammatory properties of S-allyl cysteine: an update. *Neurochem. Int.* **89** 83–91.
- [9] Merino-Montiel, P. *et al.* Synthesis and antioxidant activity of O-alkyl selenocarbamates, selenoureas and selenohydantoins. (2013). *Eur. J. Pharm. Sci.* **48**, 582–592.
- [10] Romero-Hernández, L.L. *et al.* Diosgenin-based thio(seleno)ureas and triazolyl glycoconjugates as hybrid drugs. Antioxidant and antiproliferative profile. (2015). *Eur. J. Med. Chem.* **99** 67–81.
- [11] Wohlgemuth, R. *et al.* (2015). *Trends Biotechnol.* **33**, 302–314.
- [12] Panwar, N.L. *et al.* (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **15**, 1513–1524.
- [13] Naik, S.N. *et al.* (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **14**, 578–597.
- [14] Corma, A. *et al.* (2011). Production of high-quality diesel from biomass waste products. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 2375–2378.
- [15] Tong, X. *et al.* (2010). Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Appl. Catal. A.* **385**, 1–13.
- [16] Skehan, P. *et al.* (1990). New colorimetric cytotoxicity assay for anticancer-drug screening, *J. Natl. Cancer Inst.* **82** 1107–1112.
- [17] Calcaterra, V. *et al.* Phenolic thio- and selenosemicarbazones as multi-target drugs (2015). *Eur. J. Med. Chem.* **94**, 63–72.
- [18] Mellado Durán, E.; *et al.* Cepas bacterianas y sus usos en reacciones de acilación y/o desacilación. WO/2015/169980 A1.

- [19] Li, Z. *et al.* (2013). Lipase-catalyzed one-step and regioselective synthesis of clindamycin palmitate. *Org. Process Res. Dev.* *17*, 1179–1182.
- [20] Aguilar, F. *et al.* (2012). Scientific opinion on the exposure assessment of sucrose esters of fatty acids (E 473) from its use as food additive. *EFSA J.* *10*, 2658.
- [21] van Kempen, S.E.J. (2014). Molecular assembly, interfacial rheology and foaming properties of oligofructose fatty acid esters. *Food Funct.* *5*, 111–122.
- [22] Arenas-Ligioiz, I. *et al.* (2014). Eco-friendly preparation of 5-hydroxymethylfurfural from sucrose using ion-exchange resins. *Chem. Engin. Sci.* *109*, 244–250.

C8

DEFINICIÓN DE UN MODELO DE COMPORTAMIENTO PLÁSTICO DURANTE LA ESTRICCIÓN PARA LOS ACEROS CORRUGADOS DE ALTA DUCTILIDAD (TESIS DOCTORAL)

⁽¹⁾Hortigón Fuentes, B. (bhortigon@us.es), ⁽²⁾Gallardo Fuentes, J.M. (josemar@us.es), ⁽¹⁾Nieto García, E.J. (enietog@us.es)

⁽¹⁾ Dpto. de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras. ⁽²⁾ Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte. Universidad de Sevilla.

RESUMEN

El factor más influyente en la reducción de la rigidez de las estructuras de hormigón armado se encuentra en la capacidad de deformación anelástica de los aceros utilizados en las armaduras, es decir, en su ductilidad. En esta tesis se aborda el análisis del comportamiento plástico de varios tipos de acero corrugado hasta rotura, estudiando en profundidad las dos fases claramente diferenciadas que experimenta un acero sometido a tracción, evidenciado a nivel de deformaciones, con una primera etapa en la que éstas se traducen en un alargamiento uniforme de la probeta asociado a un estado de tensiones uniaxial, y una segunda en la que dichas deformaciones se concentran en la zona del cuello, pasándose a un complejo estado tensional triaxial.

El conocimiento del comportamiento real de estos aceros hasta su agotamiento resulta de gran interés para un aprovechamiento más óptimo de las estructuras, especialmente en zonas de alto riesgo sísmico. Así mismo, resulta de gran utilidad a la hora de abordar el análisis de patologías estructurales, permitiendo conocer la capacidad de deformación del material antes del colapso y sus tensiones asociadas.

Palabras clave: *Ductilidad, Barras de acero corrugado, Comportamiento elastoplástico, Exponente de endurecimiento por deformación, Estricción*

ABSTRACT

The most influential factor in the reduction of the rigidity of reinforced concrete structures is the plastic strain capacity of steels used in the armor. This work deals with the analysis of the plastic behavior of various types of corrugated steel to break, studying in depth the two distinct phases experienced by a steel in tensile test, depending of the level of strain. A first stage where uniform strain along the bar is associated with a uniaxial state of stress. A second one, where such deformations are concentrated in the area of the neck, developing a complex triaxial stress state.

Knowledge of the actual behavior of these steels until their exhaustion is of great interest for a more optimal use of structures, especially in areas of high seismic risk. Likewise, it is very useful in dealing with the analysis of structural pathologies,

allowing understand the deformation capacity of the material before the collapse and its associated tensions.

Keywords: *Ductility, Patterned steel bar, Elastoplastic behaviour, Strain hardening exponent, Necking*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

A la hora de proyectar una estructura, además de los conceptos básicos a tener en cuenta de *equilibrio, resistencia y estabilidad*, en los últimos tiempos están cobrando importancia otras premisas como son la *durabilidad* y la *ductilidad*, definiendo esta última como la capacidad de disipación de energía dentro del rango plástico que posee un material, una sección o una estructura.

Centrándonos en las estructuras de hormigón armado, la ductilidad depende, sobre todo, de decisiones relacionadas con el diseño adoptado, y no del método o herramienta de cálculo utilizados. Dentro de las variables a tener en cuenta en dicho diseño la elección del acero de las armaduras adquiere especial relevancia, dependiendo la ductilidad a nivel de sección prácticamente en su totalidad de la ductilidad del acero empleado.

En esta línea, los aceros corrugados inoxidables están entrando con fuerza en el mercado como alternativa a los aceros TEMP CORE, al ser materiales que presentan grandes prestaciones a nivel de ductilidad, incluso si su fabricación es mediante laminación en frío, combinadas con una gran durabilidad, lo que los hace idóneos en estructuras ubicadas en ambientes agresivos.

En esta tesis se analiza de forma pormenorizada el comportamiento plástico real hasta rotura de dos tipologías de acero corrugado inoxidable, el AISI 304, con microestructura austenítica, y el Dúplex 2205, de naturaleza austenoferrítica, realizando una comparativa con diversas tipologías de aceros corrugados TEMP CORE. Con ello se pretende mejorar el conocimiento sobre el comportamiento de las estructuras de hormigón armado realizadas con estos aceros, sobre los que no existe actualmente en España normativa de obligado cumplimiento.

El estudio se ha abordado diferenciando una primera fase de deformaciones elastoplásticas homogéneas, comprendida entre el límite elástico (f_y) y el punto asociado a la carga máxima (f_s), y una segunda fase asociada a la estricción o formación del cuello que finaliza con la rotura del material y de la que no existe referente alguno en la literatura para los aceros corrugados.

En la primera fase se ha realizado una comparativa del comportamiento tensión-deformación real, obtenido mediante las ecuaciones de Nadai [1] (las cuales tienen en cuenta la reducción experimentada por las secciones transversales de la probeta), con las leyes empíricas planteadas por Hollomon [2] y Rasmussen [3].

En relación a la fase de estricción, tradicionalmente las tensiones y deformaciones reales asociadas en la zona del cuello han sido desechadas en la normativa, ya que el diagrama obtenido del ensayo de tracción simple no refleja el complejo estado de

tensiones que se originan en el cuello ni las grandes deformaciones localizadas que se producen. Estos datos pueden ser de gran utilidad en las estructuras de hormigón armado, ya que permitirían conocer la ductilidad real máxima del material, tan importante en zonas de alto riesgo sísmico. Así mismo, conocer la ley de comportamiento hasta rotura de estas armaduras sería un dato importante cuando se trata de abordar las patologías estructurales, permitiendo traducir las deformaciones existentes medibles experimentalmente en datos de tensión y, por tanto, determinar un coeficiente de seguridad real, referenciado a la rotura, de un elemento estructural de hormigón armado. Como consecuencia a lo anterior, las decisiones a adoptar en la rehabilitación de estructuras de hormigón armado que presenten patologías podrán ser más acertadas.

Para ello, se ha trabajado con las ecuaciones de Bridgman [4, 5] para probetas de sección circular, que permiten determinar la deformación equivalente ϵ_{equ} (obtenida a partir de la reducción experimentada en la sección mínima del cuello) y la tensión de fluencia σ_f asociada según el criterio de plastificación de Von Mises. Investigaciones similares para otros materiales se citan en el documento, aunque la principal aportación de este trabajo es el estudio de barras corrugadas, cuya sección no es exactamente circular, lo que ha obligado a definir una metodología experimental y una sistemática de proceso de los datos experimentales que se espera pueda ser de utilidad para investigaciones futuras.

Las diferentes simulaciones por el Método de los Elementos Finitos (MEF) mediante el programa ANSYS han permitido completar el análisis de la fase de estricción en las barras de acero corrugado estudiadas, en base a los estados de tensión triaxial extraídos de los modelos software.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales ensayados

Se han sometido a estudio 5 tipologías de acero: los ya citados AISI 304 (22 probetas) y Dúplex 2205 (25), fabricados mediante laminación en frío y suministrados por la empresa ACERINOX EUROPA S.A.U. y tres tipologías de aceros TEMPCORE, un corrugado normalizado, el B500SD (28), un acero corrugado con igual disposición de corrugas que el B500SD fabricado por la empresa suministradora para exportación al que se le ha denominado Corrugado TEMPCORE (36), y un acero liso de límite elástico 500 MPa al que se ha llamado Liso 500SD (30). Los aceros TEMPCORE han sido suministrados por SIDERÚRGICA SEVILLANA S.A.

A efectos de poder realizar una comparativa entre los diferentes aceros, todas las probetas poseen un diámetro normalizado de 14 mm.

Ejecución de los ensayos

Los resultados ingenieriles obtenidos para los diferentes aceros y su comparativa con la normativa de referencia se presentan en la Tabla 1.

	Tipo de acero	f_y , MPa	f_s , MPa	f_s/f_y	ϵ_{max}	$\epsilon_{0,5}$	E , MPa
Valores experimentales	Liso 500SD	498,27	617,30	1,21	0,1112	0,2593	195
	B500SD	515,22	648,79	1,26	0,1539	0,2572	200
	Corrugado TEMPCORE	554,63	678,24	1,22	0,1226	0,1742	187
	AISI 304 (b)	758,96	883,90	1,16	0,1669	0,3323	162
	Dúplex 2205 (b)	958,19	1123,56	1,17	0,0545	0,1906	152
EHE-08 [6]	B500S	≥ 500	≥ 550	$\geq 1,05$	$\geq 0,05$	$\geq 0,12$	
	B500SD	≥ 500	≥ 575	$\geq 1,15/\leq 1,35$	$\geq 0,075$	$\geq 0,16$	
UNE-EN 10088-1 [7] UNE-EN 10088-5 [8]	AISI 304(a)	≥ 400	$\geq 600/\leq 950$			$\geq 0,25$	
UNE 36067 [9]	B600T INOX	≥ 600	≥ 700	$\geq 1,10$	$\geq 0,12$	$\geq 0,18$	
UNE-EN 10088-5 [8]	Dúplex 2205(a)	≥ 650	$\geq 850/\leq 1100$		$\geq 0,12$	$\geq 0,25$	

Tabla 1: Valores mecánicos experimentales y normalizados de los aceros estudiados

Período elástico

Los desplazamientos durante el período elástico se han determinado con un extensómetro Clase 1, lo que ha permitido determinar con exactitud el módulo elástico de cada material.

Período elastoplástico

Todos los ensayos han sido grabados con una cámara de alta definición extrayéndose 30 fotogramas de cada ensayo asociados a la fase elastoplástica de deformaciones homogéneas y a la fase de estricción



Figura 1: Ejecución de los ensayos. Período elastoplástico

Simultáneamente se ha grabado la pantalla del software de la máquina de ensayos con el programa “Camtasia”, lo que ha permitido asociar a cada fotograma datos de fuerza concretos.

Fase de estricción

La colocación de las muestras para determinar el perfil durante la estricción es la mostrada en la Figura 2, determinando el perfil entre aletas en los aceros TEMPCORE y la distancia que determina un sector de corrugas en los aceros inoxidables.

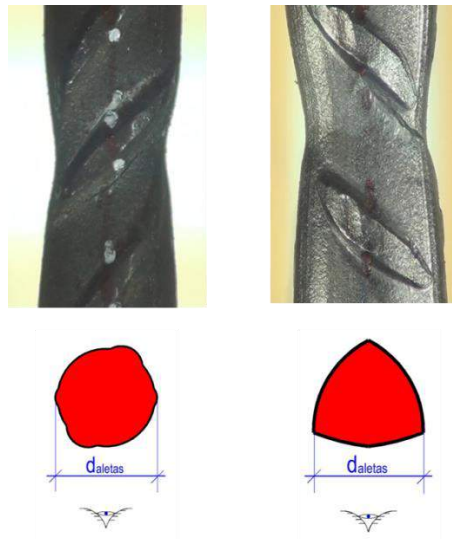


Figura 2: Colocación de las muestras durante la fase de estricción

Se han extraído 13 fotogramas asociados a esta fase los cuales han sido tratados con el programa Adobe Photoshop para posteriormente realizar una medición de cada perfil mediante el programa de análisis de imagen Image-Pro.

A la nube de puntos obtenida para cada fotograma se le han realizado diversos ajustes por regresión mediante el software Graph hasta llegar a determinar la zona afectada por tensiones triaxiales, la cual se aproxima a un arco de circunferencia según los estudios de Bridgman [4,5].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Período elastoplástico

A partir de los valores tensión-deformación reales asociados a la zona elastoplástica se ha realizado el ajuste a los modelos empíricos de Hollomon [2] y Rasmussen [3].

A modo de ejemplo se presentan en la Tabla 2 y la Figura 3 los valores medios del coeficiente de endurecimiento n asociado al exponente de la curva potencial que define el modelo de Hollomon [2] así como la variación del mismo para diferentes tramos de deformación.

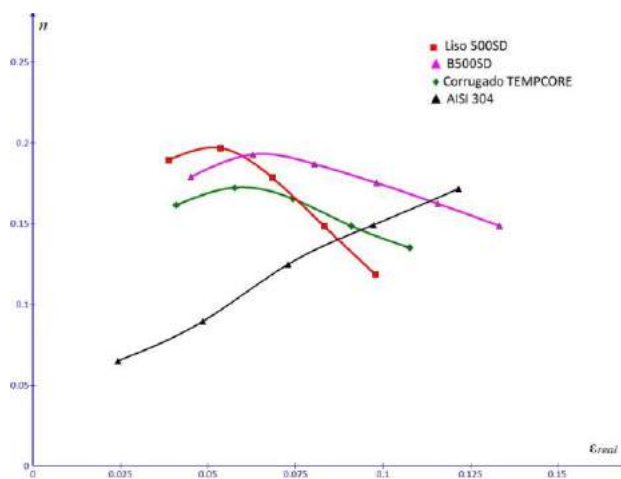


Figura 3: Evolución de n en función de la deformación

Acero	n	R^2
Liso 500SD	0,1776	1
B500SD	0,1815	1
Corrugado TEMPCORE	0,1623	1
AISI 304	0,1069	0,97
Dúplex 2205	0,1197	0,99

Tabla 2: Valores de n según modelo de Hollomon

Los valores de los exponentes obtenidos según ambos modelos para cada material se han comparado con los valores existentes en la literatura para diversos aceros similares, deduciéndose en todos los casos que no existe relación alguna entre el contenido en carbono (C) y los valores de estos coeficientes.

De los resultados obtenidos puede derivarse la conclusión de la existencia de diversos factores ajenos a la composición de los materiales que influyen en el comportamiento de los mismos durante la fase elastoplástica, tales como el proceso de fabricación, el tamaño de grano, la capacidad de generación de dislocaciones, la posible aparición temprana de un cuello difuso anterior a la fase de estricción, poblaciones de inclusiones y aparición de microhuecos.

Por otro lado, el modelo de Hollomon [2] ajusta mejor para los aceros con región de fluencia como los TEMPCORE mientras que para los aceros inoxidable se consigue un mayor ajuste en el modelo de Rasmussen [3].

Fase de estricción

Es en esta fase en la que se realiza la aportación más novedosa de esta tesis doctoral. Debido a la aparición de tensiones triaxiales en la zona del cuello, la tensión de fluencia o de plastificación del material (σ_f) no es igual a la tensión axial. Es por ello que Bridgman [4, 5] planteó un coeficiente corrector de dicha tensión axial en función del cociente a/R , siendo a el radio en la sección mínima y R el radio de curvatura, partiendo de la hipótesis comentada anteriormente de que el contorno del cuello se aproxima a un arco de circunferencia.

La deformación axial o deformación equivalente (ε_{equ}) queda definida en función de la reducción del área en la sección mínima mediante la ecuación:

$$\varepsilon_{equ} = \ln \frac{A_0}{A} \quad (1)$$

Esta teoría sigue siendo referente en la actualidad para los estudios del comportamiento hasta rotura de probetas con sección circular de diversos materiales. Sin embargo, a día de hoy no existen referencias en la literatura referidas a materiales corrugados.

Por tanto, para poder relacionar el coeficiente planteado por Bridgman en función de a/R con las medidas obtenidas en esta experimentación, asociadas con el perfil determinado por las aletas de las barras corrugadas, ha sido necesario realizar la operación que se describe a continuación.

Partiendo de probetas cercanas a la rotura éstas se han embutido en una resina dentro de un tubo de acero. Mediante el programa de análisis de imagen Image-Pro se han medido, en sucesivas secciones de la barra obtenidas mediante mecanizado en un torno, la distancia entre aletas y el área de la sección. Las nubes de puntos se han ajustado a una ecuación cuadrática con un buen ajuste por lo que conceptualmente se consideró viable determinar la sección local instantánea de las

probetas simplemente a partir de la determinación de la distancia entre aletas con un sencillo equipo experimental.

Posteriormente, la relación a/R se ha determinado obteniendo los radios de las secciones circulares equivalentes asociadas a las áreas calculadas. Con estos radios ha sido posible determinar igualmente la deformación equivalente según la Ec. 1.

Para evitar la medición de R en diferentes momentos del ensayo se propone una relación entre a/R y ϵ_{equ} , mediante una curva sigmoïdal del tipo de las cinéticas de transformaciones que proceden con difusión de especies, obteniéndose excelentes ajustes a nivel de barra.

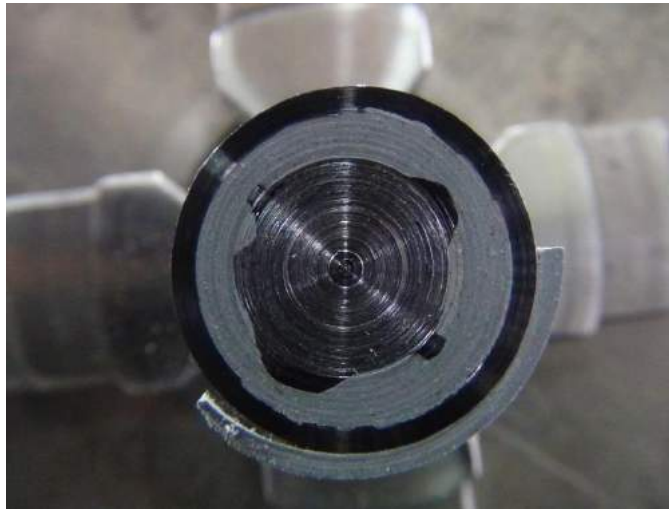


Figura 4: Ejemplo de un corte para una probeta de acero B500SD

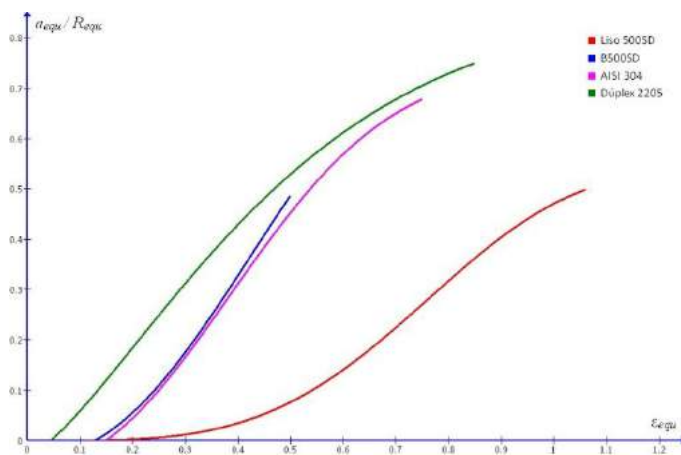


Figura 5: Relación $\epsilon_{equ} - a/R$ para una probeta de cada acero estudiado

En la Figura 5 se representa la relación entre ambas variables para los cinco materiales estudiados. Dentro de los aceros corrugados, se observa una mayor capacidad de deformación durante la fase de estricción de los aceros inoxidables, tendiendo igualmente a una rotura más suave que los corrugados al carbono. Resulta de interés la gran capacidad de deformación que presenta el Dúplex 2205 en comparativa con su escasa deformación en carga máxima.

Comparando los corrugados con el acero liso, se hace evidente la influencia de la corruga en esta fase previa a la rotura.

Estos fenómenos pueden observarse en las imágenes de los perfiles previos a rotura obtenidas en la simulación por el MEF.

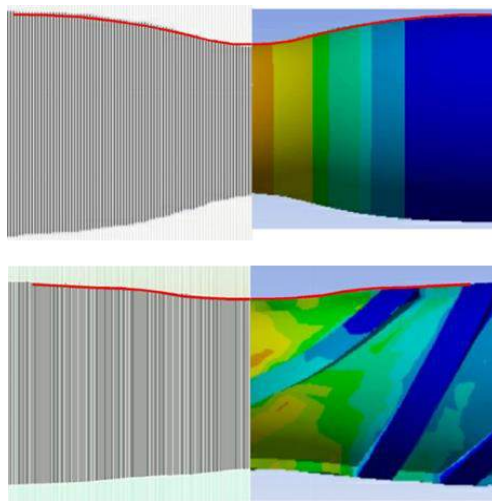


Figura 6: Perfil del cuello en el instante previo a la rotura para el acero liso 500SD (superior) y el B500SD (inferior)

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Período elastoplástico

Conclusiones

- En los aceros estudiados el valor de n no es constante experimentando un crecimiento constante en los aceros inoxidables mientras que en los aceros TEMPCORE experimenta al inicio un crecimiento para disminuir posteriormente de manera brusca.

Trabajos futuros

- Establecer cómo afecta $n=f(\epsilon)$ en la aparición más pronta o tardía del cuello
- Estudio de la densidad de dislocaciones mediante microscopía de transmisión y su efecto en la relación $n=f(\epsilon)$.

Fase de estricción

Conclusiones

- Se ha puesto a punto un procedimiento para la determinación de la sección instantánea del corrugado a partir de la distancia exterior entre aletas medida por medios ópticos.
- Se ha propuesto y ajustado una ley de tipo sigmoideal para describir la geometría del cuello (a/R) en función de la deformación, con un ajuste muy superior a la ley propuesta por Bridgman.

Trabajos futuros

- Estudio de la fracción de microhuecos en la sección mínima previa a la rotura.
- Estudio de la evolución de la zona del cuello afectada por tensiones triaxiales durante el fenómeno del cuello localizado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] NADAI A. *Theory of flow and fracture of solids*. Nueva York: Mc Graw Hill, 1950.
- [2] HOLLOMON J.H. Tensile Deformation. *Transactions of the American Institute of Mining Engineers (AIME)*. 1945, **162**, 268-290. ISSN 0543-5722.
- [3] RASMUSSEN K.J.R. Full-range stress-strain curves for stainless alloys. *Journal of Constructional Steel Research*. 2003, **59**, 47-61. ISSN: 0143-974X.
- [4] BRIDGMAN P.W. The stress distribution at the neck of a tension specimen. *Transaction of the American Society for Metals (ASM)*. 1944, **32**, 553-574. ISSN: 0021-8926.
- [5] BRIDGMAN P.W. *Studies in large plastic flow and fracture*. Nueva York: McGraw Hill; 1952.
- [6] *Instrucción de hormigón estructural EHE-08*. Madrid: Ministerio de Fomento, 2008.
- [7] *UNE-EN 10088-1:2006 "Aceros inoxidables. Relación de aceros inoxidables"*. Madrid: Aenor, 2006.

- [8] *UNE-EN 1008-5:2010 "Condiciones técnicas de suministro para barras, alambrón, alambre, perfiles y productos brillantes de aceros resistentes a la corrosión para usos en construcción".* Madrid: Aenor, 2010.
- [9] *UNE 36067:94 "Alambres corrugados de acero inoxidable austenítico para armaduras de hormigón armado".* Madrid: Aenor, 1994.

C9

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NÚCLEOS MAGNÉTICOS DE ALEACIONES AMORFAS MEDIANTE RUTA PULVIMETALÚRGICA SIMPLE Y ECONÓMICA

Urban, P.¹ (purban@us.es); Sánchez, E.¹ (esanchez3@us.es);, Gómez, F.²
(fgcuevas@dqcm.uhu.es), Montes, J.M.¹ (jmontes@us.es), Cintas, J.¹
(jcintas@us.es)

¹ TEP123: Metalurgia e Ingeniería de los Materiales. Universidad de Sevilla.

² Dpto. de Química y Ciencia de los Materiales. Universidad de Huelva.

RESUMEN

La fabricación de núcleos amorfos (tanto para motores eléctricos, como transformadores) es una tarea compleja que hasta ahora ha requerido la fabricación del material amorfo en forma de cintas de fino espesor (mediante enfriamiento muy severo, melt spinning) y su posterior apilado y/o plegado para la formación de la pieza final. El proceso puede resultar costoso, y las propiedades de la pieza, a menudo, se resienten por el hecho de poseer demasiadas fronteras. Aunque se han ensayado diversos métodos para obtener materiales amorfos en bloque, ninguno, por el momento, está exento de dificultades y está explotándose industrialmente.

El objeto de esta investigación es mostrar una ruta alternativa de fabricación de núcleos amorfos (o parcialmente nanocristalinos, embebidos en matriz amorfa), que permite obtener bloques de material (no formados por unión de cintas) con la forma definitiva, sustituyendo la técnica de melt spinning por una ruta pulvimetalúrgica consistente en la amorfización del polvo mediante molienda mecánica de alta energía y posterior consolidación rápida por vía eléctrica (técnicas FAST, abreviatura de Field Assisted Sintering Techniques). Esta combinación permite obtener piezas masivas de material amorfo (o parcialmente nanocristalino) con la forma definitiva.

Palabras clave: *núcleos magnéticos, aleaciones amorfas, molienda mecánica.*

ABSTRACT

Manufacturing of amorphous cores (for electric motors and transformers) is a complex task that until now has required the manufacture of amorphous material in the form of thin strips (by very rapid cooling, melt spinning) and subsequent stacking and / or folded to form the final piece. The process can be expensive, and properties of the piece often resent to have too many borders. Although various methods have been tried for amorphous materials block, none, for the moment, is exempt from difficulties and is exploited industrially.

The object of this research is to show an alternative route of manufacture of amorphous cores (or partially nanocrystalline, embedded in an amorphous matrix), giving material blocks (not formed by bonding tape) with the final form, replacing

the technique of melt-spinning consisting of a powder amorphization by mechanical high energy milling and subsequent rapid consolidation by (FAST, Field Assisted Sintering Techniques) powder-metallurgical route. This combination allows to obtain massive pieces of amorphous material (or partially nanocrystalline) with the final form.

Keywords: *magnetic cores, amorphous alloys, mechanical milling*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El sistema Fe-Ni posee energías magnetocristalina y magnetostrictiva muy bajas, y por eso presenta mayores permeabilidades a campos bajos que las aleaciones de Fe-Si. El material más conocido de este sistema es el Permalloy (55Fe45Ni). Su aplicación más importante está en el reino de las comunicaciones de alta sensibilidad, en las que el equipo ha de recibir o transmitir señales muy débiles^[1]

La forma amorfa o vítrea de las aleaciones de base Fe-Ni tiene algunas propiedades notables: muy resistente, muy dura aunque con alguna flexibilidad, y muy resistentes a la corrosión. Magnéticamente, son materiales muy blandos y esa es una de las principales razones de su importancia. Consisten esencialmente en combinaciones de los metales ferromagnéticos Fe y Ni con otros elementos como B^[2-6], P^[7-9], Si^[10], etc. En estos materiales, al no haber fronteras de grano ni anisotropía cristalina, las paredes de los dominios se mueven con facilidad, la energía de anisotropía es prácticamente 0, las pérdidas de histéresis son muy pequeñas y poseen una alta permeabilidad. Además, al ser materiales amorfos, su resistividad es alta, por lo que las pérdidas por corrientes parásitas de Foucault son muy pequeñas.

METODOLOGÍA

Polvos elementales puros de Fe (pureza > 99.4%) y Ni (pureza > 98.5%) se mezclaron para dar la composición deseada de Fe₆₅Ni₃₅. La mezcla se vertió en una vasija de acero inoxidable 304 cilíndrica, junto con bolas de acero inoxidable 304 y 1,5% en peso de cera (H₃₅C₁₇CONHC₂H₄NHCOC₁₇H₃₅). La cera actúa como agente controlador del proceso (PCA) para equilibrar los procesos de soldadura y de fractura durante la molienda. La mezcla se muele hasta 60 horas en un molino de bolas de alta energía bajo una atmósfera de argón purificado para minimizar la contaminación. La relación en peso de bolas a polvo se fijó a 20:1, la velocidad del rotor era de 500 rpm y la vasija ha sido enfriada con agua a 20º C. Cada cierto tiempo se paró la molienda y se sacó una pequeña cantidad del polvo de la vasija para su análisis. Se han realizado medidas del polvo molido por difracción de rayos X (XRD, Siemens D500) utilizando radiación CuK y microscopía electrónica de transmisión (TEM, Philips CM-200) para determinar la microestructura y una posible formación de fase amorfa de la aleación molida.

Para la fabricación de compactos se ha utilizado una máquina adaptada de soldadura por resistencia tipo prensa, del fabricante español Serra Soldadura S.A., Barcelona. La máquina consta de un transformador monofásico de 100 kVA, un cilindro

neumático capaz de proporcionar una fuerza de 1400 daN (=1400 kgf), y un controlador electrónico que gobierna las secuencias del proceso y permite regular la intensidad de corriente a un valor solicitado. La máquina está instrumentada con sensores de seguimiento de los parámetros relevantes del proceso: recorrido del cabezal móvil, fuerza aplicada y tensión e intensidad eficaces. En todas las experiencias se realizan dos pasos. Por una parte, un prensado inicial a 80 MPa, seguido de la sinterización eléctrica a intensidades, entre 5 y 7 kA, y durante distintos tiempos, entre 40 y 80 ciclos. Se probaron hacer compactos con menos intensidad, sin embargo, la corriente eléctrica no resultó eficaz para intensidades tan bajas. Por otro lado, por encima de las intensidades máximas utilizadas, los compactos se pegaban con las obleas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos X

Mediante los estudios de XRD, se comprueba que, para el sistema estudiado, al avanzar la molienda, la intensidad de los picos de difracción del Fe y Ni disminuye, y el ancho de los mismos aumenta como consecuencia de la disminución del tamaño de cristalita (

Figura 2). Para el sistema Fe-Ni, puede estimarse que tras 30 horas de molienda comienza la formación de fase amorfa, situación que no variará hasta el final de la etapa a 60 h. En cualquier caso, el pico característico de la fase amorfa parece mostrar la presencia de parte de estructura cristalina.

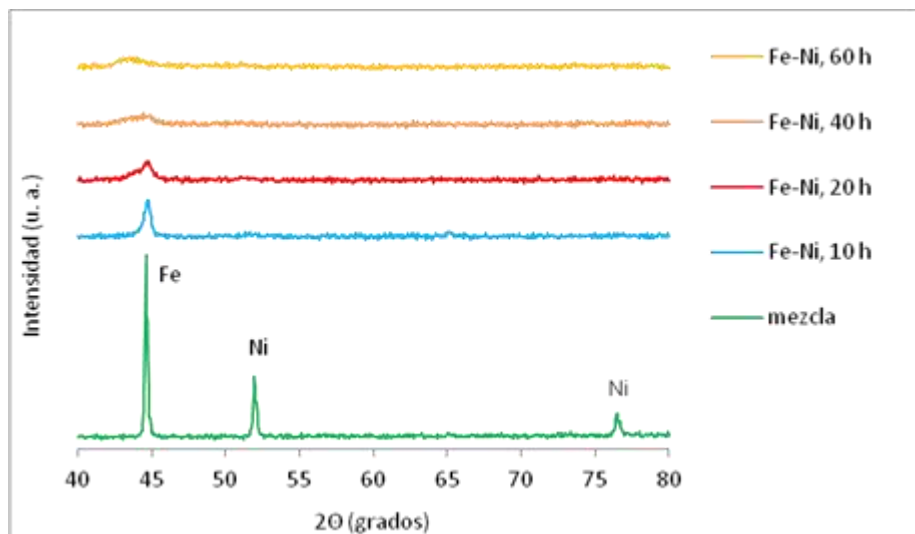


Figura 2: XRD de polvos $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ molidos a diferentes tiempos.

Análisis microestructural mediante TEM

Al analizar las micrografías de campo claro de los polvos Fe-Ni producidos con 60 horas de molienda, se puede constatar que la microestructura del polvo está compuesta por zonas amorfas (Figura 3, Imagen 1) junto con zonas nanocristalinas embebidas en una matriz amorfa (Figura 3, Imagen 3). Lo anterior se puede confirmar en las micrografías de difracción de electrones, donde aparecen zonas sin anillo correspondiente a la fase amorfa (Figura 3, Imagen 2) y zonas con anillos difusos determinando restos de fase nanocristalina (Figura 3, Imagen 4).

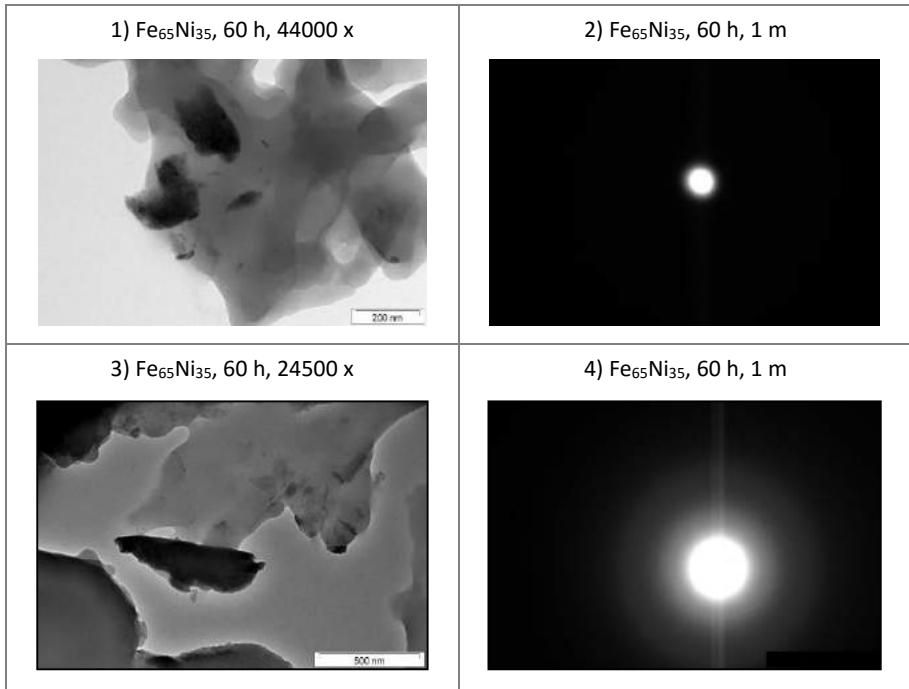


Figura 3: TEM de polvos Fe₆₅Ni₃₅ molidos durante 60 horas.

Resistividad eléctrica de los compactos

A continuación se muestran los resultados de las medidas de la resistividad eléctrica de los compactos de Fe-Ni sinterizados eléctricamente (entre 5 y 8 kA y entre 40 y 80 ciclos) a partir de los polvos en estado de recepción y de los molidos durante 60 horas (Figura 4).

En los compactos sinterizados a partir de polvo en estado de recepción, contrariamente a lo que podría esperarse, la resistencia eléctrica disminuye a

medida que aumenta la porosidad final. El aumento de la resistividad eléctrica, a pesar de la disminución de la porosidad final, se debe a que a una mayor energía suministrada al sistema hay un mayor flujo de difusión a través del material y los átomos de Fe, Ni y B pueden formar con más facilidad una solución sólida sustitucional e intersticial. El aumento de la resistividad eléctrica debido a la formación de la solución sólida presente en el compacto es factor más importante que la disminución de la resistividad eléctrica debida a la disminución de la porosidad.

En los compactos sinterizados a partir del polvo amorfizado (molido durante 60 horas) aumenta la resistividad con el aumento de la porosidad. Este comportamiento es el contrario al observado en los compactos cristalinos ya que en los compactos amorfos el desorden es inherente desde el principio y no se ve afectado por la mayor o menor difusión de impurezas, pero sí por la reducción de porosidad que mejora la sección de transferencia promedio para el flujo eléctrico.

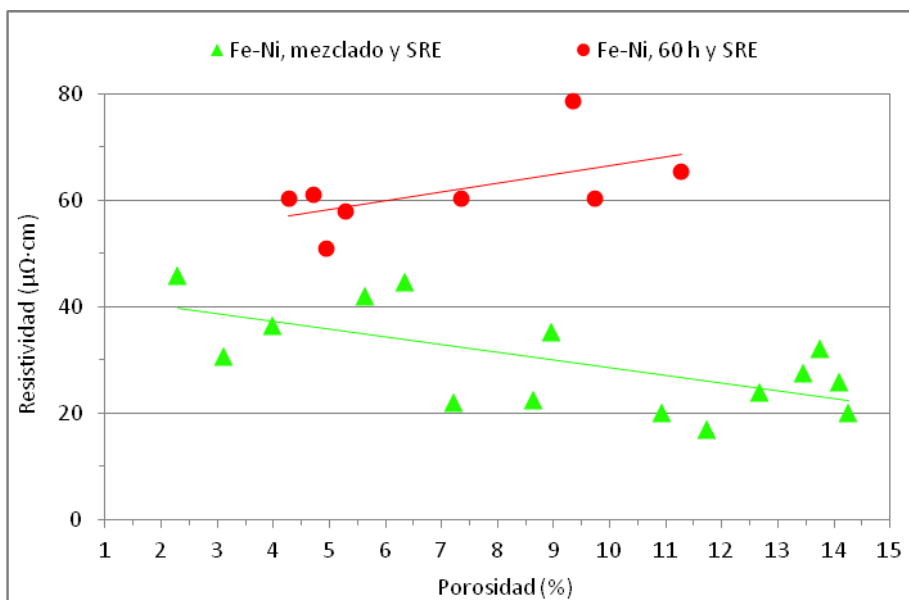


Figura 4: Resistividad eléctrica de los compactos Fe₆₅Ni₃₅ sinterizados por resistencia eléctrica.

Coercitividad magnética de los compactos

Por último, se determinaron algunas propiedades magnéticas, como la coercitividad (H_c) de los compactos Fe-Ni sin moler y Fe-Ni molidos durante 60 horas.

Se observan medidas muy favorables de la coercitividad magnética de los compactos Fe-Ni amorfos/nanocristalinos. La baja coercitividad (Figura 5) es un valor importante, por ejemplo, para diseñar las bobinas de autoinducción o choque.

Coercitividad, campo coercitivo o fuerza coercitiva, H_c , es la intensidad del campo magnético que se debe aplicar a ese material para reducir su magnetización a cero luego de que la muestra ha sido magnetizada hasta saturación. Por lo tanto la coercitividad mide la resistencia de un material a ser desmagnetizado. Los materiales magnéticamente blandos tienen la coercitividad baja.

La coercitividad de las aleaciones Fe-Ni está en la Figura 5. La barra del hierro puro tiene una coercitividad de 80 A/m. Coercitividades mejoradas tienen los compactos del Fe-Ni sin moler con un rango entre 53 y 58 A/m. Las mejores coercitividades la presentan los compactos del Fe-Ni molido durante 60 horas con intervalo entre 45 y 49 A/m. Como disminuye la intensidad de la SRE, disminuye la coercitividad magnética.

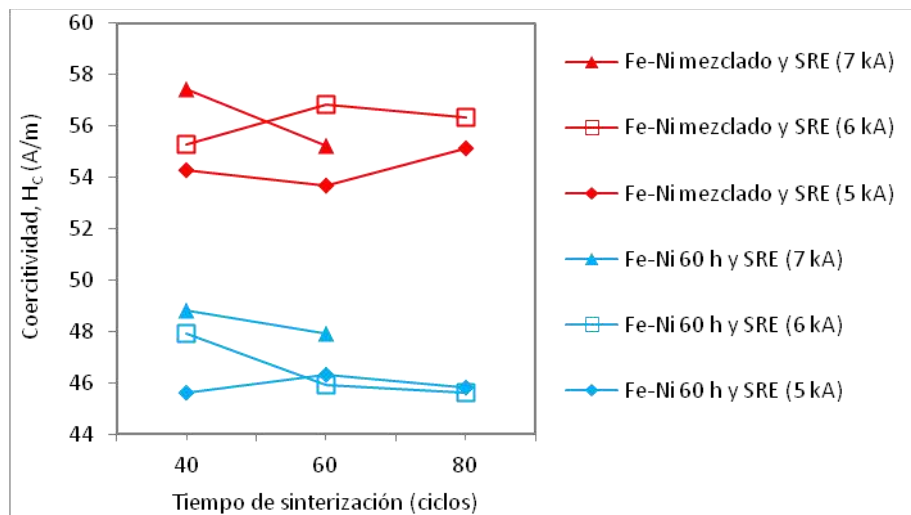


Figura 5: Coercitividad magnética de los compactos $Fe_{65}Ni_{35}$ sinterizados por resistencia eléctrica.

CONCLUSIONES

En el sistema Fe-Ni la amorfización parcial con restos de fase nanocristalina se produce después de 60 horas de molienda.

Las aleaciones de base hierro se sinterizan eléctricamente con mucha facilidad, ya que la capa de óxido que envuelve a las partículas de hierro no es tan resistiva

(eléctricamente hablando) como la del aluminio, por ejemplo. En este caso, se comprueba que la porosidad de los compactos consolidados eléctricamente disminuye con el aumento de tiempo e intensidad hasta un mínimo del 2.3%, que se consigue para las aleaciones sin moler, y del 4.3%, alcanzado para los polvos amorfizados mecánicamente.

Las propiedades eléctricas y magnéticas son en general muy favorables: baja coercitividad magnética (~ 45 A/m) y excelente resistencia eléctrica ($79 \Omega\text{m}\cdot 10^{-8}$). Las propiedades magnéticas mejoran a medida que aumenta la cantidad de fase amorfa en el material y conforme disminuye la intensidad y el tiempo de sinterización por resistencia eléctrica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la asistencia experimental a los técnicos J. Pinto, M. Madrid y M. Sánchez.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] HASEGAWA R. (2004). Applications of amorphous magnetic alloys. *Materials Science and Engineering A* 375-377, 90-97
- [2] MENDIK M., FRAIT Z. y WACHTER P. (1992). A comparative study of FMR and Brillouin light scattering on FeNiB alloys. *Solid State Communications* 84, (10). 951-955
- [3] GONSER U., BAUER H.J. y WAGNER H.G. (1987). Amorphous and microcrystalline structures obtained from fast quenching of FeNiB melts. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 70, 419-420
- [4] FRAITOVA D. y FRAIT Z. (1991). Characterization of amorphous and nanocrystalline ferromagnets by ferromagnetic resonance and antiresonance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 101, 29-31
- [5] GROSSINGER R., HAUSBERGER S., KIRCHMAYER H., SASSIK H., SCHOTZKO C., VEIDER A. y WIESINGER G. (1984). Magnetic and magnetoelastic properties of selected FeNiB amorphous alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 41, 101-104
- [6] PILIPCZUK E. y KOPCEWICZ M. (1991). Magnetic and structural order in in amorphous FeNiB alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 102, 47-50
- [7] LIEBS M. y FAHNLE M. (1996). Are amorphous FeNiB system non-collinear magnets?. *Journal of Physics: Condens. Matter* 8, 3207-3213
- [8] DERIGLAZOV V., ECKERLEBE H., DE JONG M., KAMPMANN R., MALTSEV E., OKOROKOV A., RUNOV V., TOPERVERG B. y WAGNER R. (1997). Precise

measurements of spin-wave parameters in ferromagnets by polarized neutrons. *Physica B* 234-236, 752-753

[9] GERLING R., SCHIMANSKY F.P. y WAGNER R. (1987). Restoration of the ductility of thermally embrittled amorphous alloys under neutron-irradiation. *Acta Metall.* 35, (5). 1001-1006

[10] CHANG C., SHEN B. y INOUE A. (2006). FeNi-based bulk glassy alloys with superhigh mechanical strength and excellent soft-magnetic properties. *Applied Physics Letters* 89, 1-3

C10

BUSINESS INTELLIGENCE EN LA GESTIÓN DE STOCKS PARA ALMACENAMIENTO ÓPTIMO DE MEDICAMENTOS

Luque, A. (aluque2@us.es); Aguayo, F. (faguayo@us.es); Lama, J. R. (jrlama@us.es); Peralta, E. (mperalta1@us.es); Córdoba, A. (acordoba1@us.es); de las Heras, A. (adelasheras@us.es).

TEP022: Diseño Industrial e Ingeniería del Proyecto y la Innovación

RESUMEN

En este trabajo se muestra la viabilidad de utilizar técnicas de análisis de series temporales para el problema de estimación de la demanda. Los trabajos realizados incluyen aspectos iniciales de preparación de datos, elección de las herramientas de procesado y análisis mediante técnicas de series temporales. Quedan pendientes de desarrollo futuro la aplicación de técnicas de minería de datos y su comparación con los resultados de esta primera fase.

Palabras clave: *business intelligence, gestión de stocks, optimización*

ABSTRACT

In this paper the feasibility of using techniques of time series analysis to the problem of estimating demand is shown. Works carried out include aspects of initial data preparation, choice of processing tools and analysis using time-series techniques. Application of data mining techniques and comparison with the results of this first phase are possible future works.

Keywords: *business intelligence, stocks management, optimization*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El objeto del presente documento es la presentación de los avances realizados durante el primer año de desarrollo en el proyecto demostrador “Business Intelligence para la Gestión de Stocks (BIGSTOCKS)” para su valoración por parte de la Comisión Evaluadora de los Proyectos Cátedra Telefónica “Inteligencia en la Red” de la Universidad de Sevilla.

En la literatura pueden encontrarse referencias sobre trabajos similares que han servido de inspiración y punto de partida de nuestro análisis (Olsen, C., 2012; Torreblanca, Tejera, García, del Prado Llergo, Cantarero & Camacho, 2012; Govindarajan, Perelló-Juncá, Parès-Marimòn, Serrais-Benavente, Ferrandez-Martí, Sala-Robinat, ... & Gonzalez-Estrada, 2013)

Los trabajos realizados durante este primer año de desarrollo abarcan: aspectos iniciales de preparación de datos; elección de las herramientas de procesado; y análisis mediante técnicas de series temporales. Para la segunda etapa del proyecto

quedan pendientes de desarrollo futuro: la aplicación de técnicas de minería de datos; y su comparación con los resultados de esta primera fase.

METODOLOGÍA

Los datos analizados provienen del Servicio de Farmacia del Hospital Universitario Reina Sofía de Córdoba y cubren el período comprendido entre el lunes 2 de enero de 2012 y el domingo 11 de agosto de 2013, es decir, un total de 88 semanas.

La información se recibe como una base de datos (FarmaTools v.2.4) en formato Access y contiene 260 tablas con más de un millar de campos. Para el presente estudio se transforma y simplifica dicha información generando un archivo en formato de hoja de cálculo Excel conteniendo el consumo semanal para 10 fármacos objetos de estudio.

La estructura del archivo Excel generado es la siguiente:

- La primera fila contiene las cabeceras de cada columna.
- La columna 1 contiene un indicador de la semana (un valor de 1 a 88).
- Las columnas 2 a 11 contienen los consumos semanales de cada uno de los 10 fármacos.

Para poder operar con cada una de las técnicas de predicción, se dividirán los datos de cada serie en tres zonas (Guyon, 1997):

- Datos de entrenamiento. Ocupan el 70% del total de los datos disponibles (las 60 primeras semanas). Un modelo de una serie temporal suele depender de uno o varios parámetros que son estimados usando estos datos.
- Datos de validación. Ocupan el 15% del total de los datos disponibles (las 13 semanas siguientes). En ocasiones, en vez de usar un único modelo de cada serie, se obtendrán varios modelos de una misma familia. La elección del elemento concreto de la familia se realizará en base a estos datos de validación.
- Datos de prueba. Ocupan el 15% del total de los datos disponibles (las últimas 13 semanas). Se utilizan para comprobar la efectividad de la técnica de predicción elegida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Método del hospital

La primera de las técnicas que vamos a considerar es la que viene siendo habitualmente utilizada por el propio hospital. Ésta consiste en hacer la predicción de una semana como la media de los consumos del año anterior (de las 52 últimas semanas).

Predicción por persistencia

Quizás la forma más simple de realizar la predicción de valores de una serie temporal sea tomar el valor anterior, una técnica ampliamente usada en muchos campos y, especialmente, en el de la predicción meteorológica (Wilks, 2011). Este método, denominado de persistencia, se suele tomar de base para comprobar la mejora de otros métodos de predicción más elaborados.

Predicción por media móvil óptima

Tanto el método de la persistencia como el método del hospital, se pueden considerar casos particulares de un método más general: el de la media móvil (Thomopoulos, 2016). Según este método la predicción se calcula como la media de los M valores anteriores.

Predicción por alisado exponencial

Los métodos de media móvil, como los 3 analizados anteriormente, consideran para la predicción los M valores precedentes, “olvidando” el $M + 1$ y anteriores. Una forma menos brusca de “olvido” consiste en darle más peso en la predicción a los valores más recientes y menos a los más antiguos. Una forma de conseguir este efecto es mediante el denominado método del alisado exponencial (Montgomery, Jennings & Kulahci, 2015; Gardner, 2006) que se puede expresar de la siguiente forma

$$\hat{x}_n = \alpha \cdot x_{n-1} + (1 - \alpha)\hat{x}_{n-1}$$

siendo $0 \leq \alpha \leq 1$. La predicción para un instante se toma en función del valor en el instante anterior y de la predicción para dicho instante anterior. Esta última predicción será por analogía

$$\hat{x}_{n-1} = \alpha \cdot x_{n-2} + (1 - \alpha)\hat{x}_{n-2}$$

por lo que, sustituyendo, tenemos

$$\hat{x}_n = \alpha \cdot x_{n-1} + (1 - \alpha)[\alpha \cdot x_{n-2} + (1 - \alpha)\hat{x}_{n-2}]$$

$$\hat{x}_n = \alpha \cdot x_{n-1} + \alpha(1 - \alpha)x_{n-2} + (1 - \alpha)^2\hat{x}_{n-2}$$

De nuevo podemos escribir

$$\hat{x}_{n-2} = \alpha \cdot x_{n-3} + (1 - \alpha)\hat{x}_{n-3}$$

y sustituyendo obtener

$$\hat{x}_n = \alpha \cdot x_{n-1} + \alpha(1 - \alpha)x_{n-2} + (1 - \alpha)^2[\alpha \cdot x_{n-3} + (1 - \alpha)\hat{x}_{n-3}]$$

$$\hat{x}_n = \alpha \cdot x_{n-1} + \alpha(1 - \alpha)x_{n-2} + \alpha(1 - \alpha)^2x_{n-3} + (1 - \alpha)^3\hat{x}_{n-3}$$

$$\hat{x}_n = \alpha \cdot [x_{n-1} + (1 - \alpha)x_{n-2} + (1 - \alpha)^2x_{n-3}] + (1 - \alpha)^3\hat{x}_{n-3}$$

Con carácter general (considerando $\hat{x}_1 = x_1$)

$$\hat{x}_n = \alpha \cdot [x_{n-1} + (1 - \alpha)x_{n-2} + (1 - \alpha)^2x_{n-3} + \dots + (1 - \alpha)^{n-2}x_2] + (1 - \alpha)^{n-1}x_1$$

o, lo que es lo mismo,

$$\hat{x}_n = (1 - \alpha)^{n-1}x_1 + \alpha \sum_{k=1}^{n-1} (1 - \alpha)^{k-1}x_{n-k}$$

Predicción por modelo ARIMA

Una secuencia de valores tomados en intervalos temporales, como el consumo de fármacos que nos ocupa, se denomina una serie temporal. Un método para la predicción de valores de una serie temporal es suponer que dicha serie se comporta de acuerdo con un determinado modelo estocástico. En este apartado exploramos un tipo de modelo ampliamente utilizado (Box, Jenkins, Reinsel & Ljung, 2015): el modelo AutoRegresivo Integrado de Media Móvil (*ARIMA: AutoRegressive Integrated Moving Average*).

Comparación por fármaco

En los apartados anteriores se han descrito diversas técnicas de predicción del consumo y se han obtenido las métricas que producen cada una de ellas. Sin embargo la visión que se ha ofrecido hasta ahora no deja de ser parcial y

fragmentaria. Conviene analizar esa misma información desde otros puntos de vista que permitan la comparación de las técnicas propuestas.

En primer lugar es pertinente realizar una comparación de técnicas, para determinar cuál de ellas se comporta mejor para cada fármaco. En este sentido, un indicador de la calidad de la predicción es el error que se comete. Y como lo que importa es la magnitud del error y no su signo, nos fijaremos en el error absoluto (*AE: Absolute Error*) de cada predicción definido como

$$AE_k \equiv |\varepsilon_k| = |\hat{x}_k - x_k|$$

A efectos de que posteriormente resulte más fácil la comparación con otros fármacos, se definirá el error absoluto normalizado (*NAE: Normalized Absolute Error*) de cada predicción como

$$NAE_k \equiv \frac{AE_k}{\bar{x}} = \frac{|\hat{x}_k - x_k|}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i}$$

Con estas definiciones es claro que tendremos tantos valores de NAE_k como predicciones se realicen. La siguiente figura representa en un gráfico de cajas la distribución de estos valores para el consumo de fármacos acumulado y para cada método de predicción. La caja azul comprende los valores entre el percentil 25 y el 75; línea roja representa la mediana; las líneas negras señalan los valores máximo y mínimo (no considerados anómalos); y las cruces rojas trazan los valores considerados anómalos (aquellos que superan en un 50% el rango intercuartil).

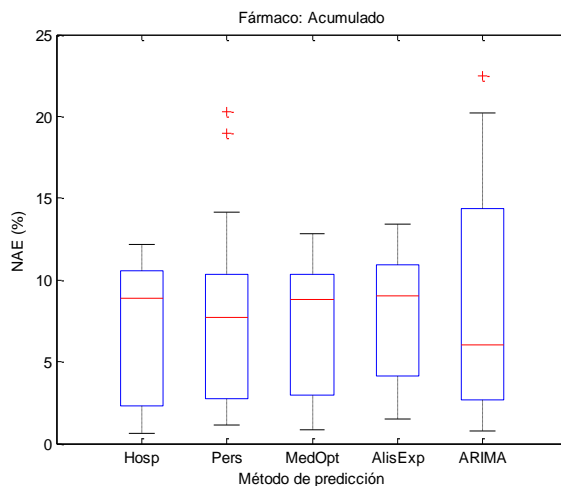


Figura 1: NAE para cada método de predicción

En esta gráfica observamos que, para el consumo acumulado, el método ARIMA es el que presenta una mediana del error más baja, aunque es la que tiene una mayor dispersión de valores del error. Esta dispersión puede provocar rupturas del stock más acusadas y la consiguiente necesidad de incrementar globalmente el stock para evitar estas rupturas. Es pues conveniente disponer de métricas más directas y simples para la comparación de técnicas.

Comparación global

Como queda claramente de manifiesto en los gráficos anteriores, cada fármaco ofrece unos resultados distintos en cuanto a la mejor técnica de predicción. Esto no debe sorprender, ya que el consumo de cada uno de ellos toma la forma de una serie temporal con muy diversos comportamientos. Es lógico que cada técnica se adapte mejor (ofrezca mejores predicciones) a ciertas evoluciones de la serie.

No obstante, a menos que se conozca a priori la forma de evolución de cada fármaco (cosa que no ocurre en este caso), deberíamos seleccionar una técnica de predicción que tuviera un buen comportamiento para el conjunto de los fármacos. Es decir, una técnica que presente un buen compromiso para cualquiera que sea la forma de evolución de los consumos.

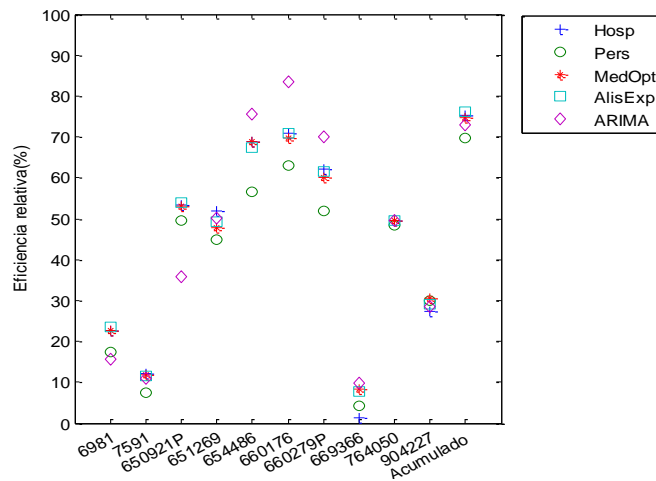


Figura 2: Eficiencia relativa

En el gráfico anterior podemos distinguir los mejores métodos para cada fármaco (con el criterio de la eficiencia) pero es difícil hacer una comparación global de métodos de predicción.

CONCLUSIONES

En el trabajo desarrollado a lo largo de este primer año se han acometido las siguientes tareas:

- Se ha realizado una depuración y preparación de los datos suministrados para disponer la información del consumo de fármacos en forma de series temporales.
- Se han segmentado los datos en tres zonas de trabajo: entrenamiento, validación y prueba.
- Se han definido y formalizado diferentes métricas que permiten obtener indicadores cuantitativos del éxito de la predicción.
- Se ha propuesto una política simple de aprovisionamiento que permite medir las técnicas de predicción en función del volumen de stock al que conducen.
- Se han sistematizado y analizado las principales técnicas clásicas de predicción en series temporales:
 - El método utilizado por el hospital.
 - La persistencia.
 - La media móvil óptima.
 - El alisado exponencial.
 - Los modelos ARIMA.
- Se han diseñado indicadores y gráficas que permiten la comparación de técnicas:
 - Individualmente para cada fármaco.
 - De manera global para todos los fármacos.

Quedan abiertas diversas líneas de continuación de este trabajo que se pretenden abordar en el próximo futuro:

- Incorporación de nuevas técnicas de predicción del ámbito de la minería de datos.
- Análisis de sensibilidad de los parámetros de los modelos, midiendo su influencia en la calidad de la predicción.
- Análisis de la influencia los datos de consumo en un instante, sobre el consumo en otros instantes (autocorrelación).
- Análisis de la influencia de los consumos de un fármaco sobre los consumos de otro fármaco (covarianza).

- Elección y determinación de un modelo único de predicción para el conjunto de los fármacos que sustituya al actual método utilizado en el hospital.

BIBLIOGRAFÍA

Vázquez Minguela, J. (2009). Cátedras Universidad-Empresa: una apuesta por la formación en la Universidad del siglo XXI. *Capital Humano*, (to), 54-58.

Box, G. E., Jenkins, G. M., Reinsel, G. C., & Ljung, G. M. (2015). *Time series analysis: forecasting and control*. John Wiley & Sons.

Dima, I. C., & Man, M. (2015). *Modelling and Simulation in Management: Econometric Models Used in the Management of Organizations*. Springer.

Gardner, E. S. (2006). Exponential smoothing: The state of the art—Part II. *International journal of forecasting*, 22(4), 637-666.

Govindarajan, R., Perelló-Juncá, A., Parès-Marimòn, R. M., Serrais-Benavente, J., Ferrandez-Martí, D., Sala-Robinat, R., ... & Gonzalez-Estrada, J. (2013). La gestión por procesos en la Farmacia Hospitalaria para la mejora de la seguridad del paciente. *Revista de Calidad Asistencial*, 28(3), 145-154.

Guyon, I. (1997). A scaling law for the validation-set training-set size ratio. *AT&T Bell Laboratories*, 1-11.

Hyndman, R. J., & Koehler, A. B. (2006). Another look at measures of forecast accuracy. *International journal of forecasting*, 22(4), 679-688.

Montgomery, D. C., Jennings, C. L., & Kulahci, M. (2015). Exponential Smoothing Methods. In *Introduction to time series analysis and forecasting* (pp. 233-326). John Wiley & Sons.

Olsen, C., (2012). Hospital Pharmacy Management. *Managing Access to Medicines and Health Technologies*, MDS-3, chap. 45.

Thomopoulos, N. T. (2015). *Demand forecasting for inventory control*. Springer International Publishing.

Thomopoulos, N. T. (2016). Forecasting. In *Elements of Manufacturing, Distribution and Logistics* (pp. 1-27). Springer International Publishing.

Torreblanca, J. M. M., Tejera, B. I., García, M. I. F., del Prado Llergo, J. R., Cantarero, T. Á., & Camacho, E. F. (2012). Análisis y minimización del riesgo de rotura de stock aplicado a la gestión en farmacia hospitalaria. *Farmacia Hospitalaria*, 36(3), 130-134.

Wilks, D. S. (2011). *Statistical methods in the atmospheric sciences* (Vol. 100). Academic press.

C11

EL MODELADO TRIDIMENSIONAL Y LA CREACIÓN DE IMÁGENES DE SÍNTESIS DIGITAL

Mateo, F¹. (fmateoc@us.es); Aguilar, M³. (maraguilar@us.es); López, M². (mlopezlineros@us.es); Bastante, M.A². (mbastante@us.es); Monge, M.A². (amonge@us.es); Llorente, J². (jlllorente@us.es); Cascajosa, A². (acascajosa@us.es); Fernández de la Puente, A⁴. (puente@us.es); Gámez, J². (jgamez@us.es)

¹HUM552: ARTANA (Plástica y Arte Anatómico).

²TEP924: Expresión Gráfica del Producto y de las Instalaciones.

³PAIDI HUM-711. COMPOSITE: Composición y teoría de la Arquitectura.

⁴TIC152: Diseño, Construcciones y Proyectos de Ingeniería

RESUMEN

En el Máster Universitario en Diseño y Desarrollo de Productos e Instalaciones Industriales presentamos una serie de propuestas para desarrollar como proyectos de investigación en la Asignatura Diseño y Fabricación Asistidas por Ordenador (Bloque de Intensificación I) y en el Trabajo Fin de Máster, técnicas de visualización con modelos de iluminación global combinado con técnicas de investigación en aplicaciones informáticas orientadas al diseño.

Estos trabajos han dado lugar a innovar desde el punto de vista docente incorporando nuevas técnicas y métodos en asignaturas como por ejemplo, Representación Fotorrealista y Animación de Productos por Ordenador.

En esta comunicación presentaremos una serie de técnicas que llevamos desarrollando desde el modelado tridimensional del producto hasta la obtención de imágenes de síntesis digital, permitiéndonos obtener una imagen de síntesis digital no sólo del producto original, sino poder cambiar distintas formas y apariencias del mismo así como su integración en distintos entornos de uso o de operación, incluso antes de su posible fabricación.

Palabras clave: *modelado tridimensional, fotografía digital, imagen de síntesis, fotorrealismo.*

ABSTRACT

In the context of the official Master's Degree in Design and Product Development and Industrial Installations, we present a number of project proposals to be developed as research projects in the subject Design and Manufacturing Computer-Aided (Enrichment Program I). Regarding the final project of the Master, different visualization techniques with global illumination models combined with research techniques in computer applications design with strong design orientation have been studied.

These results have led us to innovate from an educational point of view by incorporating new techniques and methods in subjects such as Photorealistic Representation and Computer Animation.

In this paper a series of techniques are presented, which have been developed from the three-dimensional modelling of the product to the synthetic images, allowing us to get a picture of synthetic images not only from the original product, but also being able to change different shapes and appearances, as well as the integration in different environments of use or operation, even before being manufactured.

Keywords: *three-dimensional modelling, digital photograph, synthetic image, photorealism.*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En este artículo se recoge toda una experiencia docente del profesorado participante relacionada con el empleo de la Fotografía de Producto (*Toma Fotográfica Directa sobre Producto*) y su similitud con los Renders, es decir, con la *Imagen de Síntesis Digital*. Experiencia que queremos manifestar como fruto de nuestra investigación en el campo de la imagen de síntesis digital y junto con nuestras propuestas de mejoras docentes como Proyecto de Investigación en Innovación Docente con un Entorno Físico de Aprendizaje consistente en un miniestudio de Fotografía de Producto formado por un Studio Cubilete Professional, y un Entorno Digital de Aprendizaje consistente en software adecuado y ajustado a las necesidades del alumnado para el aprendizaje de las asignaturas implicadas en este trabajo de investigación e innovación educativa, manteniendo en todo momento, la interdisciplinariedad de las asignaturas involucradas en el mismo área de conocimiento. Estos dos Entornos de Aprendizaje se complementan simultáneamente para alcanzar los objetivos previstos, combinando la práctica profesional (*Fotografía Directa de Producto*) con la docente (*Metodología Docente para Imagen de Síntesis Digital*).

Este trabajo recoge una trayectoria de carácter vertical para un conjunto de asignaturas (figura 1) de primer curso segundo cuatrimestre (Ingeniería Gráfica del Producto + Expresión Artística II), de segundo curso segundo cuatrimestre (Diseño Asistido por Ordenador) y de tercer curso segundo cuatrimestre (Representación Fotorrealista y Animación de Productos por Ordenador), asignaturas de la titulación de Grado en Ingeniería en Diseño Industrial y Desarrollo del Producto y de la doble titulación de Grado en Ingeniería en Diseño Industrial y Desarrollo del Producto e Ingeniería Mecánica.

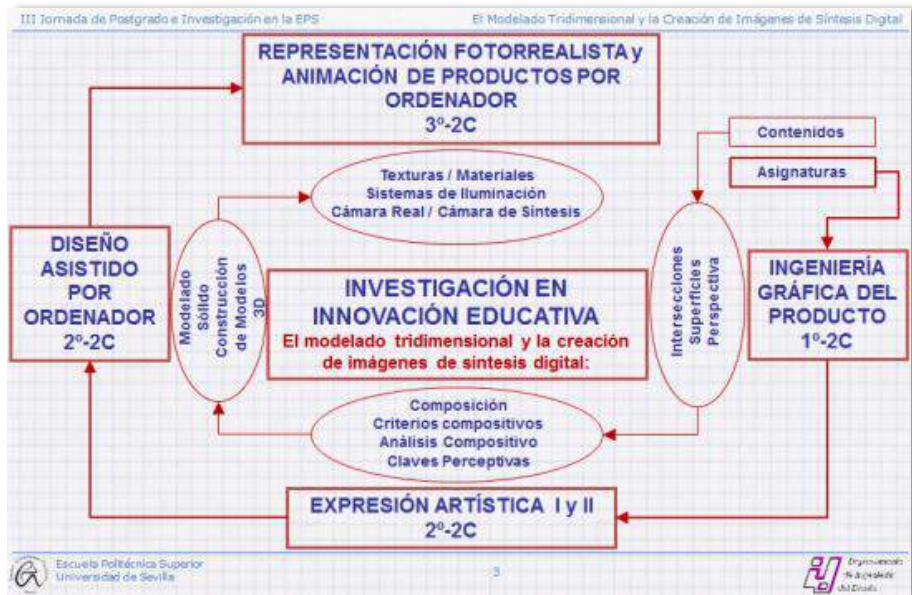


Figura 6: Asignaturas implicadas

Los contenidos de las asignaturas incluyen, en las de primer curso, la representación gráfica de productos con su estudio de superficies e intersecciones entre superficies así como perspectivas y la composición y análisis compositivo de imágenes en distintos formatos; en la asignatura de segundo, el modelado sólido tridimensional y técnicas de modelado sólido 3D mediante herramientas gráficas asistidas por ordenador y en la asignatura de tercero, técnicas de representación fotorrealista para la obtención de imágenes mediante síntesis digital con herramientas asistidas por ordenador y técnicas de edición digital, obteniendo como resultado final imágenes de síntesis digital con edición y retoque digital.

Nos proponemos como objetivo fundamental el recoger todo lo que hemos avanzado y producido hasta la fecha en nuestro camino de investigación sobre innovación docente, concretamente a través de la puesta en práctica de una actividad de carácter innovador, en grupo, relacionando la fotografía real con la *fotografía de síntesis digital* desarrollada como propuesta de diseño de actividad de un entorno de aprendizaje combinando uno físico y otro digital, fomentando el uso

de recursos profesionales de fotografía directa de producto y empleo de tecnologías de la información y comunicación, ambos recursos como herramientas e instrumentos para el apoyo a la docencia y a la calidad formativa de nuestros estudiantes y propuestas de mejoras docentes interrelacionadas entre las asignaturas implicadas. Con esta propuesta de trabajo, nos centramos en los siguientes objetivos:

1.- Elaborar propuestas de innovación metodológica relacionadas con la puesta en marcha de actividades formativas mediante la creación de entornos de aprendizaje:

- **Entorno de Aprendizaje Físico para Fotografía de Producto** (figura 2): compuesto por un cubilete para situar a modo de estudio fotográfico los productos seleccionados. Se dispone de fondos (Chroma Key) según los contrastes que se quieran realizar de los objetos. Se dispone de sistemas de iluminación para modelar con la luz y resaltar lo mejor de los objetos, tanto en forma, apariencia y expresividad. Se acompaña de una cámara réflex CANON EOS450D y trípode.

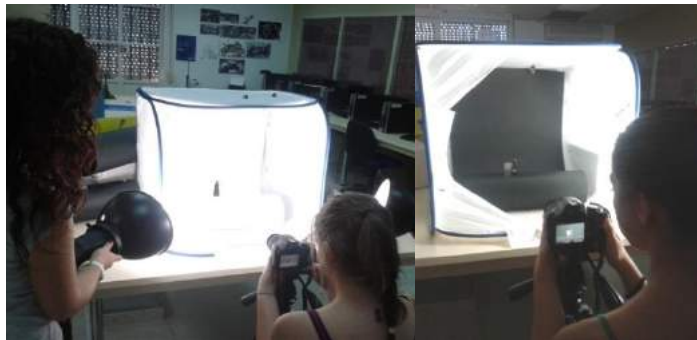


Figura 2: Entorno de aprendizaje Físico

- **Entorno de Aprendizaje Digital CAD-3D:** (figura 3) Principalmente compuesto por el espacio 3D proporcionado por los sistemas de CAD así como las herramientas de modelado y representación fotorrealista que proporcionan estas aplicaciones (concretamente utilizamos Rhinoceros® y su Plug-in Vray). Este será el entorno en el que los estudiantes desarrollen las actividades de aprendizaje correspondiente a recrear el escenario virtual, que consistirá en el desarrollo de modelos tridimensionales (Modelado 3D) a partir de información fotográfica de los objetos que seleccionan, tomando como base las ortofotografías tomadas en el cubilete.

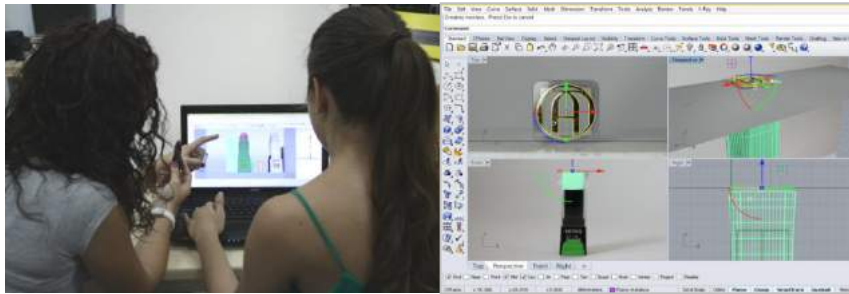


Figura 3: Entorno de aprendizaje Digital CAD-3D

- **Entorno de Aprendizaje del Estudiante:**

En este entorno es en el que los estudiantes se responsabilizan por su propio aprendizaje, se hacen cargo de forma personal. Se definen sus objetivos y sus problemas para llevar con logros y éxito su aprendizaje, se motivan y se comprometen de una forma motivadora con la satisfacción de realizar actividades de carácter no solo innovador sino adaptadas a la profesión futura, aprenden de forma colaborativa y estratégica transformando el conocimiento adquirido con el fin de resolver los problemas de forma creativa y siendo capaces de hacer conexiones entre las diferentes asignaturas desarrollando las competencias específicas de la asignatura objeto base de este trabajo de investigación docente.

2.- Cambiar la apariencia real de un producto de diseño existente a una apariencia virtual del mismo producto modelado. Empleo de cámara digital réflex (Imagen Fotográfica Directa) y cámara de síntesis digital (Imagen de Síntesis Digital-Render) respectivamente.

3.- Obtener Imágenes de Síntesis Digital (RENDER'S) con variaciones sobre el diseño del producto real: Fotografía del Producto rediseñado antes de su fabricación con técnicas de Representación Fotorrealista.

4.- Integrar el producto modelado real/rediseñado en un entorno de uso/operación

METODOLOGÍA

El proyecto tiene como línea fundamental de investigación el desarrollo y aplicación de la enseñanza mediante proyectos/prácticas de aprendizaje tutorado (figura 4), basado en proyectos académicamente dirigidos, promoviendo de esta forma el aprendizaje autónomo de los alumnos, bajo la tutela del profesor en el escenario académico. Enseñanza referida fundamentalmente al aprendizaje de cómo hacer las cosas y que el alumnado tome conciencia de la responsabilidad sobre su propio aprendizaje. Para ello contamos con el profesor como facilitador del aprendizaje y el alumno como gestor autónomo.



Figura 4: Método de Aprendizaje Propuesto

Y para la consecución de los objetivos marcados en nuestra investigación docente, proponemos los siguientes apartados:

- Seleccionar varias tomas fotográficas directas desde distintos puntos de vista del producto.

- Fotografía y/o escáner de las etiquetas identificativas del producto: código de barras, marca, etiqueta de composición, etc. (figura 5)



Figura 5: Toma Fotográfica Directa. Fotografía de Producto

- Modelado Geométrico con software a elegir por el grupo (figura 6). Describir el proceso de modelado del Producto seleccionado.

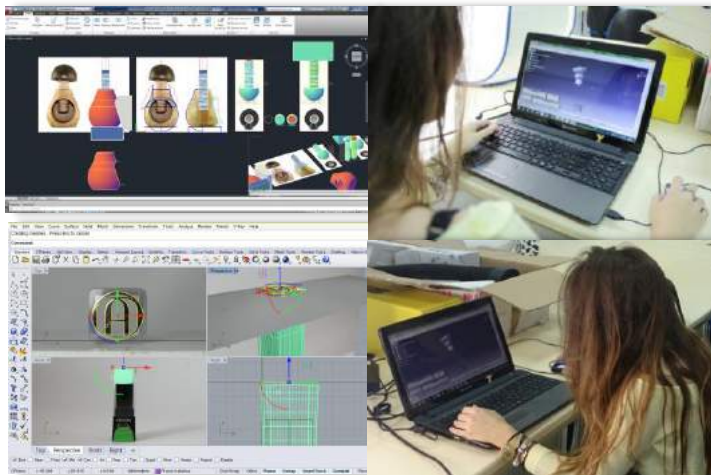


Figura 6: Modelado Tridimensional del Producto

- Exportar el modelo sólido para insertar en Rhinoceros®. Usar distintos formatos seleccionando el más adecuado para su tratamiento gráfico posterior. En Rhinoceros® se pueden importar modelos de gráficos (archivos CATIA CGR, STL o VRML) desde archivos ACIS, CATIA CGR, IGES, SolidWorks, AutoCAD, STEP, STL, IGS,... entre otros.
- Obtención de Imagen de Síntesis Digital (figura 7): Análisis y Comparativa – Resultados – Conclusiones de la combinación de las imágenes digitales de toma directa frente a las de síntesis digital (render's), denominando los render's obtenidos según el punto de vista seleccionado.

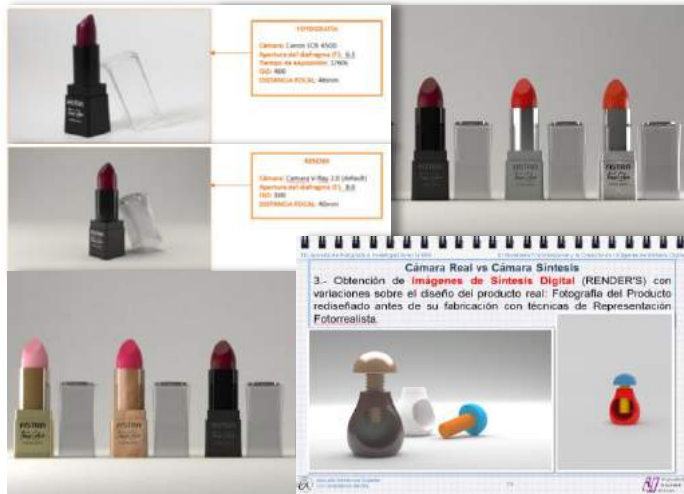


Figura 7: Análisis y Comparativa de Imágenes. Cambiar la Apariencia

- Integración del Producto / Composición en un entorno ambiental uso-operación (figura 8):
 - i. Aplicación a comunicación, presentación, promoción, exposición y formación del producto.
 - ii. Integración en Cartel publicitario / Valla publicitaria / Catálogo del producto...



Figura 8: Integración del Producto

Como resumen de esta metodología podemos concretar en los siguientes pasos para la obtención de una imagen de síntesis digital:

1. Diseño Conceptual. Planificación del Proyecto
2. Modelado

3. Texturizado
4. Set-Up / Composición
5. Render
6. Post-Producción

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de este trabajo de investigación en innovación docente quedan reflejados en las propias imágenes que se obtienen siguiendo la metodología descrita. Por consiguiente, y desde el punto de vista de las competencias profesionales los estudiantes son capaces de:

- Generar imágenes de síntesis digital (render's) junto con efectos visuales de productos y de sus entornos de la actividad donde se implante o use.
- Tratar imágenes mediante la posproducción digital para la comunicación, exposición y formación de uso y mantenimiento del producto.
- Emplear técnicas de realidad virtual en el diseño y desarrollo de productos industriales.
- Establecer compatibilidad de materiales y acabados en diseño y desarrollo de productos desde la apariencia visual de los mismos.

Mediante la exposición realizada en la *III Jornada de Postgrado e Investigación* de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Sevilla y ahora en esta publicación, pretendemos dar a conocer la investigación realizada por el grupo de profesores en cuanto a la mejora de calidad docente y formación de los alumnos de Grado en Diseño Industrial y Desarrollo del Producto recogida en la asignatura Representación Fotorrealista y Animación de Productos por Ordenador manifestando al exterior el carácter innovador de las actividades planteadas donde los estudiantes ponen en práctica los conocimientos aprendidos en las asignaturas indicadas de forma ascendente y dentro del contexto profesional de su titulación contribuyendo a la calidad de la enseñanza de las titulaciones implicadas de Grado y Doble Grado impartidas en la Escuela Politécnica Superior de nuestra Universidad.

CONCLUSIONES

La elaboración de fotografías directas de producto permite una descripción óptima para su desarrollo posterior al modelado tridimensional así como la definición de mapas para conseguir texturas, etiquetas, pegatinas, logos, etc. Todo esto permite realizar comprobaciones y corregir en las fotos tomadas la nitidez/desenfoque, profundidad de campo, velocidad de exposición, apertura, sensibilidad de película (ISO), balance de blancos, etc.

Relacionar los aspectos técnicos fotográficos de la cámara real y cámara de síntesis mediante el triángulo de exposición, controlando la distancia de enfoque, el tiempo de apertura y el control del diafragma; que junto con la materialización artística, conseguimos el control técnico y el control artístico en las composiciones realizadas.

La colección de fotografías obtenidas permite una generación tridimensional del producto con software de modelado 3D, creando de esta forma una maqueta virtual que permite realizar el producto existente o bien simular modificaciones variando su diseño en forma y apariencia con la aplicación de distintos materiales mediante mapas y texturas empleando técnicas fotorrealistas de edición digital.

La Imagen de Síntesis Digital permite la representación de Diseños en aplicaciones para la comunicación, presentación, promoción, exposición y formación del producto permitiendo “fotografiar” el Producto Industrial Diseñado antes de su fabricación por lo que la inmediatez, economía, versatilidad y manipulabilidad del producto se hacen realidad en este trabajo de investigación docente.

La combinación de proyectos académicos con Fotografía Profesional de Producto, nos permite relacionar la similitud existente entre la Toma Fotográfica Digital Directa y la Fotografía de Síntesis Digital de Productos en Diseño Industrial.

Mejora en la calidad docente, motivación, agrado y satisfacción de los estudiantes en la realización de los proyectos asignados.

Con esta metodología e investigación docente, junto con los recursos implementados en la realización de este tipo de proyectos, alcanzamos y consolidamos no solo los conocimientos de los contenidos de determinadas asignaturas, sino también los objetivos y competencias marcadas desde el ámbito profesional de la titulación.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la participación de los estudiantes que han permitido mostrar con sus imágenes los resultados obtenidos y su implicación en la investigación sobre nuevas metodologías de innovación docente, especialmente a Sergio Tejada, Pablo Raigón, Juan Luis Ventura, Marina Bustamante López, Marta Díaz Cano, Cristina Expósito Algarrada, Cruz María Pina y Victoria Venegas. Nuestro más sincero agradecimiento.

BIBLIOGRAFÍA

- BIRN, J. (2007). *Técnicas de iluminación y render*. Madrid (España): ANAYA MULTIMEDIA.
- ONSTOTT, S. (2005). *Mejora de diseños CAD con Photoshop*. Madrid (España): ANAYA MULTIMEDIA.
- JAVIER PEÑA, A. (2010). *Selección de materiales en el proceso de diseño*. Ediciones CPG

- TAYLOR-HAW, C. (2009). *La iluminación en el estudio fotográfico*. Barcelona (España). Ediciones Omega.
- MATEO CARBALLO, F. et al. *Representación Fotorrealista. La Imagen de Síntesis como Toma Fotográfica*. Actas XVI Congreso Universitario de Innovación Educativa en las Enseñanzas Técnicas. Escuela Superior de Ingeniería. Universidad de Cádiz. Cádiz 23 a 26 de septiembre de 2008
- MATEO CARBALLO, F et al. *Diseño de actividades docentes de carácter práctico y metodologías activas para fomentar la interdisciplinariedad en la asignatura representación fotorrealista y animación*. Actas XVIII Congreso Universitario de Innovación Educativa en las Enseñanzas Técnicas. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Universidad de Cantabria. Santander, 6 a 9 de julio de 2010.

P1

DISEÑO, PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LAMINADOS DE TIPO CERMET/WC-CO Y WC-CO/WC-CO PARA APLICACIONES DE HERRAMIENTAS

Rodríguez, E.²; González, L.M.²; Ordóñez, D.²; Gotor, F.J.¹; Bermejo, R.³; Torres, Y.²(ytorres@us.es)

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. CSIC-US.

²TEP123: Metalurgia e Ingeniería de los Materiales. U. de Sevilla.

³Montanuniversität Leoben, Institut für Struktur und Funktionskeramik – Leoben, Austria

RESUMEN

Las herramientas para mecanizado de alta velocidad están sometidas a condiciones de servicio extremas y variables, requiriéndose el desarrollo de materiales con composiciones y microestructuras que varíen localmente (función gradiente) según la aplicación. En este trabajo, se presenta un novedoso diseño multicapa con forma de prisma basado en la disposición alternada de capas de cermet y metal duro. Las capas externas de cermet confieren resistencia a la oxidación y al desgaste, mientras que las de WC-Co aportan una mejora de la tenacidad de fractura y de la resistencia a la propagación de grietas. El material laminado debe combinar las capas a distinto estado tensional (tracción o compresión). Se han estimado dos distribuciones de tensiones posibles en el laminado (σ_R (WC-Co) = -742 MPa y σ_R (Cermet) = 82,5 MPa) y (σ_R (WC-Co) = -666 MPa y σ_R (Cermet) = 166 MPa). Las tensiones de compresión de las capas tenaces y la fuerte intercara actúan como barrera contra la propagación de los defectos presentes o generados en la capa externa.

Palabras clave: *Laminados, Función gradiente, tensiones residuales, tenacidad de fractura, apantallamiento elástico.*

ABSTRACT

Cutting tools used for high-speed machining are subjected to extreme and variable operating conditions, which requires the development of materials with compositions and microstructures that change locally depending on the application (gradient function). In this work, we propose a novel multilayer design in the shape of prism, based on the alternate arrangement of cermets and hard metals layers. The cermet outer layers provide oxidation and wear resistance, while WC-Co layers improve fracture toughness and crack propagation resistance. The laminate must combine the layers at different stress state (tensile or compressive stress). We calculated two possible stress distributions (σ_R (WC-Co) = -742 MPa y σ_R (Cermet) = 82,5 MPa) and (σ_R (WC-Co) = -666 MPa y σ_R (Cermet) = 166 MPa). The compression stress acts as a barrier to the propagation of the existing or created defects on the external cermet layers.

Keywords: Laminates, functionally graded materials, residual stresses, fracture toughness, crack shielding.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En la actualidad, el mecanizado de alta velocidad está adquiriendo una creciente importancia, ya que además de permitir obtener mejores acabados superficiales, también supone un aumento de la productividad y disminución del coste asociado. Este tipo de proceso impone condiciones de servicio cada vez más extremas en términos de temperatura y tensiones inducidas, por lo que se requieren herramientas de corte con un excelente comportamiento termo-mecánico y tribológico lo que hace que el principal parámetro a tener en cuenta sea el desgaste producido por las elevadas temperaturas que se alcanzan en la zona de corte. En definitiva, los materiales utilizados para el diseño de herramientas de corte deben combinar diferentes propiedades, entre las cuales, resistencia al desgaste, tenacidad de fractura, dureza, fiabilidad mecánica a alta temperatura, buen comportamiento frente a impactos, estabilidad química y coeficiente de fricción son fundamentales.

Los materiales más usados en el mecanizado de alta velocidad son los carburos cementados, tales como el cermet (Ti(C,N)-Co) y el metal duro (WC-Co) (Figura 1). Los cermets, como principal ventaja, ofrecen una gran resistencia al desgaste y a la oxidación, sin embargo, tienen una tenacidad de fractura relativamente baja, convirtiéndolo en un material cuya utilización se restringe a acabados superficiales, no siendo recomendable en trabajos cíclicos o con cargas concentradas. Por otro lado, los metales duros poseen una buena tenacidad de fractura además de ser químicamente inestables a elevadas temperaturas, ya que, debido a los procesos de difusión, se debilita la unión de los carburos y provocan un desgaste significativo.

En este sentido, para mejorar la resistencia al desgaste a alta temperatura, se puede recurrir a metales duros recubiertos, como solución al problema del desgaste por inestabilidad química. No obstante, también se presentan otras soluciones como la utilización de materiales con función gradiente, estos son aquellos materiales caracterizados por un gradiente de composición y/o de microestructura desde la

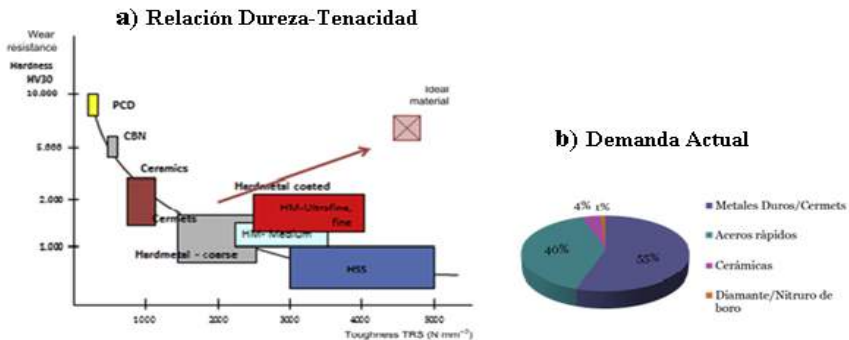


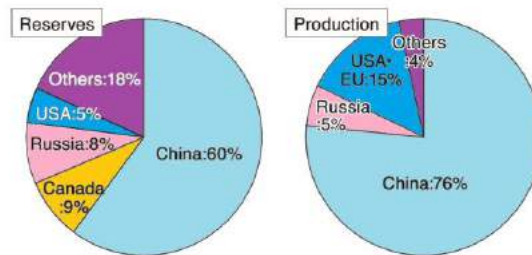
Figura 13: Relación dureza-Tenacidad y demanda actual de herramientas de corte.

superficie hasta el interior del material, este efecto puede producirse, por ejemplo, mediante un tratamiento térmico superficial [1] o bien usando materiales compuestos con diferentes propiedades intrínsecas. Es en este último campo, donde se centra la investigación desarrollada en este trabajo.

Reducción del consumo de Wolframio

Los carburos cementados representan, dadas sus propiedades, el 75% del mercado internacional de herramientas de corte lo que hace que el consumo de wolframio no deje de aumentar a medida que se incrementa la producción de herramientas de corte de carburo cementado.

Figura 14: Distribución de las reservas y de la producción de W



El principal problema radica en la distribución del wolframio a nivel mundial ya que el 60% de las reservas mundiales están localizadas en China y centralizan el 76% de la producción del mismo (Figura 2). Debido al posible riesgo de desabastecimiento, al ser un material usado en una amplia variedad de industrias y a ciertas políticas promovidas para aumentar su precio, es razonable plantear la opción de reducir su consumo.

En el trabajo firmado por T. Ishida y otros [2], se investiga la posibilidad de un material compuesto por Carburo de Wolframio y Cermet con un diseño tal que permita una reducción del consumo de Wolframio manteniendo sus propiedades como material para herramienta de corte. El filo del material está hecho de Carburo cementado de modo que se mantengan la tenacidad y la resistencia propias del mismo y el seno del material está compuesto por Cermet, un material con propiedades parecidas como el coeficiente de dilatación térmica o la temperatura de sinterizado de modo que se pueda crear un material compuesto con buena integridad estructural.

Cabe destacar que se consiguió una reducción de un 20% del consumo de Wolframio sin pérdida de propiedades lo que supone un gran avance ya que el Titanio, base del Cermet, presenta un riesgo mucho menor en términos de reservas y distribución (Figura 3).

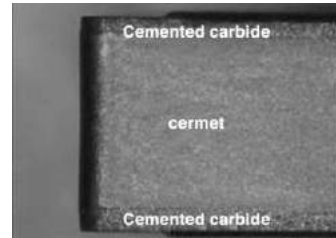


Figura 15: Estructura del material.

Laminados cerámicos

Las cerámicas laminadas son una excelente opción para aplicaciones con mucha carga estructural por sus buenas propiedades mecánicas de tenacidad de fractura, resistencia y fiabilidad mecánica [3]. La clave es el uso de tensiones residuales de compresión. Para ello se debe optimizar unas variables como el desajuste tensional, el ratio de volúmenes, los grosores de láminas y las distribuciones de las mismas.

En la naturaleza se pueden apreciar inspiradores ejemplos como la cocha de los moluscos, que posee una extraordinaria dureza y resistencia, gracias al apantallamiento elástico producido por la diferencia de las propiedades elásticas del carbonato cálcico y los biopolímeros que la forman. Esta idea da base a la tecnología de materiales combinando cerámicas con otros materiales cerámicos, metales o polímeros.

En los laminados cerámicos debemos recurrir a las tensiones residuales para obtener la distribución de tensiones deseada. Los diferentes coeficientes de dilatación térmica durante el enfriamiento son los causantes del desajuste tensional que posteriormente se traduce en las tensiones residuales deseadas (alternando compresión y tracción en las capas).

Se producen varios sistemas de endurecimiento siendo el más importante el apantallamiento elástico (crack shielding). Esto es muy beneficioso para los laminados con intercaras fuertes ya que ese apantallamiento genera un mayor endurecimiento.

Dependiendo de la disposición y de los coeficientes de dilatación térmica la capa externa puede ser bien de tracción o de compresión. Cuando las tensiones externas son de compresión se caracterizan por una alta dureza y una excelente resistencia al desgaste y las capas externas a tracción (internas a compresión) además de una alta dureza suelen tener una alta fiabilidad y umbral de resistencia, es decir, un valor mínimo por debajo del cual el material no falla.

La secuencia de láminas suelen ser de configuraciones simétricas para evitar el pandeo. La mayoría de los trabajos utilizan dos tipos de láminas en configuración sencilla (ABA...ABA) por lo que el único parámetro a optimizar será el grosor (volumen) de las láminas.

Los resultados mencionados en este trabajo muestran que las tensiones residuales en las láminas están determinadas por las relaciones de volúmenes y no por el grosor o distribución de las láminas. Además, las tensiones residuales dependen únicamente del desajuste tensional que, en principio, debería ser lo más alto posible.

Sin embargo existirá un valor máximo que evita la aparición de grietas por excesivas tensiones de tracción. Para láminas externas a compresión, existe un pico de dureza para un grosor alto de la capa externa. Para laminados con capas internas de compresión el pico de dureza se produce para capas a tracción tan gruesas como sea posible y capas a compresión tan delgadas como sea posible, manteniendo la capa externa relativamente delgada en relación con la siguiente.

Laminados Cermet-Metal duro

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de una nueva clase de materiales con un diseño laminado dedicados a las herramientas de corte a alta velocidad. Se han fabricado y caracterizado compuestos de forma cilíndrica alternando 4 láminas de cermet y 3 de metal duro (Figura 4) [4].

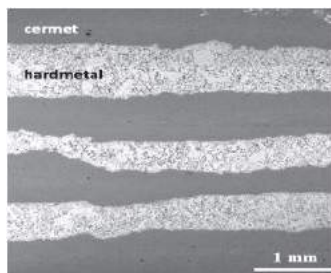


Figura 16: Estructura de las laminas.

La capa exterior de cermet induce una buena resistencia al desgaste y a la oxidación, mientras que las interiores de metal duro actúan como barrera contra la propagación de las grietas. La disposición de las láminas de metal duro se ha realizado para que se generen tensiones internas de compresión, lo que significa que se trata de un diseño tolerante a los defectos.

La muestra se conformó y se le aplicó el proceso de sinterización asistida con presión con lo que se consiguió una estructura con fuertes intercaras (Figura 5) que dieron cohesión e integridad estructural al laminado de manera que se produjeron los mecanismos de endurecimiento nombrados.

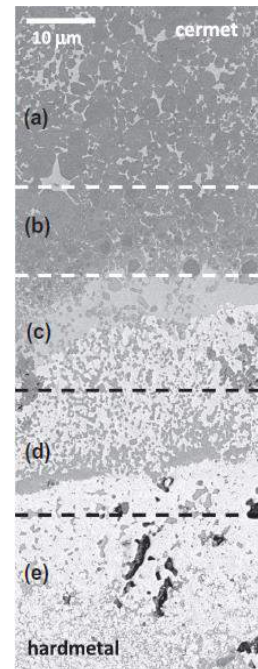


Figura 5: Imagen de la interfase ampliada por SEM.

Objetivos

El objetivo principal de este trabajo será:

- Trasladar esos resultados obtenidos para los laminados cilíndricos a un nuevo diseño de barras (forma de prisma).

Además, se han marcado los siguientes objetivos secundarios:

- Mejora del cermet para compensar la baja tenacidad de fractura.

- Mejora del metal duro, probaremos con un metal duro comercial.
- Mejora del diseño. Lo cual engloba varias opciones: la optimización del número de capas, la optimización de la distribución y los grosores de las mismas.
- Mejora del proceso de producción. Formado por la primera parte manual hasta el prensado y la parte final del ciclo de sinterizado.

METODOLOGÍA

Material de estudio

La mezcla de WC-20wt%Co (30.6 % vol) (metal duro propio) se obtuvo mediante molienda de polvos de WC comercial (99.6% pureza, <1 μm , Strem Chemicals) mezclado con Co (99.9% pureza <100 mesh, Sigma) durante una hora en un molino planetario (Pulverisette 7, Fritsch) usando jarros y bolas de acero templado. También se utilizaron diferentes Metales Duros comerciales (Durit, GD45, GD40, GD20 y GD13). La mezcla de $\text{TiCo}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -20wt%Co (-12.7% %vol) (cermet) se obtuvieron por el proceso mecanoquímico conocido como MSR (“mechanically induced self-sustaining reaction”) a partir de polvos de Ti (99% pureza, <325 mesh, Strem Chemicals), C (grafito, <270 mesh, $\text{Fe} \leq 0.4\%$, Merck) y Co (99.8% pureza, <100 mesh, Strem Chemicals). El proceso de MSR se llevó a cabo en un molino planetario bajo una atmósfera de nitrógeno. El cermet con grafito se realizó añadiendo un 1,8% de grafito a la mezcla anterior tras el proceso de MSR. Se han fabricado muestras monolíticas a partir de estas mezclas, de ambos tipos de cermet (Cermet y Cermet + G). Las muestras se conformaron en una prensa uniaxial, empleando una matriz de acero endurecido y aplicando una presión de 10 MPa, con una velocidad de compresión de 0,5 MPa/min. A continuación, las muestras se sometieron a un proceso de sinterización utilizando una matriz de grafito. Los laminados se prepararon usando el mismo método, con la única diferencia de que durante el proceso de introducción de los polvos en la matriz, estos se comprimen ligeramente con el pistón de la prensa para crear cierta uniformidad en las láminas.

Caracterización microestructural

Las fases cristalinas se identificaron por difracción de rayos-X (XRD) empleando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO. Se barrió un rango 2θ desde 20° hasta 100° con un paso de $0,05^\circ$ y un tiempo de adquisición en cada paso de 300 s. La microestructura de los laminados se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un microscopio Hitachi S-4800 SEM-FEG, provisto de un detector Quantax (Bruker) para análisis semicuantitativo por espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS).

Caracterización mecánica

Los ensayos de flexión en 4 puntos se realizaron con una máquina de ensayos universales INSTROM 5505 con los que se obtuvo el valor de resistencia a fractura usado en el estudio de Weibull, que informa sobre la fiabilidad y la resistencia mecánica promedio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Número de láminas.

Se realizó un estudio de la influencia de aumentar el número de láminas, desde una cantidad inicial de 5, para observar la influencia sobre las tensiones residuales del laminado.

Como se puede observar (Figura 6), al aumentar el número de láminas, las tensiones de compresión en el metal duro son cada vez más negativas y las tensiones residuales de tracción en el cermet son cada vez mayores, esto se debe a que al haber siempre una lámina más de cermet, la relación de volumen de cermet con el metal duro es cada vez menor.

Grosor de las láminas.

El efecto sobre las tensiones residuales de los grosores en las láminas se estudió según dos directrices de diseño diferentes: por un lado se redujo el grosor relativo de las láminas de metal duro y en segundo lugar se redujo el grosor de la capa externa (Figura 6).

Se observa una reducción de la tensión residual de tracción del cermet y un aumento de la tensión de compresión del metal duro. La reducción de la capa externa no influye en dichos valores al no modificarse la relación de volúmenes, el objetivo de este cambio es reducir el tamaño potencial de grieta.

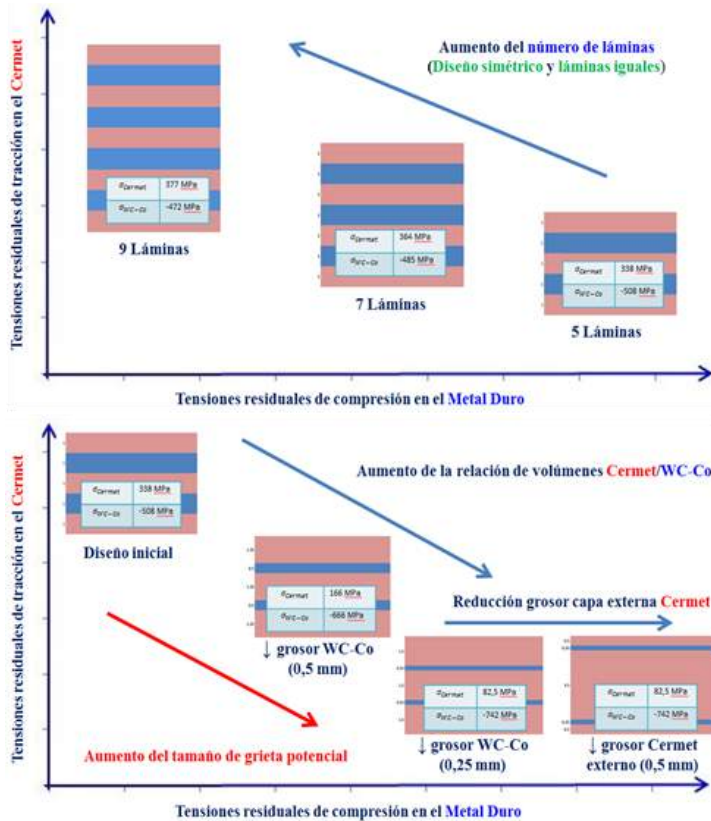


Figura 6: Esquema de la evolución de las tensiones residuales según el diseño (arriba, laminas; abajo, distribución)

Mejoras de los materiales: Cermet

Las muestras monolíticas de Cermet y de Cermet con grafito se ensayaron mediante el ensayo de flexión a 4 puntos, los resultados de resistencia a rotura se analizaron mediante un análisis estadístico de Weibull obteniéndose los siguientes resultados (Gráficos 1 y 2):

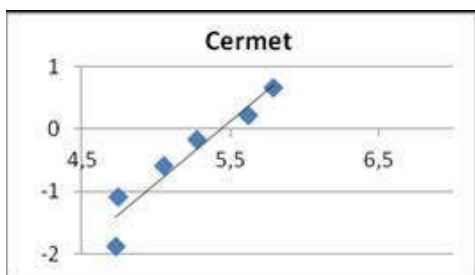


Gráfico 1: Cermet ($\sigma_0 = 230 \text{ MPa}$, $m = 2$)

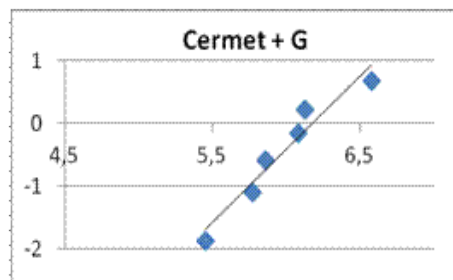


Gráfico 2: Cermet + G ($\sigma_0 = 480 \text{ MPa}$, $m = 2,3$)

Mejoras de los materiales: Metal duro

Del mismo modo que con el Cermet, se realizaron ensayos de las muestras monolíticas de Metal duro, tanto del propio como de los diferentes grados de metal duro de Durit. En los gráficos 3 a 5 se muestran los resultados del análisis de Weibull del Metal duro Propio y de los grados GD20 y GD40:

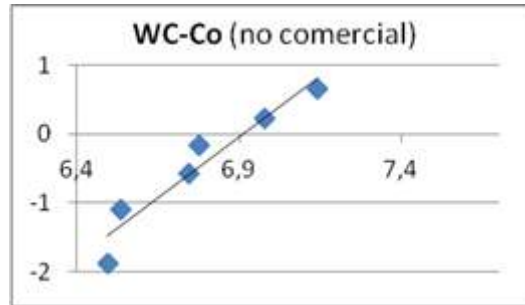


Gráfico 3: WC-Co Propio ($\sigma_0 = 230 \text{ MPa}$, $m = 2$)

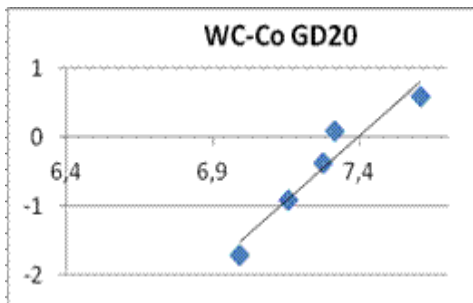


Gráfico 4: WC-Co GD20 ($\sigma_0 = 1620 \text{ MPa}$, $m = 3,8$)

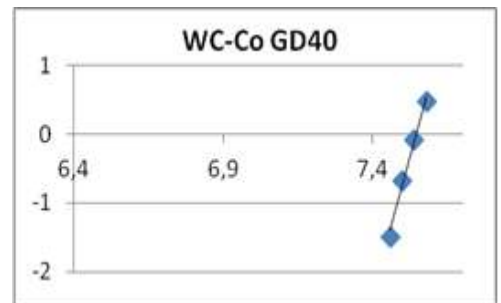


Gráfico 5: WC-Co GD40 ($\sigma_0 = 1895 \text{ MPa}$, $m = 16$)

Laminados: (0,25) WC-Co / (0,5 y 3,5) Cermet

Inicialmente se fabricaron laminados con capas de 0,25 mm de metal duro (Figuras 7 y 8). Como se puede observar, tenían graves problemas estructurales, independientemente del ciclo de sinterizado usado, además de delaminación, porosidad excesiva, ausencia de cristales de WC y difusión excesiva del Cobalto.

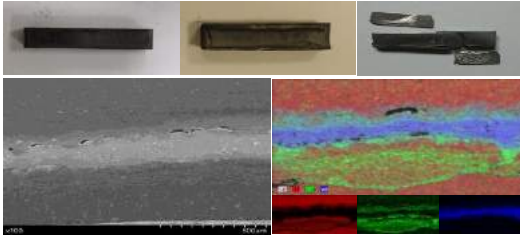


Figura 7: Imágenes por SEM del laminado (0,25 WC-Co).

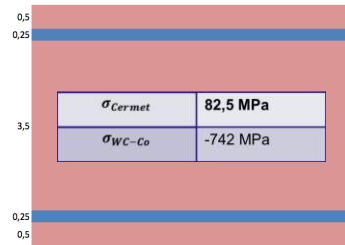


Figura 8: Diseño Laminado (0,25 WC-Co)

Laminados: (0,25) WC-Co / (0,5 y 3,5) Cermet

En un paso posterior de la investigación se produjeron laminados con el doble de grosor de la lámina de Metal duro (0,5 mm) (Figuras 9 y 10). Las imágenes de SEM demuestran resultados similares por lo que en un futuro se estudiarán diferentes opciones para resolver estos problemas.

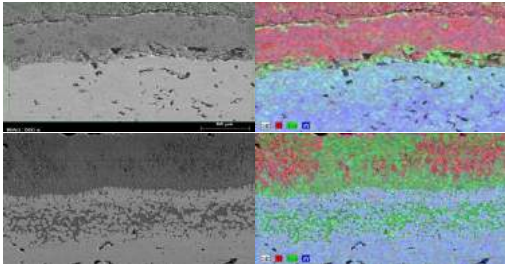


Figura 9: Imágenes por SEM del laminado (0,5 WC-Co).



Figura 10: Diseño Laminado (0,25 WC-Co)

Laminados WC-Co/WC-Co (0,5) GD40 / (0,5 y 3) GD13

De forma paralela se han comenzado estudios de laminados usando diferentes grados de Metal duro, con esto se pretendían resolver los problemas estructurales producidos por las diferencias en los CET's entre Cermet y Metal duro al usar un único material. Esta pequeña diferencia, gracias al diseño usado, puede conseguir tensiones residuales de comprensión suficientes en las capas internas como para que se produzcan los métodos de endurecimiento buscados.

Los resultados de integridad estructural y de cohesión entre las láminas son prometedores, no obstante serán necesarios más cálculos y ensayos para obtener resultados más definitivos.

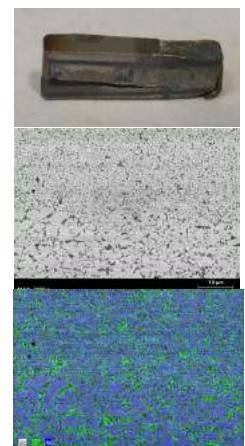


Figura 11: Laminado WC-Co (GD40-GD13)

CONCLUSIONES

En líneas generales, se han realizado grandes avances en términos de integridad estructural además de la mejora y optimización de diferentes aspectos como el diseño de las láminas o la calidad de los materiales.

Al elaborar muestras monolíticas se apreció una mejor integridad estructural y desaparición del pandeo. Aun así se observó una excesiva fragilidad en el cermet que se consiguió corregir en parte gracias a la adición de un 1,8% de grafito a los polvos de partida. En el caso de la mejora del Metal Duro al comparar los resultados de la curva de distribución de Weibull del producto de fabricación propia y distintos polvos comerciales (GD13, GD20, GD40, GD45) se apreció una mejora considerable pese a que serán necesarios más ensayos antes de elegir la combinación óptima.

El estudio del efecto del diseño sobre las tensiones residuales reveló un óptimo para 5 láminas con una relación de volúmenes alta para inducir altas tensiones de compresión en el metal duro y bajas de tracción en el cermet. También es importante mantener la capa exterior delgada en comparación con la siguiente para reducir el tamaño potencial de la grieta.

Estos laminados presentaron problemas de delaminación, falta de integridad estructural, alta porosidad, ausencia de cristales de WC y difusión excesiva del Co con independencia del ciclo de sinterización o del diseño usado.

De forma paralela también se elaboraron laminados con diferentes grados de metal duro obteniendo unos resultados de integridad estructural muy prometedores. Aún serán necesarios más ensayos para conseguir unos resultados concluyentes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo desean agradecer a la junta de andalucía por la financiación de este trabajo a través del proyecto motriz de excelencia p12-tep-2622, además de extender el mismo a los técnicos de laboratorio jesús pinto y mercedes sánchez. por su colaboración en la caracterización microestructural y mecánica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Fang, Z., et al., (2011) A review of liquid phase migration and methods for fabricación of functionally graded cemented tungsten carbide.
- [2] Ishida, T., et al. (2011) Development of cemented carbide Tool of reduced rare metal usage.
- [3] Bermejo, R., et al. (2011) Strategies for fracture toughness, strength and reliability optimisation of ceramic-ceramic laminates.
- [4] González, L.M., et al. (2011) Diseño y fabricación de laminados tipo ti(c,n)-co/wc-co con un potencial equilibrio de propiedades en servicio

P2

EL RIESGO DE HIPOACUSIA INDUCIDA POR MÚSICA LABORAL. ESTUDIO DE CASO EN LA REAL ORQUESTA SINFÓNICA DE SEVILLA (ROSS).

Laguna Millán, M.J.; Morón Romero, M.C. (cmoron@us.es)
Master Universitario en Seguridad Integral en la Industria y Prevención
de Riesgos Laborales. Departamento de Física Aplicada I

RESUMEN

Se centra el trabajo en el estudio higiénico, valorando y mensurando la existencia de riesgo y el nivel de exposición a ruido por los profesionales de orquesta mediante estudio de caso con mediciones higiénicas de ruido en la Real Orquesta Sinfónica de Sevilla (ROSS) en La ópera Tosca de Puccini y el cuarto movimiento de la Novena Sinfonía de Beethoven.

El conocimiento de las condiciones de trabajo desde la prevención de riesgos laborales es un conocimiento evaluador para poder intervenir y esta ha sido la pauta a seguir.

Palabras clave: Músicos, Orquesta Sinfónica, ruido, riesgo higiénico.

ABSTRACT

The work focuses on hygienic study, valuing and measuring the existence of risk and the noise level exposed to noise by professionals of Orchestra through case study with hygienic measurements of noise in the Real Orquesta Sinfónica de Sevilla (ROSS) in the opera Tosca of Puccini and the fourth movement of Beethoven's Ninth Symphony.

The knowledge of conditions of work from the prevention of occupational risks is an evaluator knowledge to be able to intervene and this has been the pattern to follow.

Keywords: *Musicians, Symphony Orchestra, noise, hygienic risk.*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Se aborda el análisis de las condiciones de la relación laboral en las Orquestas Sinfónicas (OS, Figura 1) entre las que se incluye la exposición a ruido como factor de riesgo que vincula de forma directa las dolencias sufridas en el oído por un alto porcentaje de músicos profesionales de OS, entre las que se encuentra la hipoacusia inducida por la música, en el contexto de las enfermedades profesionales y/o accidentes de trabajo.

La hipoacusia inducida por ruido laboral (Figura 2), constituye la forma más característica de las lesiones auditivas por acción del ruido de carácter perceptivo, pues el daño radica en el órgano neurosensorial auditivo. La hipoacusia inducida por ruido laboral tiene un patrón audiométrico típico, de tal forma que permite relacionar la causa con el efecto.



Figura 1: Real Orquesta Sinfónica de Sevilla (ROSS).

La pérdida de audición inducida por ruido no es un proceso agudo, sino que se produce de forma gradual, reflejándose en el deterioro del umbral auditivo a través de escotomas que dependen del grado de compromiso de la pérdida auditiva.

Se trata de mostrar a través de este trabajo que los músicos profesionales en relación a las hipoacusias u otras patologías del oído cumplen los criterios para que se considere de origen laboral o profesional en la medida en que se presenta existencia de hipoacusia inducida por la música en la prestación laboral y que de igual forma se cumplen los criterios que se deben verificar para ser considerada una dolencia como enfermedad profesional:

- Lesión, patología o enfermedad.
- Riesgo.
- Exposición.
- Relación causal exclusiva con el trabajo.
- Relación laboral mediante contrato de trabajo.

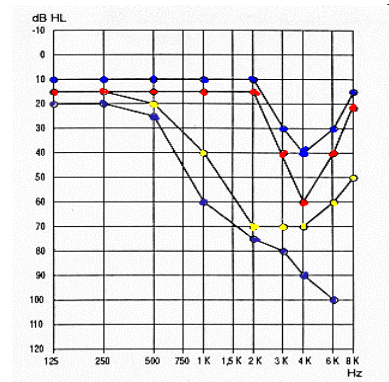


Figura 2: Fases hipoacusia inducida por ruido laboral.

METODOLOGÍA

Metodológicamente se ha optado por técnicas de investigación cualitativas y cuantitativas que permiten una evaluación diagnóstica de las condiciones de trabajo de los músicos de orquesta.

- **Técnica cuantitativa:**
 - Evaluación higiénica de ruido en la ROSS como estudio de caso.
- **Técnicas cualitativas.** Permiten un recorrido descriptivo y analítico de la problemática en salud que presentan los músicos de las orquestas españolas.

- Análisis del estado del arte que abordan el problema de la hipoacusia en músicos profesionales.
- El grupo de discusión, integra en la ruta de análisis la interpretación subjetiva que realizan los músicos de su propia realidad laboral, 45 músicos en 6 grupos diferentes.
- Encuesta de salud, 309 músicos de un universo de 1.850, el 63,1 % son hombres y el 36,9 % mujeres.
- Entrevistas semiestructuradas, observación directa.

Equipos de medición

- **Equipo 1:** SC310 Sonómetro integrador y analizador de espectro por bandas de tercio de octava y octava, clase 1. Mide todos los parámetros simultáneamente con ponderaciones frecuenciales A, C y Z.
- **Equipo 2:** SC160 Sonómetro integrador y analizador de espectro por bandas de octava, clase 2. Mide todos los parámetros simultáneamente con ponderaciones frecuenciales A, C y Z.
- **Equipo 3:** Sonómetro CELL 400 serie 450/490 midiendo modo sonómetro.
- **Calibrador Sonoro:** CB-5, clase 1L, para verificación de equipos clase 1 y clase 2. Frecuencia de verificación 1 kHz, dispone de dos niveles 94 dB y 104 dB para la detección de errores de cero y linealidad.



Figura 3: Equipos de medición.

El proceso de trabajo seguido ha sido el siguiente:



Cobra especial significado la elección de la estrategia de medición adecuada por cuanto los resultados de las mediciones deben ser útiles para la toma de decisiones y obtenerse con la máxima eficiencia.

Se tiene en consideración los siguientes elementos:

- Cuál es el objetivo de la medición.
- La complejidad de la situación de trabajo
- El número de trabajadores implicado.
- La duración efectiva de la jornada laboral.
- El tiempo y la dificultad para realizar las mediciones.
- Cuál es la cantidad de información detallada que se requiere para la toma de decisiones.

Las mediciones de ruido en la ROSS se realizan teniendo como base la estrategia de medición basada en la operación o la tarea siendo el documento de referencia para la elección de la estrategia de medición la Norma UNE-EN ISO 9612: 2009.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores globales en las tres zonas de medición elegidas:

- Zona 1 SC310: **90 dBA**

- Zona 2 SC 160: **85 dBA**
- Zona 3 CELL 400: **97 dBA**

Los cálculos del nivel de exposición se han realizado utilizando las siguientes formulas:

$$L_{Aeq,d} = 10 \log \left[\sum_{m=1}^M \frac{T_m}{8} 10^{L_{Aeq,T,m}/10} \right] \text{dBA}$$

$$L_{Aeq,T,m} = 10 \log \left[\frac{1}{N} \sum_{n=1}^{n=N} 10^{L_{Aeq,T,m,n}/10} \right] \text{dBA}$$

$$L_{Aeq,d,m} = 10 \log \left[\frac{T_m}{8} 10^{L_{Aeq,T,m}/10} \right] \text{dBA}$$

$$L_{Aeq,d} = L_{Aeq,T} + 10 \log \left[\frac{T}{8} \right] \text{dBA}$$

Muestra de una de las mediciones realizadas

Medida Sonómetro SC310: Tramo de 00:39:57 h. medida en tiempo real

Este sonómetro mide todos los parámetros simultáneamente con ponderaciones frecuenciales A, C y Z y se realiza la medición con la aplicación del software Capture Studio.

Para poder hacer el análisis de frecuencias la medición se realiza con control remoto mediante cables que conectan los sonómetros con los PC en USB.

Se hace coincidir el tiempo de integración “T”, al tiempo de medición “t” y se actualiza el valor de las funciones medidas cada segundo. Además ofrece el modo short de integración de tiempo correspondiente a 125 ms. El modo grabación escogido ha sido “Funciones T+125 ms”.

Zona 1 SC310	90 dBA de L_{Aeq,d}
--------------	------------------------------------

LZT	93,4 dBZ
LAT	91,8 dBA
LCT	93,4 dBC
LZpeak	115,9 dBZ
LApk	114,5 dBA
LCpk	115,5 dBC
Slow: 1 s	

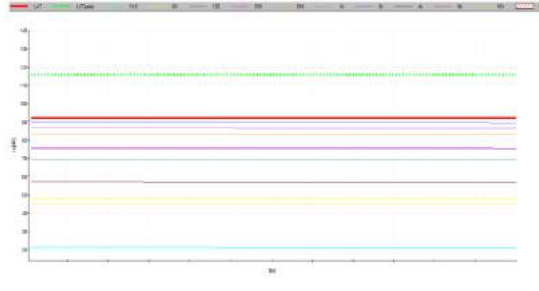


Figura 4: Evolución temporal de las funciones activas de la tabla numérica.

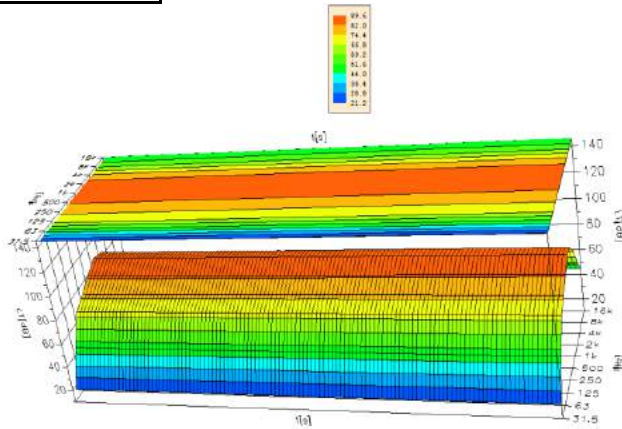


Figura 5: Espectro-temporal del nivel equivalente.

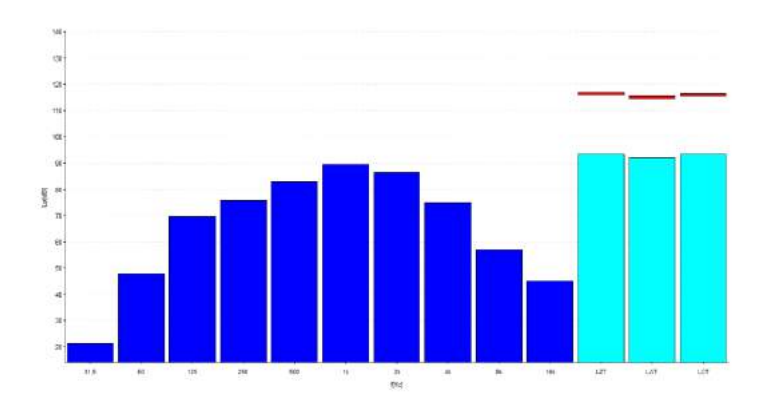


Figura 6: Gráfico frecuencial modo Analizador 1/1.

Para valores de 125 ms (FAST):

	31,5Hz	63Hz	125Hz	250Hz	500Hz	1kHz	2kHz	4kHz	8kHz	16kHz
L125	14,6	36,5	55,4	67,3	78,3	75,6	71,8	61,7	44,5	23,9

LZ125:	83,6 dBZ
LA125:	80,3 dBA
LC125:	83,5 dBC
LZpeak:	95,1 dBZ
LApeak:	90,9 dBA
LCpeak:	95,2 dBC



Figura 7: Evolución temporal de las funciones activas de la tabla numérica.

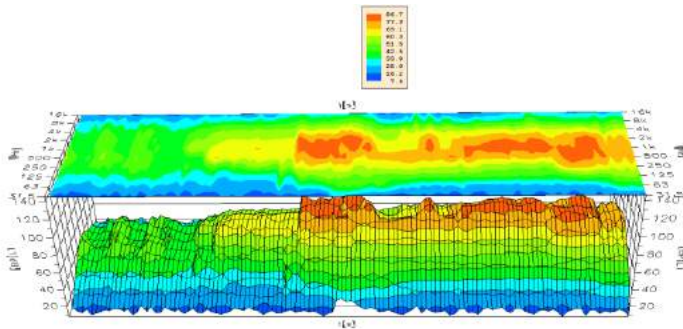


Figura 8: Espectro-temporal del nivel equivalente.

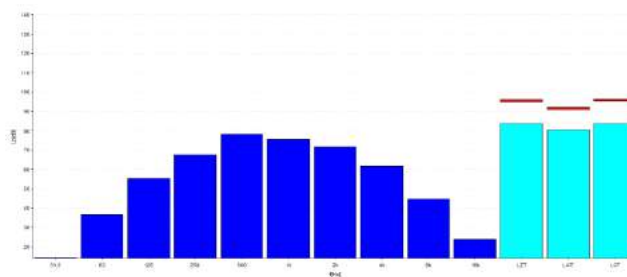


Figura 9: Gráfico frecuencial modo Analizador 1/1.

Los resultados obtenidos obliga a establecer las medidas preventivas y correctoras de manera inmediata mediante la implantación y un Plan de Control de riesgos y con los criterios de la Guía Técnica del ruido, que desarrolla el RD 286/2006 y el Protocolo de actuación con orientaciones prácticas en los sectores de la música y el ocio del INSHT

CONCLUSIONES

- En relación al objetivo general, se han construido algunos elementos que contribuyen a la mejora de la calidad de vida de los músicos de OS.
- En proporción a los objetivos específicos, se diseña modelo normalizado de referencia para mediciones de ruido en OS.
- En la valoración de evaluaciones higiénicas de ruido se detectan desajustes que se alejan de la fiabilidad de los resultados.

- Es notoria las carencias y desajustes en la propia normativa 286/2006 y Guía Técnica al no haberse tenido en cuenta el sector de la música cuando se desarrolló.
- Se pone de manifiesto la necesidad de medir en banda de octava, por la necesidad de poder elegir la protección auditiva adecuada.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento al Comité de Empresa de la Real Orquesta Sinfónica de Sevilla (ROSS), y a la Gerencia por haber facilitado la realización de las mediciones higiénicas de ruido.

BIBLIOGRAFÍA

AGENCIA EUROPEA PARA LA SEGURIDAD Y LA SALUD EN EL TRABAJO (EU-OSHA) (2005). Prevention of risks from occupational noise in practice. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2005.- 85 p. ISBN 92-9191-167-4.

BAUA (2011) Safe and Sound. Guide to Hearing Conservation in the Music and Entertainment Industry. Dortmund: Federal Institute for Occupational Safety and Health, 74 p.

Behar, A. (2004). Noise exposure of music teachers. Journal of occupational and Environmental Hygiene, V.1, pp. 243-247.

Brueck, L. (2006). Orchestra pilot of the industry / HSE noise. HSL/2006/96. Derbyshire: Health and Safety Laboratory.

Cortés Díaz, José María (2012). Técnicas de Prevención de Riesgos laborales. Seguridad e Higiene en el Trabajo. Editorial Tébar S.L. 10ª edición.

ESPAÑA. Ley 31/1995, de 8 de noviembre, de prevención de Riesgos Laborales. Boletín Oficial del Estado, de 10 de noviembre de 1995, núm 269, pp.32590 - 32611

ESPAÑA. Real Decreto 286/2006 de 10 de marzo, sobre la protección de la salud y la seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición al ruido. Boletín Oficial del Estado, de 11 de marzo de 2006, núm. 60, pp 9842 a 9848.

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SECURITÉ. Evaluer et mesures l, exposition professionnelle au bruit.

INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO (INSHT) (2011). Calculadores de Prevención.

INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO (INSHT) (2009). Guía Técnica para la evaluación y prevención de los riesgos relacionados con la exposición al ruido. Madrid, 101 p. ISBN 978-84-7425-756-4

- INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO (INSHT) (2011) Ruido en los sectores de la música y el ocio. Código de conducta con orientaciones prácticas para el cumplimiento del RD 286/2006, en los sectores de la música y el ocio. . Madrid, 78 p. ISBN 978-84-7425-789-2.
- INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO (INSHT) (2014). Protejamos El Oído Musical de las Orquestas Sinfónicas. Madrid, 70 p. NIPO 272-14-087-2
- Morais, D.; Benito J.I.; Almaraz A. (2007). Traumatismo acústico en los músicos de música clásica. Acta Otorrinolaringológica Española, v. 58, pp. 401-7.
- Schmidt, J. H. (2011). Sound exposure of symphony orchestra musicians. Annals of Occupational Hygiene, v. 55, n. 8, pp. 893-905.
- Thiery, L. (2004). Estimation du risque auditif attribuable à la musique pour les professionnels du monde du spectacle”. Les notes scientifiques et techniques de l'INRS, n. 239, 29 p.
- Tubiana, R. (1995). Prevention de la pathologie des musiciens. Medecine des Arts.
- UNE EN ISO 9612: 2011. Acústica. Determinación de la exposición al ruido en el trabajo, método de ingeniería 2011:1.
- UNE EN ISO 9612:2009. Acústica. Determinación de la exposición al ruido en el trabajo, método de ingeniería 2009:51.
- O'brien, I.; Driscoll T.; Ackermann Bj. (2012) Hearing conservation and noise management practices in professional orchestras. Journal of Occupational and Environmental Hygiene v. 9: pp.602-8.
- Russo, F. A. et al (2013). “Noise exposure and hearing loss in classical orchestra musicians. International Journal of Industrial Ergonomics, 2013, v.43, n6, pp. 474 -478.
- Toppila, E.; Koskinen, H.; Pyykkö I. (2011) Hearing loss among classical-orchestra musicians. Noise Health v. 13, pp. 45-50.
- Zander, M.F.; Spahn C.; Richter B. (2008). Employment and acceptance of hearing protectors in classical symphony and opera orchestras. Noise & Health 2008; v.10, n. 28, pp.14-26.

P3

INVESTIGACIÓN EN COLOR Y CALIDAD DE ALIMENTOS

Heredia, F.J. (heredia@us.es); Vicario, I.M.; González-Miret, M.L.; Escudero, M.L.; Meléndez, A.J.; Gordillo, B.; Hernández, J.M.; Cejudo, M.J.; Stinco, C.M.; Rodríguez, F.J.; Jara, M.J.; Nogales, J.; Baca, B.; Moreno, F.; Rivero, F.J.; Mapelli, P.; Benítez, A.; Alonso, S.; Bejines, E.

AGR225: Color y Calidad de Alimentos

RESUMEN

En esta ponencia se pretende presentar a los alumnos de la Escuela Politécnica Superior, las líneas de investigación del grupo Color y Calidad de Alimentos de la Universidad de Sevilla (AGR225, PAIDI) y las posibilidades de realizar Trabajos postdoctorales o continuar las salidas profesionales en el campo de industrias alimentarias.

Palabras clave: *color, alimentos.*

ABSTRACT

This paper tries to introduce to the student of Polytechnic School, the research lines of Color and Food Quality Group of the University of Seville (AGR225, PAIDI), and the possibilities of carrying out postdoctoral works or continuing the career in the field of food industries.

Keywords: *colour, food.*

GRUPO DE INVESTIGACIÓN AGR225

El grupo de Investigación Color y Calidad de Alimentos de la Universidad de Sevilla lleva a cabo la formación de estudiantes dentro de diferentes programas:

- alumnos de iniciación a la investigación
- prácticas en Empresa
- trabajos de investigación Fin de Máster
- doctorado
- colaboraciones internacionales
- etc.

El grupo desarrolla su investigación en el estudio del color de los alimentos y sus implicaciones químicas, nutricionales y sensoriales, así como las relaciones con la calidad y su control en la producción.

Las diversas líneas de investigación incluyen el desarrollo de nuevas metodologías rápidas de control de calidad, como la Colorimetría Triestímulo, así como las

relaciones entre el color, la composición química y la apreciación sensorial en diferentes alimentos, como uvas y vinos, zumos, aceites o mieles.

Mediante diferentes convenios de colaboración científica con entidades públicas y empresas, ha desarrollado estudios relacionados con la calidad alimentaria, como la implantación de sistemas tecnológicos de control de la calidad, o el análisis organoléptico y nutricional en alimentos tanto de origen vegetal como animal.

TÉCNICAS DE INVESTIGACIÓN

Colorimetría e Imagen

La Colorimetría es la ciencia que cuantifica y describe físicamente el color tal como lo percibe el ser humano. Así, a partir de los valores triestímulo como expresión de las señales generadas en la retina, la colorimetría reproduce matemáticamente la fisiología de la visión humana. Permite la comparación con el análisis sensorial y tiene múltiples aplicaciones en la industria.

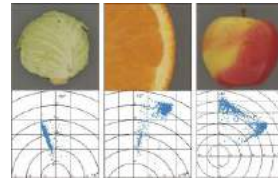
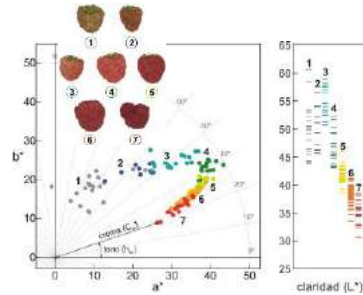
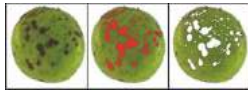
Por otro lado, la química de los pigmentos naturales responsables del color está en relación directa con las características cromáticas finales del alimento, y así mismo los diferentes factores que afectan a los equilibrios químicos en que se ven implicados.

Los avances en la óptica y la informática han permitido que sea posible aplicar la Colorimetría Triestímulo en imágenes digitales. En ellas se obtiene información colorimétrica de cada píxel y, además, al considerar la distribución que tienen todos los píxeles que componen una muestra, se pueden medir otros parámetros relacionados con la apariencia lo que resulta imposible con la colorimetría convencional.

Análisis de imagen



- Seguimiento de la maduración de alimentos
- Monitorización de la calidad en tiempo real
- Distribución química de componentes
- Medida de la heterogeneidad y la apariencia



Caracterización y Control de Calidad

La calidad de los alimentos viene condicionada por numerosos factores agronómicos, tecnológicos y comerciales, que determinan las características del producto. Los nuevos Modelos de Aseguramiento de la Calidad Alimentaria se basan en sistemas continuos de control a lo largo de las diferentes etapas de la producción, mediante la aplicación de técnicas analíticas rápidas y objetivas que permitan una óptima monitorización del proceso.

El color y la apariencia de un alimento son las características responsables del primer contacto con el consumidor, y pueden condicionar sus preferencias e influir en su elección.

El color es parte fundamental de los atributos visuales, responsable de las cualidades sensoriales del alimento. Es, por tanto, un factor determinante en la definición de la calidad de un producto alimentario.

Color y composición

El principal objetivo en esta línea de investigación es el estudio de las propiedades colorimétricas de los pigmentos presentes en los alimentos, las condiciones químicas

que pueden influir en el color final del producto, y cómo esto se relaciona con su contenido en pigmentos mayoritarios.

La medida del color se realiza mediante técnicas de respuesta rápida, de bajo coste y que no implican la destrucción de la muestra. Estas ventajas hacen de la medida del color una herramienta de gran utilidad en la industria alimentaria.

Desde la caracterización cromática de pigmentos, tales como antocianos, betalainas o carotenoides, así como sus equilibrios químicos, hemos aplicado la medida del color, con las ventajas que conlleva, para estimar la composición en pigmentos o su actividad biológica.



Pigmentos: Antocianos

Los antocianos son pigmentos vegetales responsables de la gama de colores naturales que abarcan desde el rojo hasta el azul y representan el grupo más abundante de pigmentos flavonoides en la naturaleza.

Están presentes en numerosos frutos, flores y alimentos de origen vegetal, especialmente en bayas (fresas, frambuesas, arándanos, uvas, etc.) y productos derivados como el vino tinto. Son, por tanto, constituyentes comunes en la dieta.

Su investigación científica se ha intensificado en los últimos años por el gran interés industrial que suscita el atractivo color que confieren a los alimentos que los

contienen. Además, debido a sus propiedades bioactivas, se consideran fitonutrientes con múltiples efectos nutricionales asociados a su consumo en la dieta.

Por su carácter hidrosoluble y su reconocida inocuidad, tienen un gran potencial como reemplazo competitivo de colorantes sintéticos y abren una nueva perspectiva para la obtención de alimentos coloreados con valor biofuncional añadido.

Así, el estudio de sus propiedades sensoriales, tecnológicas y biofuncionales constituye, hoy día, una línea de investigación prioritaria a nivel industrial, especialmente en el ámbito de la industria alimentaria.

Pigmentos: Carotenoides

Los carotenoides son los pigmentos responsables de colores amarillos, anaranjados y rojos de muchos de frutos y verduras. Están ampliamente distribuidos en animales y en vegetales, aunque en estos últimos en mayor concentración y variedad. Junto con bacterias, hongos y algas, los vegetales son los únicos capaces de sintetizarlos.

De los más de 700 carotenoides naturales identificados hasta hoy, unos 50 están presentes en la dieta humana, y 6 de ellos (β -caroteno, β -riptoxantina, β -caroteno, licopeno, luteína y zeaxantina) suponen más del 95% detectado en plasma.

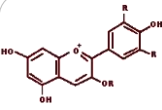



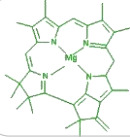

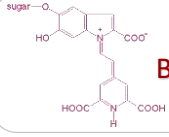

Desde un punto de vista nutricional y fisiológico, algunos carotenoides son precursores de compuestos con actividad vitamínica A. En los últimos años, numerosos estudios epidemiológicos muestran una asociación directa entre elevados niveles de carotenoides en la dieta o en sangre y menor riesgo de desarrollo de enfermedades crónicas, por lo que el interés por estos compuestos ha tenido un aumento considerable. Estos efectos beneficiosos podrían deberse a su posible acción antioxidante, al ser capaces de capturar o eliminar radicales libres.

Desde el punto de vista industrial, los carotenoides son colorantes naturales con propiedades antioxidantes, por lo que pueden mejorar la estabilidad de los alimentos, además de sus propiedades nutricionales.

Pigmentos: Betalaínas

Las betalaínas son un grupo de compuestos presentes en un número limitado de plantas del orden *Caryophyllales* y algunas del género *Basidiomycetes*. Aunque es la remolacha roja la fuente de betalaínas más estudiada y utilizada hoy en día, también están presentes en numerosas flores, frutas y verduras como clavel y amaranto, higos chumbos y frutas tropicales, acelgas y champiñones, entre otras. Las betalaínas son responsables de un amplio abanico de coloraciones que abarcan desde los amarillos hasta los rojos intensos, lo que les proporciona un gran potencial para ser utilizadas como colorantes naturales y desbancar así al uso de colorantes sintéticos. Además, la adición de betalaínas puede aportar propiedades biofuncionales al alimento, produciendo un efecto beneficioso para la salud.

Asimismo, el hecho de que su color sea estable en un amplio intervalo de acidez hace factible su adición a una extensa gama de alimentos. Sin embargo, el estudio de nuevas fuentes naturales ricas en betalaínas y su comportamiento a nivel industrial al añadirlo a un alimento aún es escaso, lo que convierte en prometedora esta línea de trabajo en el ámbito de la industria alimentaria y farmacéutica, entre otras.

Pigmentos		
 <p>Antocianos</p>		<ul style="list-style-type: none"> Antioxidante Anticancerígena Antidiabética Antimicrobiana Antiinflamatoria
 <p>Carotenoides</p>		<ul style="list-style-type: none"> Protección de la mácula Mejoras en función inmunológicas Reducción riesgo cardiovascular Antioxidantes Anticancerígena
 <p>Clorofilas</p>		<ul style="list-style-type: none"> Posible función biológica en estudio Fuente de Magnesio
 <p>Betaláinas</p>		<ul style="list-style-type: none"> Antioxidante Anticancerígena Antiinflamatoria Antiviral

Valor biológico

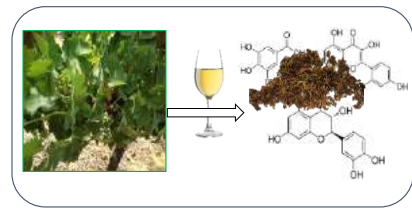
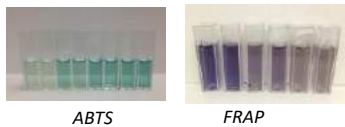
Las implicaciones que puede tener el color de alimentos son más que las que un consumidor suele imaginar. El color natural de los alimentos se debe a componentes coloreados, que denominamos pigmentos naturales, que tienen propiedades químicas de gran interés: por un lado le confieren al alimento su atractivo visual, y también son responsables, y es algo que muchas personas desconocen, de propiedades biológicas de gran interés para la salud.

Los proyectos llevados a cabo por el grupo en este sentido recogen estudios de caracterización química de flavonoides y carotenoides presentes en frutas, vegetales y subproductos, así como la evaluación de su potencial biofuncional. Por otro lado, también es importante realizar la evaluación de la bioaccesibilidad de estos compuestos, en diferentes matrices alimentarias, mediante métodos de digestión in vitro.

Valor biológico

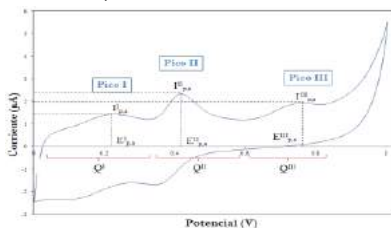
- Evaluación del potencial biológico
- Aprovechamiento de subproductos

Espectrofotométrico



Electroquímico

Voltamperometría cíclica



Análisis Sensorial

El análisis sensorial de los alimentos abarca un conjunto de técnicas que, de una manera científica, permiten obtener resultados fiables sobre las respuestas que nos dan los catadores. Puede llegar a ser un criterio fundamental en la producción industrial y en tecnología de los alimentos, así como en el control de la calidad.

Dentro del análisis sensorial se realizan pruebas con diferentes objetivos. Pruebas discriminantes como “dúotrio”, “comparación por parejas”, “prueba triangular”, etc., pruebas para predecir el comportamiento de los consumidores frente a un producto, y pruebas de análisis descriptivos con el objetivo de caracterizar productos por medio de diversos atributos.

Todos estos análisis pueden aplicarse a la determinación del tiempo de vida útil de un producto, la comparación entre marcas, el control de calidad y el desarrollo de nuevos productos, entre otros casos.



El diagrama está encerrado en un recuadro con esquinas redondeadas y una línea naranja. En la parte superior izquierda hay un icono de un ojo humano. A la derecha del icono, el título "Evaluación sensorial" está escrito en una fuente naranja con sombra. Debajo del título, hay tres recuadros con esquinas redondeadas y líneas púrpuras. El primer recuadro a la izquierda contiene una lista de atributos sensoriales: dulce, salado, ácido, rasposo y caliente. Al lado de esta lista hay una imagen de frutas y verduras frescas y jugos. El segundo recuadro a la derecha contiene una imagen de una gran variedad de frutas y verduras en bandejas. El tercer recuadro en la parte inferior contiene una lista de objetivos: identificación, seguridad, utilidad, placer y satisfacción. Al lado de esta lista hay una imagen de un niño pequeño sentado a una mesa comiendo un plato de comida.

Evaluación sensorial

- dulce
- salado
- ácido
- rasposo
- caliente

- identificación
- seguridad
- utilidad
- placer
- satisfacción

La información más actualizada y completa se puede encontrar en nuestra web www.color.us.es

P4

PROYECTO DE INGENIERÍA KANSEI-CHISEI EN FABRICACIÓN LEAN

Córdoba, A. (acordoba1@us.es); Aguayo, F. (faguayo@us.es); Lama, J.R. (jrlama@us.es); Peralta, M.E. (mperalta1@us.es); de las Heras, A. (adelasheras@us.es); Luque, A. (aluque2@us.es)

TEP022: Diseño Industrial e Ingeniería del Proyecto y la Innovación

RESUMEN

La presente propuesta se enmarca dentro de la línea de investigación de innovación en los sistemas de fabricación inteligentes y sostenibles, con enfoque en el trabajador, con el objetivo de la formulación de un modelo de orientación neurocientífica para la aplicación de la Ingeniería Kansei-Chisei a entornos de fabricación Lean.

Esta propuesta participa en la ampliación del concepto de ergonomía aplicada a los entornos de trabajo, la cual ha evolucionado desde los conceptos de ergonomía clásica o ergonomía física hacia otros ámbitos relacionados con la incorporación e interacción emocional y racional del diseño. En el ámbito de la ergonomía, el diseño de entornos de trabajo y productos ha evolucionado de una concepción racional centrada exclusivamente en la eficiencia práctica a planteamientos de concepción emocional mediante la incorporación de soluciones de diseño afectivo por Ingeniería Kansei. En la presente propuesta se describirán los objetivos fundamentales para el desarrollo metodológico basado en Ingeniería Kansei-Chisei para su aplicación al diseño de entornos de fabricación Lean a nivel de planta (macro), de puesto de trabajo (meso) y de herramientas (micro); y dos propuestas de incorporación de técnicas de medición para su aplicación en Ingeniería Kansei.

Palabras clave: *Ingeniería Kansei, neurodiseño, sistemas de fabricación*

ABSTRACT

In this paper the feasibility of using techniques of time series analysis to the problem of estimating demand is shown. Works carried out include aspects of initial data preparation, choice of processing tools and analysis using time-series techniques. Application of data mining techniques and comparison with the results of this first phase are possible future works.

This paper is a part of the research of innovation in intelligent systems and sustainable manufacturing, focusing on the worker, with the aim of formulating a neuroscientist model for the application of the Kansei-Chisei Engineering in Lean manufacturing environments.

This proposal expanding the concept of ergonomics applied to the working environment, which has evolved from the classical concepts of ergonomics or

physical ergonomics to other related with the incorporation of emotional and rational interaction design areas. In the field of ergonomics, work environments and products has evolved from a rational conception focused exclusively on the practical efficiency; Kansei engineering allows to incorporate emotional value

The main objectives for methodological development based on Kansei-Chisei Engineering to design Lean manufacturing environments in three levels: plant level (macro) workplace level (meso) and tools level (micro)

Keywords: *Kansei Engineering, neurodesign, manufacturing systems*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En el ámbito laboral, para el diseño de un entorno de trabajo, se puede comprobar si alguien está realizando un trabajo indebidamente midiendo el estado muscular mediante un electromiógrafo (EMG). Otro ejemplo sería captar el interés de un trabajador por determinadas partes de la interfaz de una máquina a través del movimiento ocular mediante un seguimiento con equipos de eyetracking. Por otro lado, se puede conocer si un puesto de trabajo gusta o no mediante la expresión facial de la persona e incluso cuantificando el estado de activación neural del trabajador por electroencefalografía (EEG). A parte de esto hay que tener en cuenta la ergonomía del puesto de trabajo, en base a por ejemplo, al grado de flexión de la cadera, la distancia recorrida...etc, incluyendo la motivación del trabajador la cual puede ser detectada en base a la energía que este necesita para llevar a cabo la tarea.

La presente propuesta de investigación tiene como objetivo el desarrollo y aplicación de un modelo integrador de diseño emocional y diseño racional desde una perspectiva cuantitativa con enfoque neurocientífico centrada en el usuario o trabajador para su aplicación al diseño de entornos de fabricación Lean a nivel de planta (macro), de puesto de trabajo (meso) y de herramientas (micro). La propuesta participa de la evolución de la innovación en los sistemas de fabricación inteligente y sostenible, con enfoque en el trabajador. Para conseguir dicho objetivo se realizará una propuesta metodológica basada en el concepto de Ingeniería Kansei-Chisei. La idea principal para el desarrollo metodológico de la Ingeniería Kansei-Chisei es utilizar el marco metodológico de la Ingeniería Kansei desarrollado por Nagamachi para incorporar el chisei.

El concepto de kansei está estrechamente relacionado con valores afectivos, emocionales del ser humano, el concepto chisei trabaja para aumentar el conocimiento o entendimiento de las descripciones verbales de hechos lógicos.

La propuesta metodológica por Ingeniería Kansei-Chisei hace necesario la definición de un espacio semántico y de un espacio de propiedades.

El espacio semántico es la fase de la Ingeniería Kansei en la cual se establecen los términos kanseis y chiseis que se van a estudiar desde el punto de vista del diseño del entorno de trabajo. La elección correcta de los kanseis y chiseis es de gran

importancia para definir al usuario potencial, ya que este esperará experimentar ciertas emociones con el entorno de trabajo (Nagamachi & Lokman, 2015).

Por otro lado, el espacio de propiedades es la fase de la Ingeniería Kansei en la cual se establecen las propiedades del entorno de trabajo que se van a estudiar desde el punto de vista del kansei y chisei.

METODOLOGÍA

La Ingeniería Kansei, IK (en inglés Kansei Engineering System, KES), es una técnica japonesa desarrollada por Mitzuo Nagamachi que permite cuantificar las emociones que evocan ciertos productos para, a partir de ellas, obtener unos parámetros de diseño concretos. Es una técnica especialmente centrada en el usuario, que tiene en cuenta todos los aspectos emocionales y sensitivos de los futuros consumidores del producto.

"Es una metodología de desarrollo ergonómico de nuevos productos orientada al consumidor, basada en trasladar y plasmar las imágenes mentales, percepciones, sensaciones y gustos del consumidor en los elementos de diseño que componen un producto" (Nagamachi, 2011).

En general, la metodología por IK transforma las emociones, afecto y sentimientos (kanseis) que se desean transmitir al usuario en parámetros de diseño con los que obtener un producto concreto, Figura 1.

Esta metodología nació a finales de la década de los setenta y ha sido incorporado por marcas como Mazda, Mitubishi, Shiseido, Nestle etc. Los productos diseñados bajo ésta estrategia han sido motivo de éxito empresarial (Nagamachi & Lokman, 2010).



Figura 1. Sistema de Ingeniería Kansei

Para el desarrollo metodológico se presentará una propuesta que aúne en un mismo modelo la Ingeniería Kansei y la Ingeniería Chisei, denominando dicho modelo como Ingeniería Kansei-Chisei. Actualmente no existe ningún planteamiento formal de incorporación metodológica al diseño de producto y entornos de trabajo del diseño emocional y del diseño racional. Esta propuesta metodológica se centrará en el desarrollo de la Ingeniería Kansei, añadiéndole la dimensión Chisei o parte racional del diseño.

El objetivo final del desarrollo y aplicación metodológico es ayudar al trabajador a desarrollar sus tareas dentro del entorno de fabricación de una manera placentera (Ingeniería Kansei) y optimizando la eficacia de las tareas que desarrolla (Ingeniería Chisei), lo cual se traducirá en una mejora del sistema de producción, con un enfoque más amplio que el de la clásica mejora de la productividad por la racionalización de los procesos de trabajo o mejora de métodos. El objetivo es conseguir un impacto en la motivación, satisfacción, rendimiento y fiabilidad del trabajo, enlazando así con los principios de los sistemas de fabricación Lean.

En la fabricación Lean la organización pone los controles necesarios y los procesos adecuados para cumplir con el Chisei desde principios de eficacia, eficiencia y productividad, incluyendo las medidas de seguridad y salud:

- La secuencia lógica paso por paso para llevar a cabo el desarrollo del producto.
- El razonamiento lógico para entender el análisis de datos relacionados con los procesos y la demanda.
- Los cálculos de takt time, valor agregado, valor no agregado, etc.

Todos los objetivos planteados en la fabricación Lean como la eliminación de todas las operaciones que no agregan valor al producto, servicio y a los procesos, aumentando el valor de cada actividad realizada y eliminando lo que no se requiere, se realiza bajo un marco de respeto al trabajador y en la búsqueda constante de su satisfacción en el puesto de trabajo. Es en este punto donde tiene su razón de ser la introducción del diseño kansei con el objetivo de mejorar la carga emocional y la afectividad en el desarrollo del trabajo.

La idea principal para el desarrollo metodológico de la Ingeniería Kansei-Chisei es utilizar el marco metodológico de la Ingeniería Kansei, el cual está bien estructurado y cuenta con múltiples aplicaciones en el ámbito del diseño de productos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el desarrollo de la presente propuesta se han planteado una serie de trabajos fin grado enfocados a la incorporación de técnicas de medición emocional y racional utilizando los nuevos equipos adquiridos.

Aplicación de eyetracking en Ingeniería Kansei

La primera propuesta “Aplicación de eyetracking en Ingeniería Kansei” realizada por el alumno José Carlos Poo Sanabria (Grado en Ingeniería en Diseño Industrial y Desarrollo del Producto) y tutorizado por Antonio Córdoba Roldán, tiene como objetivo la utilización de un sistema de seguimiento ocular (Eye-tracking) para la cuantificación de las propiedades relevantes del producto o entorno. El objeto de diseño se centró en la evaluación de mobiliario urbano (banco) para el muelle de New York de Sevilla (Poo y Córdoba, 2016)

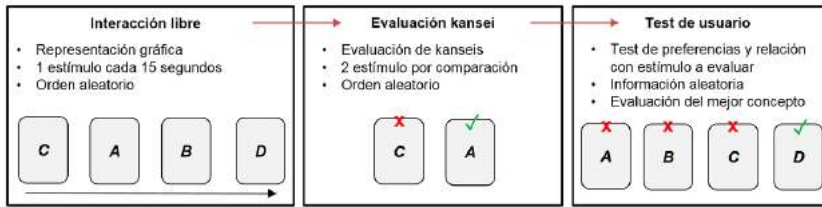


Figura 2. Procedimiento experimental aplicado

El experimento se ha dividido en tres fases, una fase de interacción libre con imágenes de bancos, una segunda fase con evaluación de imágenes de bancos mediante términos kansei y una última fase de comparación y test acerca del producto analizado.

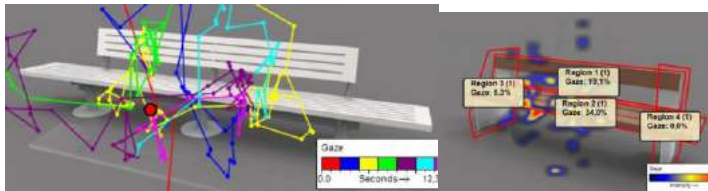


Figura 3. Procedimiento experimental aplicado

Para analizar los resultados se ha aplicado un test de Anova a los tiempos de fijación captados por el sistema de seguimiento ocular, dando como resultado que los tiempos de fijación son independiente de los términos kansei y dependiente de las diferentes áreas visuales en las que se dividió el producto.

Ingeniería Kansei para el neurodiseño de producto industrial mediante electroencefalografía

La segunda propuesta “Ingeniería Kansei para el neurodiseño de producto industrial mediante electroencefalografía” realizada por Emilio Quirós Alcón (Grado en Ingeniería en Diseño Industrial y Desarrollo del Producto) y tutorizado por Antonio Córdoba Roldán tiene como objetivo la utilización de un sistema de captación de actividad neuronal (Electroencefalografía) para la cuantificación de las emociones relevantes del producto o entorno. El objeto de diseño se centró en la evaluación de zapatillas de deporte para público joven (Quirós y Córdoba, 2016)

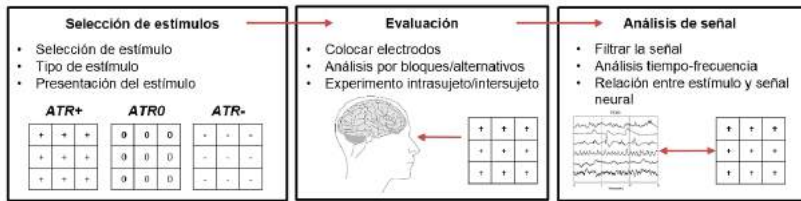


Figura 4. Procedimiento experimental aplicado

El experimento se ha dividido en tres fases, una fase de análisis de estímulos previos (bonitos y feos) para establecer un referente emocional, una segunda fase con evaluación de imágenes de zapatillas mediante términos kansei y una última fase de comparación y test acerca del producto analizado.

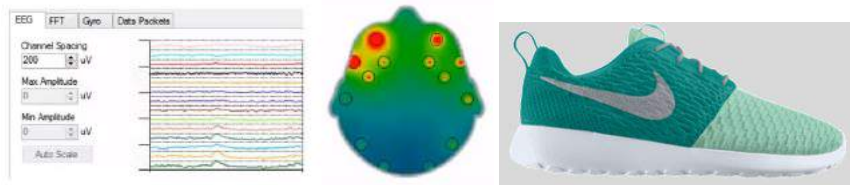


Figura 5. Procedimiento experimental aplicado

Para analizar los resultados se ha aplicado un análisis de Fourier a la señal eléctrica captada por el casco EEG y un test de Anova a los potenciales de activación neuronal captados, dando como resultado la relación que existe a nivel de activación neuronal cuando se percibe un estímulo “bonito” y “feo”.

BIBLIOGRAFÍA

Nagamachi, M. (2011). *Kansei / Affective Engineering*. CRC Press.

Nagamachi, M., & Lokman, A. M. (2010). *Innovations of Kansei Engineering*. CRC.

Nagamachi, M., & Lokman, A. M. (2015). *Kansei Innovation: Practical Design Applications for Product and Service Developmente*. CRC Press.

Poo Sanabria, J.C. y Córdoba Roldán, A. (2016). “Aplicación de eyetracking en Ingeniería Kansei”. Trabajo Fin de Grado. Grado en Ingeniería en Diseño Industrial y Desarrollo del Producto. Escuela Politécnica Superior. Universidad de Sevilla.

Quirós Alcón, E. y Córdoba Roldán, A. (2016). “Ingeniería Kansei para el neurodiseño de producto industrial mediante electroencefalografía”. Trabajo Fin de Grado. Grado en Ingeniería en Diseño Industrial y Desarrollo del Producto. Escuela Politécnica Superior. Universidad de Sevilla.

P5

EVALUACIÓN INTEGRADA DE LA SOSTENIBILIDAD DE PRODUCTOS Y PROCESOS DE FABRICACIÓN

de las Heras, A. (adelasheras@us.es); Aguayo, F. (faguayo@us.es); Lama, J.R. (jrlama@us.es); Córdoba, A. (acordoba1@us.es); Luque, A. (aluque2@us.es)

TEP022: Diseño Industrial e Ingeniería del Proyecto y la Innovación

RESUMEN

La investigación se trata de un estudio bibliográfico referido al Análisis de la Sostenibilidad del Ciclo de Vida (ASCV) del producto de forma integrada en las dimensiones Social, Economía y Ambiental y de su proyección en la Norma ISO 10303. Partiendo del concepto de sostenibilidad y cómo ésta influye en el ASCV de los productos, se realiza el estudio articulando el estado del arte de la sinergia de ambos conceptos y cómo la triple E aborda los aspectos necesarios para una sostenibilidad global de productos en el proceso de diseño y desarrollo. Dada la cantidad de información que se genera e intercambia en el proceso de diseño y desarrollo de productos, la ISO 13030 establece el estándar STEP para el intercambio de datos del modelo del producto. Este estándar se articula en diferentes protocolos referidos a distintas etapas del proceso. Es por esto, que se propone analizar el interés y establecer una perspectiva de las investigaciones y modelos referentes que integre ASCV y STEP.

Palabras clave: ACV, Sostenibilidad STEP Triple E.

ABSTRACT

The research is a bibliographical study based on the analysis of Sustainability Life Cycle Assessment (SLCA) of the product in an integrated manner of the social, economy and environment dimensions and its projection in the Standard ISO 10303. Based on the concept of sustainability and how it influences the SLCA of products, the study is conducted mouting the state of art of the synergy of both concepts and how the triple E addresses the aspects necessary for an overall product sustainability in the design and development process. Given the amount of information generated and exchanged in the design process and product development, ISO 13030 STEP sets the standard for data exchange product model. This standard is divided into different protocols related to various stages of the process. That is why, it intends to analyze the interest and establish a perspective of research and models concerning integrating SLCA and STEP.

Keywords: LCA, Sustainability, STEP, Triple E.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La expansión industrial y la fabricación ha alterado profundamente los sistemas sociales, creando nuevos bienes, dinamizando los sistemas de fabricación y las tecnologías asociadas, diversificando los patrones de consumo, introduciendo nuevas necesidades, alterando las estructuras económicas, sociales y políticas y, fundamentalmente, acelerando el proceso de expansión económica a nivel mundial (Rodríguez 2008).

En la naturaleza se ha instaurado una dinámica de aporte de contaminantes cada vez mayor que, no es capaz de absorber lo que ha estimulado el nacimiento de la política ambiental (Eliceche, Corvalán 2007), y por lo tanto el desarrollo de metodologías de evaluación ambiental con el fin de reducir la huella ambiental del producto en todo su ciclo de vida (Jolliet et al. 2003). Esta conciencia de preocupaciones ambientales ha llevado a la industria de fabricación a ser proactivo en el diseño de nuevos productos, mejorar los ya existentes y desarrollar procesos de fabricación más limpios orientado bajo el desarrollo sostenible..

La definición actual de sostenibilidad data del 1987 cuando se formalizó en el Informe Brundtland (Graedel, Allenby 2009, Bermejo 2001) por parte de una comisión encabezada por la doctora G.H. Brundtland con participación de las distintas naciones para la ONU. “La sostenibilidad o desarrollo sostenible es aquel que satisface las necesidades del presente sin comprometer las necesidades de las futuras generaciones”. Este giro del desarrollo implica un cambio muy importante en cuanto a la idea de sostenibilidad ya que enfatiza en la dimensión Ecológica, introduciendo las nuevas dos dimensiones, Economía y Equidad (social) que crearán la triada más significativa y sobre la que se formulan nuevos conceptos conocida como la triple botton line donde se atiende por igual a las tres dimensiones. La representación de este concepto tiene un carácter fractalizado, focalizando la relación entre los tres conceptos en cada uno de los ejes (figura 1).

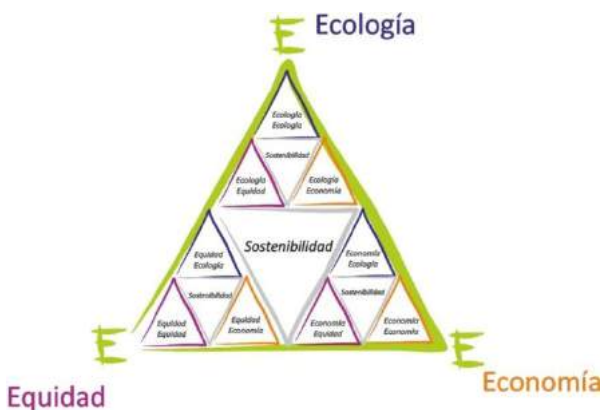


Figura 7: Gráfico de la Sostenibilidad. Triple E

Tras el giro del objetivo central de la sostenibilidad donde la forma de materializar el concepto versa alrededor de los tres ejes de forma equitativa, van surgiendo una serie de metodologías orientadas a la minimización de impactos sobre el medioambiente cuyo punto más representativo es el Análisis del Ciclo de Vida. Es una herramienta metodológica que sirve para medir el impacto ambiental de un producto, proceso o sistema a lo largo de todo su ciclo de vida (desde que se obtienen las materias primas hasta su fin de vida).

Se basa en la recopilación y análisis de las entradas y salidas del sistema para obtener unos resultados que muestren sus impactos ambientales potenciales, con el objetivo de poder determinar estrategias para la reducción de los mismos.

El objetivo principal de la presente comunicación se incardina en el contexto la creación de un Entorno de Modelado, Simulación y Optimización de la Sostenibilidad en Productos y Procesos. El objeto del modelo es formular un entorno de trabajo donde modelar la sostenibilidad integrada en los productos y procesos de fabricación teniendo como base la información arrojada por el análisis del ciclo de vida desde un enfoque integrado bajo el marco de la triple E donde se identifican los impactos de los tres ejes de la sostenibilidad.

El proceso de diseño y desarrollo de productos se lleva a cabo a través de softwares de diseño CAD/CAE/CAM. En dicho proceso existe un intercambio regulado por la normativa ISO 10303, concretamente con las AP203, 214, 224, 240 y 238 que componen el área de aplicación de protocolos de transferencia de datos en todo el proceso de diseño y manufactura de piezas, respaldado por la gestión de un sistema PLM (ingeniería concurrente) (Ye, Zhang 2013) por lo que, la unión de todos los componentes se observa la interacción entre ellos y el punto de partida para un planteamiento preliminar de modelo.



Figura 2: Entorno de Modelado, Simulación y Optimización de la Sostenibilidad.

Debido a los diferentes actores que intervienen en el planteamiento del modelo, se parte del estado del arte de cada uno de ellos, es decir, un estudio bibliográfico articulando la sinergia que existe entre el ACV, la triple E, el proceso de diseño y desarrollo de productos con la aplicación de la norma ISO 10303 y aplicaciones de ACV y sostenibilidad que están incorporando los entornos de CAD/CAE/CAM.

METODOLOGÍA

El concepto de ecología industrial (EI) (Seager, Theis 2002) representa una visión integrada del impacto ambiental de los sistemas industriales, donde una planta industrial no es analizada aisladamente, sino como parte de un conjunto de manera análoga a como una especie es estudiada por los ecólogos como parte de un ecosistema (Graedel, Allenby 2009). No obstante, a veces es necesario considerar el ciclo de vida completo (dimensión temporal) de un producto o una actividad, frente a una perspectiva más centrada en el control de las fuentes de emisión. Esta filosofía de ciclo de vida considera que todas las etapas involucradas en el ciclo de vida de un producto/actividad tienen una responsabilidad en las consecuencias ambientales del mismo y, por lo tanto, un papel que jugar (UNEP 2013).

ACV

El Análisis de Ciclo de Vida (ACV) está formado por 4 fases: Definición de objetivos y alcance del estudio, Análisis de inventario, Evaluación de impacto e Interpretación de resultados (Baumann, Tillman 2004). Desde que en 1969 se publica el primer ACV de un producto con perfil ambiental y de recursos ha sufrido una transformación en cuanto a la orientación y finalidad de éste. Mientras que en su primera fase, hasta los años 90, prevalece la metodología REPA (Resources and Environmental Profile Analysis) (Ayres 2005) donde se cuantificaban los recursos y las descargas ambientales de los productos, hasta que aparecen los softwares de ACV que hoy en día se utilizan, SimaPro, Humberto, GAbi o TEAM, y que supusieron el mayor avance en este tipo de análisis gracias a la conexión con las primeras bases de datos de los impactos y sus categorías que estandarizaban y agilizaban el trabajo así como facilitaban los cálculos de todos los elementos. Tras este desarrollo, se comienza una etapa donde prevalece el "cómo hacer un ACV" gracias al desarrollo de la metodología SETAC y por ello se inicia el desarrollo de la serie ISO 14000 que comienza con los Sistemas de Gestión Ambiental y, posteriormente saldrá a la luz la ISO 14040 de los principios y marco de trabajo del ACV.

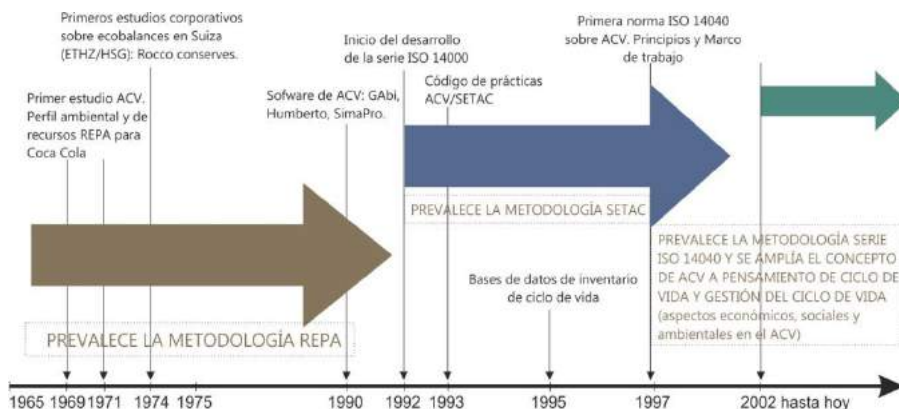


Figura 3: ACV en el tiempo. Fuente: Historia ampliada y comentada del análisis de ciclo de vida (ACV). Chacón Vargas, Jairo.

En cuanto a las metodologías de ACV, pueden incluir modelos de puntos medios y/o de puntos finales (Hauschild et al. 2009). Los modelos de puntos medios "mindpoint" analizan los efectos intermedios al planeta, es decir, todas aquellas categorías de impacto ambiental más cercanas a la intervención ambiental pero que no analizan el daño que provocan a los "habitantes o elementos" del planeta siendo la metodología CML2001 (Guinée et al. 2009) la más representativa y utilizada en la evaluación de ciclo de vida de productos y fabricación. En cambio, los modelos de "endpoint" analizan los efectos finales que provocan sobre los habitantes/elementos del planeta la fabricación del producto. Su metodología por excelencia es Ecoindicador '99 (Goedkoop et al. 2000). Éstos indicadores son los más utilizados en las investigaciones de ACV ya que su interpretación es muy sencilla: cuanto mayor sea el indicador, mayor es el impacto asociado. Cabe destacar la metodología RECIPE, que agrupa ambas perspectivas y cuyo estudio está extendido en muchos sectores: químico, mecánico,.. (Dreyer et al 2003).

Numerosos trabajos se apoyan en esta metodología que convierte el ACV de producto en pensamiento ampliando la perspectiva más allá de los aspectos ambientales (Heijungs 2009, Segun, Kara 2014, Alblas, Van der Giesen et al 2013). Se trata de la conciencia donde el diseño, desarrollo y fabricación del producto adquiere la perspectiva de la sostenibilidad albergada en los tres pilares: Ecología, Economía y Equidad (Dimensión Social). La prioridad comienza a verse reflejada en que estos tres ejes deben tratarse con igual peso en los análisis ya que aportan una perspectiva global y fractalizada en cada uno de ellos (Aguayo et al. 2011). Desde el punto de vista de la dimensión ambiental del ACV lo que más predominan son metodologías de aplicación de este análisis a técnicas de mejora energética en el proceso de fabricación. Así mismo, centrados en el mecanizado existen algunos métodos desarrollados que influyen en el rediseño de los fluidos utilizados en las máquinas de corte o en el impacto y reciclaje del material utilizado para la fabricación (Despeisse et al. 2013).

En los últimos años, alrededor de la unión de éstos dos conceptos: ACV y Triple E (Sostenibilidad) surgen los primeros trabajos donde se lleva a cabo el S-ACV (Análisis Social del Ciclo de Vida) o el E-ACV (Análisis Económico del Ciclo de Vida) sin aparentemente relación, es decir, no incluyen ambos análisis integrados aunque en una lectura algo más profunda de los estudios, la salud ocupacional, la prevención de riesgos o la organización en una planta hacen que exista una relación entre ellos a través del concepto de sistemas de sistemas integrados de gestión ISO 14001, ISO 9001, OHSAS 18001. En el primero de ellos, se adquieren unas categorías de impacto relacionadas con: trabajadores, comunidad local, consumidores y cadena del valor (Macombe 2011, Jorgesen et al. 2008). Se tienen en cuenta impactos que afectan a las personas que fabrican, consumen o distribuyen los productos. Existen varios métodos de implementación de este modelo (Weidema 2005, Norris 2014, Santana et al. 2010) que trabajan en la relación social de los sistemas de fabricación. Catalogan los stakeholders de donde obtienen la información y los datos así como los impactos en referencia a la guía elaborada por la SETAC de 2009 pero no tienen una base de impactos tipificados y estandarizados que puedan estar conectados con un software en la misma línea que el ACV ambiental y que, por tanto, que reflejen el estado social del ACV del producto.

De la misma manera, el E-ACV adquiere categorías de impacto relacionadas con la inversión, beneficios y fabricación de los productos (Norris 2005, Weidema 2006). En cuanto a la integración de los aspectos económicos con el ambientales supone un proceso con mayor proyección en la investigación en la actualidad ya que existen métodos de fabricación que evalúan los riesgos ambientales y económicos obteniendo resultados integrados estimando los costes de los daños ambientales asociados a la fabricación de los productos, obteniendo líneas de actuación en ambas perspectivas (Earles et al. 2013).

Herramientas CAD/CAE/CAM. Intercambio de datos en el ciclo de vida del producto. PLM/STEP

El diseño y desarrollo de productos tiene un significado amplio y técnico: el desarrollo del producto, la relación entre el producto y su usuario, el estudio de su proceso de producción, considerando su ciclo de vida. Por consiguiente, el diseño de un producto es el resultado del análisis de todas las características de diseño que definen el producto en sí.

Hoy en día el diseño y desarrollo de nuevos productos o la modificación de los existentes se ha convertido en un elemento clave y fundamental para la mejora de la capacidad de innovación y competitividad de las empresas industriales.

Cada vez más el “diseño” de los productos es el único elemento que diferencia a un producto innovador de otro que no lo es. Hasta hace poco tiempo, el proveedor fabricaba bajo plano para sus clientes, por ejemplo en sectores tales como automoción o aeronáutica, mientras que en la actualidad, son más comunes los

casos en los que el proveedor debe responsabilizarse del diseño e ingeniería de conjuntos completos y módulos que agrupan diferentes funciones.

Dado que actualmente resulta necesario ofrecer productos de mayor valor añadido, es prácticamente imprescindible adquirir, desarrollar y aplicar eficazmente tecnologías de apoyo a la función de diseño e ingeniería.

Son las herramientas CAD/CAE/CAM/PLM las que soportan todo el ciclo de vida de producto en el diseño, estructura, intercambio de datos, creación de planos. experiencias de producción, simulaciones, prototipos, render,... y todos los elementos necesarios para que una necesidad de la que parte la creación de un producto, pueda ser concebida, diseñada, desarrollada, producida, distribuida y usada con el cliente final.

Cada una de las fases de diseño y desarrollo del producto implica unas herramientas concretas que ayudan y dan soporte a las necesidades de éstas. Es, por tanto, necesario destacar los softwares más destacados y usados que en la actualidad realizan la traducción de necesidades en funciones realizables por el usuario que desarrolla o fabrica el producto.

Dependiendo del uso final del software varían su estructura y sus funciones. Para hacer más inteligible esta división, se introducen cuáles son las áreas de aplicación de los sistemas CAD: 1. AGRICULTURA Y MEDIO AMBIENTE, 2. ARTES GRÁFICAS, 3. ARQUITECTURA E INGENIERÍA DE LA CONSTRUCCIÓN, 4. CALZADO, 5. DISEÑO GRÁFICO Y DIBUJO ARTÍSTICO, 6. ELECTRICIDAD, 7. ELECTRÓNICA, 8. **INGENIERÍA MECÁNICA Y DISEÑO INDUSTRIAL**, 9. PUBLICIDAD E IMAGEN, 10. REDES DE SERVICIO, 11. ROBÓTICA, 12. TEXTIL, 13. TOPOGRAFÍA Y CARTOGRAFÍA

Existen muchas áreas de aplicación de los sistemas CAD que tienen cada una de ellas softwares específicos pero, en este caso, se desarrollaran los softwares más destacados del área de ingeniería mecánica y diseño industrial o áreas relacionadas con ésta ciñéndose al objeto de la comunicación: Catia, SolidWorks, Creo/Proengineer, Autodesk y Solid Edge.

Unido al análisis del estado del arte actual de la inclusión de la sostenibilidad en los softwares específicos señalados, es necesario incluir el concepto de PLM. PLM (Product Life Management) supone el paso de una metodología de diseño tradicional, basado en planos realizados a mano y con una conexión con los demás departamentos mucho más compleja y con poca posibilidad de una gestión de datos del proyecto de manera global, a una metodología de trabajo basado en la ingeniería concurrente de forma que posibilita un soporte de ayuda para controlar la elevada cantidad de información y documentación generado durante el proceso de desarrollo de un producto.

Un sistema PLM (Ye, Zhang 2013) posee una arquitectura disponible para todos los miembros del grupo de diseño y desarrollo del producto, un sistema compartido donde en cualquier punto del ciclo de vida del producto puede accederse a toda la información a generada de manera que se creen un espacio de trabajo común y en donde todas las fases tengan coherencia con lo anteriormente desarrollado y donde cada documento generado se encuentre activo y accesible. Cada usuario puede

acceder, compartir, registrar, copiar, recuperar, validar y guardar datos gracias a una aplicación informática. En la figura se puede observar el esquema básico en el que se apoyan los sistemas PDM/PLM pudiendo sufrir modificaciones o especificaciones concretas en cada uno de los softwares. Por tanto, se arroja un análisis de los diferentes softwares que amplían el mapa de interacción entre los sistemas CAD/CAE, la posibilidad de cambio hacia un sistema PLM sostenible y la utilización de un canal de transmisión de datos con las APs de la normativa STEP.

EMPRESA		USO	HERRAMIENTAS	PLM / PDM	ACV /MOD. SOST.
CATIA	Dassault-Systemes	Sector aeroespacial, transportes, diseño de piezas mecánicas, ergonomía y industria automotriz.	CATIA for Shape Desig CATIA for Mechanical Design & Engineering CATIA for Sys. Eng. CATIA Knowledge CATIA Ergonomics Design and Analysis CATIA Digital Process for Manufacturing	3DS Experiencie ENOVIA	EDW
SOLID WORKS	Dassault-Systemes	Diseño de piezas mecánicas (3D + gestión de planos).	SolidWorks Premium. Solid Works Ent. PDM SolidWorks Simulation. Solid Works Composer. SW Sustainability.	3DS Experiencie Solid Works Enterprise	Sustainability
CREO	PTC	Diseño de piezas mecánicas (3D + gestión de planos).	Creo Simulate. Creo Options Modeler. Creo Illustrate.	WindChill PLM	WindChill Product Analytics
AUTODESK	Autodesk	Diseño arquitectónico, gestión de planos, 3D para uso de render, sector industrial en general.	AutoCAD Civil 3D. Autodesk Inventor. Autodesk Alias. Autodesk Algor Simulation.	Autodesk PLM360	Módulos: Autodesk Alias. Autodesk Algor Simulation.
SOLID EDGE	Siemens PLM Software	Diseño piezas mecánicas de maquinaria, Instalaciones industriales, Productos de consumo, Mobiliario, etc.	Solid Edge Simulation. Solid EdgeManufacturing Solid Edge SP. Solid Edge Drafting and Viewer.	Siemens PLM Teamcenter	

Tabla 1: Tabla de softwares con aplicación PLM y módulo Sostenibilidad

Tras el análisis de los softwares de diseño y su incidencia en la sostenibilidad y el PLM, se observa que todos ellos se encuentran inmersos en un proceso de inclusión y continua mejora de su desarrollo tecnológico. Al mismo tiempo, aflora un handicap

importante en el momento en el que es necesario intercambiar datos entre los softwares o incluso, intentar utilizar los datos arrojados para realizar un ACV del producto o cualquier proceso de análisis de la sostenibilidad y es que existe una falta de estandarización y uniformidad en los datos arrojados.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Como conclusiones a este trabajo, se observan la oportunidad de desarrollo de la investigación en diferentes aspectos que intensifiquen la validez de la propuesta preliminar esbozada.

La primera de las mejoras aportadas por la propuesta preliminar es la integración de las bases de datos de ACV. Dentro de las bases de datos que gestionan los datos del ACV existen bases de datos específicas para los datos Ambientales, otras de ellas que gestionan los datos Económicos y, por último, existen algunas que arrojan datos Sociales pero siempre por separado. La Sostenibilidad es descrita como la integración de estos tres pilares en las mismas proporciones de actuación y en constante transferencia de datos entre ellos, es decir, la fractalización de las dimensiones de la sostenibilidad. Es por ello que, con el apoyo de la representación de la sostenibilidad, se plantea la potencialidad de una integración de las tres tipologías de bases de datos que cree un escenario de intercambio de datos y de normalización de datos. Así mismo, en esta integración, se ve necesario otras bases de datos adyacentes que posean especificaciones de diferentes procesos de fabricación, de técnicas de tratamiento superficiales, técnicas de mecanizado,... para una fabricación integrada y sostenible.

Partiendo de la base de la integración de las tres dimensiones de la sostenibilidad, existe un potencial de trabajo e investigación en la integración de los softwares concretos de desarrollo de ACV social, ambiental o económico softwares en uno solo o en la propuesta de la gestión de los datos que se deriven de la utilización de estos softwares de manera unificada.

En la potencialidad de esta línea de investigación habita la estandarización de los formatos de distribución gracias a la normativa STEP creando un PLM integrado y sostenible gracias al intercambio de información entre los análisis. Derivado de dicha integración y bajo la norma de intercambio de información y archivos y los protocolos específicos de cada sector y proceso de fabricación, puede comenzar el desarrollo de unas traducciones normalizadas y estandarizadas de los resultados del análisis de los diferentes softwares, así como la adaptación en el propio desarrollo de estos a dichas unidades universales de manera que los impactos bajo cualquiera de las dimensiones de la sostenibilidad puedan ser interpretados e incluso representados para su comparación y confrontación.

BIBLIOGRAFÍA

Aguayo, F., Peralta, E., Lama, J.R., Soltero, V.M. (2011). *Ecodiseño: Ingeniería sostenible de la cuna a la cuna*. RC Libros. Madrid.

- Bermejo, R. (2011). *Manual para la economía sostenible*. Ed. Catarata. Madrid.
- Despeisse, M., Oates, M. R., & Ball, P.D.(2013).Sustainable manufacturing tactics and cross--functional factory modelling. *Journal of Cleaner Production*, 42, 31–41.
- Dreyer, L. C., niemann, A. L. & Hauschild, M. Z. (2003). Comparison of three different LCIA methods: EDIP97, CML2001 and Eco-indicator 99 - Does it matter which one you choose? *International Journal of Life Cycle Assessment*, 8, 191-200.
- Eliceche, A. M., S. M. Corvalán & P. Martínez. (2007) Environmental life cycle impact as a tool for process optimisation of a utility plant. *Comput. Chem. Eng.* 31(5-6): 648-656.
- Goedkoop, M. Hofsteletter, P., Müller-Wenk, R. (2000). The ecoindicator 98 Explained. *Internationa Jorunal of Life Cycle Assessment*, 3(6), 352-360.
- Graedel, T. & Allenby, E. (2009). *Industrial Ecology and Sustainable Engineering*. Pearson. New York.
- Guinée, J. et al. (2009). *Handbook LCA-CML*.
- HaHauschild M., Goedkoop M., Guinée J.B., Heijungs R., et al (2009). Analysis of existing Environmental Impact Assessment methodologies for use in Life Cycle Assessment (LCA). *International Reference Life Cycle Data Sysem (ILCD). Background document*.
- Heijungs, R. et al. (2009). "Life cycle assesment and sustainability analysis of products, materials and technologies. Toward a scientific framework for sustainability life cycle anlysis". *Polymer Degradation And Stability*, 95. p.422-428.
- Jolliet, O., M. Margni, R. Charles, S. Humbert, J. Payet, G. Rebitzer & R. Rosenbaum. 2003. IMPACT (2003). A new life cycle impact assessment methodology. *Int. J. Life Cycle Assess.* 8(6): 324-330.
- Jorgesen, A. et al (2013). Analysis of the link between a definition of sustainability and the life cycle methodologies. *International Journal Of Life Cycle Assessment*, vol 18. p.1440-1449.
- Macombe, Catherine. (2011). Recent developments in assessing the social impacts of the product's life cycles. Social LCA seminar, 5-6th May 2011, Montpellier, France.
- Norris, C. B. (2014). Data for social LCA. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 19, 261-265.
- Norris, G. (2005) Integrating Economic Analysis into LCA. *International Journal LCA*.
- Rodríguez Jiménez, J.J. (2008). *Hacia un uso sostenible de los recursos naturales. Universidad Internacional de Andalucía*. Sevilla. ISBN: 978-84-7993-048-6.
- Santana, F. S., Barberato, C. & Saraiva, A. M. (2010). A Reference Process to Design Information Systems for Sustainable Design Based on LCA, PSS, Social and Economic Aspects. *What Kind of Information Society? Governance, Virtuality, Surveillance, Sustainability, Resilience*, 328, 269-280

Seager, P. & Theis, T. L. (2002). A uniform definition and quantitative basis for industrial ecology. *Journal of Cleaner Production*, 10, 225-235.

Segun, K. & Kara, S. (2014). Analysis of the impact of technology changes on the economic and environmental influence of product life-cycle design. *International Journal Of Computer Integrated Manufacturing*, vol 27. p.422-433.

UNEP/SETAC. (2009). Guidelines for Social Life Cycle Assessment of Products. Accessed on December, 2014.

Van der Giesen, R. et al. (2013). Towards application of life cycle sustainability analysis. *Metallurgical Research & Technology*, Vol 110. p.29-36.

Weidema, B. (2005). ISO 14044 also applies to social LCA. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 10, 381-381.

Ye, X. & Zhang, X. (2013). "PLM for multiple lifecycle product". Master Thesis. KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo..

P6

FABRICACIÓN MEDIANTE INNOVADORAS TÉCNICAS PULVIMETALÚRGICAS DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ LIGERA

Montealegre-Meléndez, I.¹ (imontealegre@us.es), Arévalo Mora, C.¹
(carevalo@us.es), Neubauer, E.², Kitzmantel, M.².

⁽¹⁾Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte.
Universidad de Sevilla. España. ⁽²⁾RHP-Technology GmbH, Forschungs-
und Technologiezentrum. Seibersdorf. Austria.

RESUMEN

Hoy en día el interés por desarrollar nuevos materiales que satisfagan las necesidades tecnológicas, conlleva a un estudio continuo en la innovación de los procesos de fabricación. La ventaja que ofrecen las técnicas pulvimetalúrgicas de procesado en caliente convencional (HP) y directa (dHP), suponen un ahorro en tiempo que puede favorecer la viabilidad de nuevos materiales fabricados por estas técnicas. El potencial que presentan en cuanto a sus propiedades los materiales compuestos de matriz de titanio (TMCs), es muy valorado por el sector aeroespacial. La gran limitación de uso de estos materiales en su aplicación en otros sectores se debe en gran medida al alto coste. La línea de investigación creada por este grupo en colaboración con la empresa austríaca RHP-Technology, promueve el estudio-fabricación-caracterización de TMCs fabricados mediante técnicas pulvimetalúrgicas avanzadas de compactación en caliente. Esta colaboración ofrece la posibilidad de producir materiales a la carta desde un punto de vista pulvimetalúrgico. Los materiales estudiados principalmente son materiales compuestos de matriz titanio (TMCs) reforzados con partículas cerámicas como son el boro amorfo (B), el carburo de boro (B₄C) y el diboruro de titanio (TiB₂), con el objetivo de promover reacciones entre la matriz de titanio y las partículas de cerámicos que consoliden nuevos compuestos que actúan reforzando la matriz in situ.

Palabras clave: *Material Compuesto de base Titanio (TMCs), Pulvimetalurgia (PM), Compactación en caliente (HP), refuerzos cerámicos.*

ABSTRACT

Nowadays, the interest in developing novel materials to achieve the technological needs, leads to an ongoing study on innovation of manufacturing processes. The advantages of conventional Hot Pressing technique (HP) and direct Hot Pressing (dHP) involve savings in time in order to promote the viability of new materials manufactured by hot consolidation processes. Titanium Metal matrix Composites (TMCs) offer interesting properties, which are highly valued by the aerospace sector. However, there are some use limitations of these materials in other sectors due to their high cost. The research created by this group in collaboration with the Austrian

research-company RHP-Technology, promotes the study-manufacturing-characterization of these TMCs. This collaboration provides the possibility of manufacturing materials “à la carte” from a point of view of Powder Metallurgy (PM). The materials studied are primarily TMCs reinforced with ceramic particles as boron amorphous (B), boron carbide (B₄C) and titanium diboride (TiB₂). By the addition of these ceramic materials to the matrix, in situ reactions between the matrix and the ceramic reinforcement are expected. In this respect, the titanium matrix becomes reinforced.

Keywords: *Titanium metal matrix composites (TMCs), Powder metallurgy, hot pressing, and ceramic reinforcements.*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En los últimos años, la cada vez mayor presencia de materiales compuestos en el sector aeronáutico, ha potenciado las líneas de investigación y desarrollo para este tipo de materiales. En particular, los materiales compuestos de matriz metálica ligera han ido sustituyendo a otros tipos de materiales metálicos, con el fin de reducir el peso de las aeronaves. Las ventajas del empleo de matrices de base titanio para la fabricación de materiales compuestos han contribuido a que entorno a estos materiales se planteen y se generen líneas de investigación de gran interés tecnológico [1,2]. Así, con la premisa de diseñar nuevos materiales con unas propiedades especialmente optimizadas para una aplicación concreta, el proceso de fabricación que sin duda ha ofrecido una mayor versatilidad en esta línea es la Pulvimetalurgia [3]. Y es que la capacidad de realizar una elección adecuada de los constituyentes del material, así como la obtención de piezas acabadas o semi-acabadas (gracias a la alta precisión dimensional del proceso) se presentan como importantes y atractivas ventajas frente a procesos de fabricación tradicionales como el mecanizado o la fundición [4].

En esta investigación se estudiarán diferentes especímenes de TMCs fabricados mediante las técnicas pulvimetalúrgicas de compactación en caliente, conocidas como Hot Pressing (HP) y direct Hot Pressing (dHP) [5,6]. La bondad de estos métodos de fabricación reside en la brevedad del proceso en sí, gracias a la ejecución simultánea de temperatura para el sinterizado bajo presión uniaxial sobre los polvos que conformarán la pieza final. Un ahorro de tiempo a la hora de manufacturar piezas densas, es una ventaja que ofrecen estas técnicas de compactación en caliente frente a otras técnicas pulvimetalúrgicas tradicionales.

Como refuerzo se emplean una variedad de materiales particulados cerámicos como son el boro, el carburo de boro y el diboruro de titanio. El fin de usar este tipo de cerámicos es promover reacciones in situ entre ellos y la matriz de titanio originando nuevos compuestos que actúan como refuerzo potenciando propiedades de la matriz como la dureza y la rigidez específica [7-9] Los objetivos del presente estudio son por un lado la valoración de los efectos de cada uno de los refuerzos empleados en las propiedades finales de las matrices de titanio reforzadas, y por otro lado la realización de una comparativa entre los resultados obtenidos tras la caracterización

de los TMCs fabricados por las dos técnicas. De este modo se pretenden detallar los factores de influencia más significativos desde el punto de vista del refuerzo usado y la técnica de compactación en caliente empleada.

METODOLOGÍA

Materiales

Para la fabricación de los TMCs se ha empleado un tipo único de polvo de Ti de gran pureza, conocido comercialmente como Ti grado 1. En referencia a los refuerzos empleados, cinco polvos diferentes de materiales cerámicos han sido usados tratando así de evaluar cómo afectan cada uno de ellos en las propiedades de los TMCs producidos. Los polvos cerámicos empleados son un tipo de polvo de B amorfo, dos tipos de B_4C considerados por su tamaño medio de partícula como B_4C sub-micro y B_4C micro, además de otras dos variedades de polvo de TiB_2 que, de igual manera, se han seleccionado por su tamaño y nombrado como TiB_2 sub-micro y TiB_2 micro.

Se ha realizado una caracterización de los polvos de partida, determinando su tamaño medio de partícula y su morfología. El equipo de análisis empleado para el estudio granulométrico de los distintos polvos, mediante la técnica de difracción láser, ha sido el equipo Mastersizer2000. En el microscopio electrónico de barrido (SEM), JEOL6064LV equipado con una energía dispersiva de rayos X (EDS), se han tomado imágenes de los distintos polvos para evaluar su morfología (Figura 1).

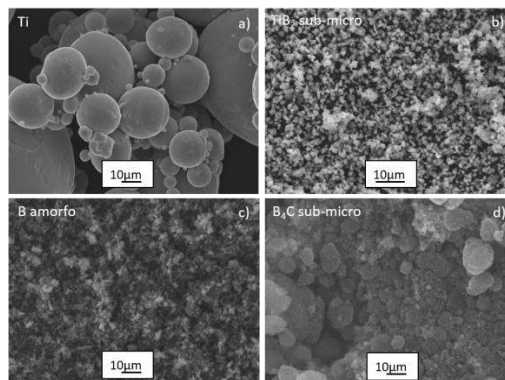


Figura 8: Imágenes de SEM de los polvos de partida: a) Ti grado 1, b) TiB_2 sub-micro, c) B amorfo y d) B_4C sub-micro.

En la Tabla 1, se pueden apreciar las diferencias de tamaños medio de partícula, entre los polvos considerados como sub-micro y micro para los materiales de TiB_2 y B_4C . Este hecho es importante de valorar, puesto que dentro de los objetivos del presente trabajo se encuentra la determinación de la influencia del tipo de refuerzo sobre las propiedades finales de los TMCs, no sólo por la naturaleza del material

cerámico, sino por el tamaño de los mismos. Los valores obtenidos del tamaño de partículas sub-micro no son precisas debido a la aglomeración que presentaban.

Material	Distribución granulométrica (μm)
	D_{10} - D_{50} - D_{90}
Ti grado 1	11,88 - 28,13 - 51,42
Boro amorfo	0,74 - 2,44 - 14,51
TiB ₂ micro	1,66 - 4,77 - 9,69
TiB ₂ sub-micro	1,68 - 3,22 - 6,50
B ₄ C micro	2,90 - 19,96 - 136,22
B ₄ C sub-micro	1,18 - 2,85 - 6,33

Tabla 2: Estudio granulométrico de los polvos de partida

Proceso de fabricación de los TMCs

Los materiales fabricados han sido en primer lugar matrices puras de titanio comercialmente puro grado 1, con el fin de tomarlas como material de referencia. Posteriormente, con distintas combinaciones de los materiales particulados anteriormente descritos, se ha procedido a fabricar TMCs. Las composiciones estudiadas se fijan en 0,9% en volumen (%vol.). Además, con objeto de comparar las técnicas de fabricación que se han empleado, idénticas composiciones de TMCs se han procesado por sendas técnicas HP y dHP. La preparación de las distintas mezclas de polvos se ha llevado a cabo siguiendo un protocolo que se estableció y optimizó en trabajos previos de los autores. Para cada tipo de TMCs, el polvo de la matriz se mezcló con el correspondiente refuerzo empleando el porcentaje en volumen fijado (0,9%vol.). Para realizar una óptima mezcla de materiales, se emplearon bolas de óxido de circonio con un diámetro de 3mm. El disolvente ciclohexano fue el empleado como medio húmedo para llevar a cabo el proceso de mezclado durante 12 horas en el mezclador Sintrix. Tras las 12h de mezclado, el ciclohexano fue eliminado mediante evaporación del mismo en un horno tubular a 100°C y vacío. Para evitar posibles aglomeraciones entre las partículas se realizaron, primero un tamizado de los mismos y una posterior mezcla en seco sin bolas. Una vez preparadas las distintas mezclas de polvos, se procede a la etapa de compactación en caliente para la fabricación de los TMCs.

Tanto para HP como para dHP se emplearon matrices de grafito con sección circular, siendo la geometría final de las muestras platos cilíndricos con espesores previamente fijados (5mm). Dependiendo de la técnica de procesado, HP o dHP, se obtuvieron platos con diferentes diámetros 100mm y 80mm, respectivamente. Los polvos a compactar fueron depositados en el interior de dichas matrices, las cuales se protegieron con papel de grafito recubierto por nitruro de boro. La disposición de este recubrimiento tuvo como fin evitar la reacción entre el grafito de la matriz y el material de base titanio. Conociendo la densidad teórica de cada mezcla de polvos y el volumen del plato a fabricar, se calcularon las masas de polvos depositadas en las matrices de grafito para cada técnica. Una vez se prepararon las matrices, se

posicionaron en las máquinas correspondientes. El equipo de HP fue HPW 315-400-2200-1000-PS, sinterizando durante 2h a 900°C; se ejerció una presión de 30MPa en alto vacío. El equipo de dHP fue una máquina de diseño propio de la empresa RHP Technology GmbH denominado DSP 518. Los parámetros de procesado para este equipo fueron 15min a 900°C, 30MPa y alto vacío. Las técnicas de compactación en caliente además de diferenciarse en las dimensiones de las matrices de grafito a emplear ofrecen determinadas ventajas una frente a otra. Si se considera el tiempo de procesado y la rampa de calentamiento, como parámetros de interés de fabricación, mediante la técnica dHP se consigue manufacturar muestras densas en menores tiempos bajo altas rampas de calentamiento que para HP. La limitación de esta técnica es la geometría final de las muestras que no pueden exceder diámetros superiores a 80mm, frente a los 100mm que se pueden producir mediante HP. Ambas técnicas tienen la ventaja de poder trabajar a alto vacío.

Caracterización de los TMCs

Una vez fabricadas las muestras, se realizó un estudio minucioso de las distintas microestructuras además de una serie de mediciones y ensayos para caracterizarlas. Completando la caracterización de los TMCs, mediciones de difracción de rayos X fueron realizadas con el objetivo de tratar de verificar en algunos TMCs la presencia de refuerzos formados in situ; para ello se empleó el equipo de difracción de rayos X de la marca Bruker modelo D8 Advance A25. El análisis microestructural se llevó a cabo mediante el empleo del microscopio óptico “Óptico Nikon Model Epiphot 200” y el equipo SEM JEOL 6460LV, previamente mencionado en la caracterización de los polvos. Además de observar las microestructuras de los TMCs, se procedió a la medición del tamaño de grano que presentaban los materiales. Para el cálculo del tamaño de grano se empleó el método de intercepción lineal (ASTM E112). Mediante el método de Arquímedes, se determinó la densidad de los TMCs compactados. La dureza Vickers, cuya medición se basó en la norma UNE-EN-ISO 6507-1, se llevó a cabo en el equipo “Qness Q10M”. Los ensayos de tracción se realizaron bajo la norma UNE EN 10002-1, utilizando para ello el equipo “Instron 5505”. En este mismo equipo se ensayaron a flexión las muestras, considerando las normas ASTM E290, ISO 7438 y JIS Z2248, que describen los requisitos para los test de flexión mediante los que se valora la ductilidad de materiales metálicos. La forma y dimensiones de las probetas quedaron reguladas por la norma UNE EN 10002-1:2002, para lo que se tuvo que cortar rigurosamente cada uno de los platos fabricados considerando estas exigencias geométricas (Figura 2). Es por ello por lo que la preparación metalográfica se realizó a cada una de las partes cortadas de los distintos platos.

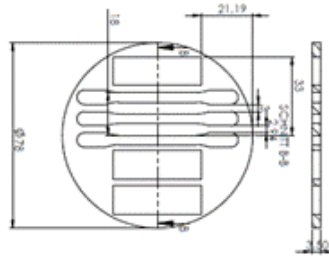


Figura 9: Esquema representativo de las piezas que se extraen para su caracterización de un plato de TMC

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presentación de los resultados y la discusión de los mismos se han planteado desde un punto de vista microestructural, relacionado directamente con las propiedades obtenidas; siempre referenciando los tipos de refuerzos usados (B, TiB₂ micro, TiB₂ sub-micro, B₄C micro y B₄C sub-micro) y las técnicas empleadas (HP y dHP) para la producción de los TMCs.

Análisis microestructural

- Influencia de la técnica de fabricación:

Partiendo de las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica (MO) se han podido determinar notables diferencias en las microestructuras observadas cuando, para el mismo tipo de refuerzo, se emplea HP o dHP; como puede apreciarse, en el caso de TMCs reforzados con 0.9%vol. de B amorfo, en las Figura 3 y Figura 4. Ligeramente se aprecian mayores tamaños de grano para los procesados mediante HP. Esto es algo que cabría esperar ya que durante 120 min el material está sometido a 900°C, frente al fabricado vía dHP que se procesa durante 15min.

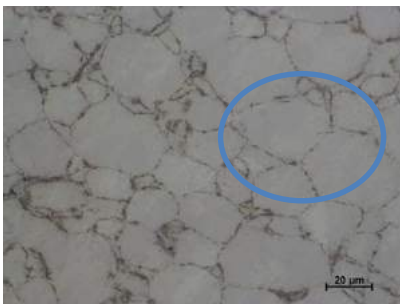


Figura 10: MO imagen TMCs+B vía H



Figura 11: MO imagen TMCs+B vía dHP

- Efecto del tipo de refuerzo:

Valorando las microestructuras de los TMCs reforzados con micro y sub- micro partículas se puede comprobar como en el caso de B_4C , el refuerzo en su totalidad queda homogéneamente distribuido circundando los granos de la matriz de Ti, independientemente de la técnica de procesamiento empleada (véase Figuras 5 a 8). Comparando la distribución de sub-micro partículas con la microestructura de TMCs reforzados con micro partículas de B_4C , se observó como las micro partículas de B_4C en determinados puntos formaron ciertas aglomeraciones (Figuras 5 y 6).

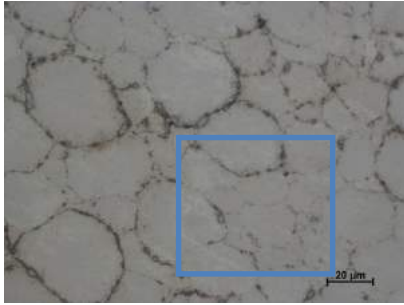


Figura 12: MO imagen TMCs+B₄C vía HP

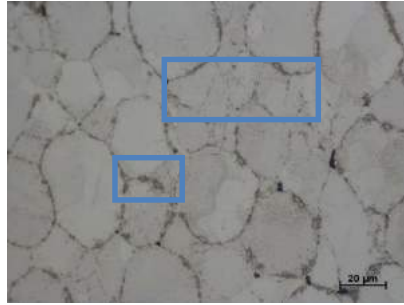


Figura 13: MO imagen TMCs+B₄C vía dHP

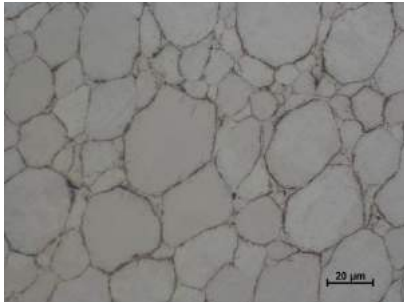


Figura 14: MO imagen TMCs+B₄C vía HP dHP

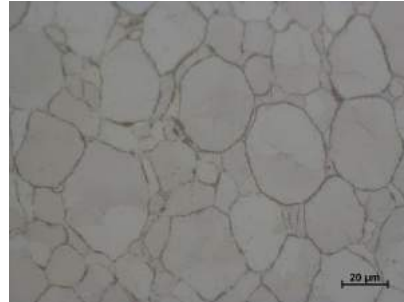


Figura 15: MO imagen TMCs+B₄C vía dHP

En las microestructuras de TMCs reforzados con TiB_2 micro y sub-micro observadas mediante SEM, se pudo ver como las aglomeraciones de refuerzo presentes en dichos TMCs contribuyeron a la formación a su vez de una porosidad residual (véase Figuras 9 y 10).

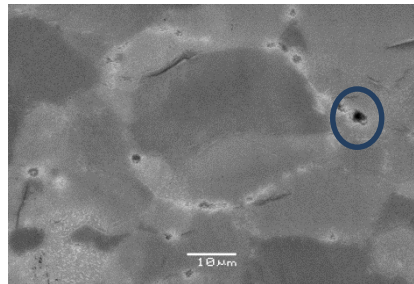
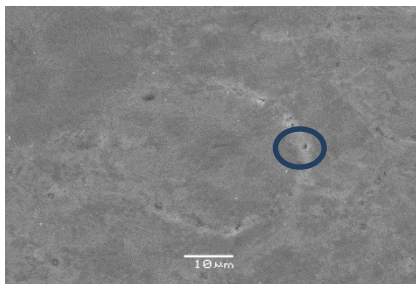


Figura 16: SEM-SE imagen TMCs+sub-micro TiB_2 via dHP

Figura 17: SEM-SE imagen TMCs+micro TiB_2 via HP

Difracción de rayos X

Para verificar si se formaron nuevos compuestos (TiC y $TiBx$), en determinados TMCs se realizaron ensayos de difracción de rayos X. En concreto se analizaron los TMCs reforzados con B amorfo y B_4C micro. Debido a la poca cantidad de refuerzo añadido (0,9%vol.), la detección de los compuestos de base carbono y boro, formados presumiblemente, no fue del todo muy notoria. Cabe destacar que el espectro del TMCs reforzado con B amorfo presentó picos cuyas bases fueron ligeramente más anchas (Figura 11) que en el otro espectro para TMCs reforzado con micro B_4C (Figura 12); esto fue debido al amorfismo que presentaba el refuerzo añadido.

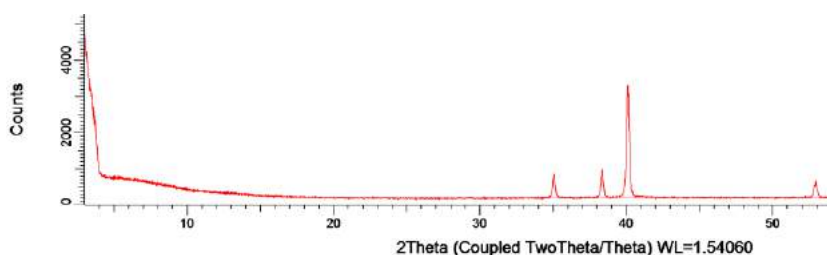


Figura 11: Titanio puro con 0,9% vol. de boro amorfo

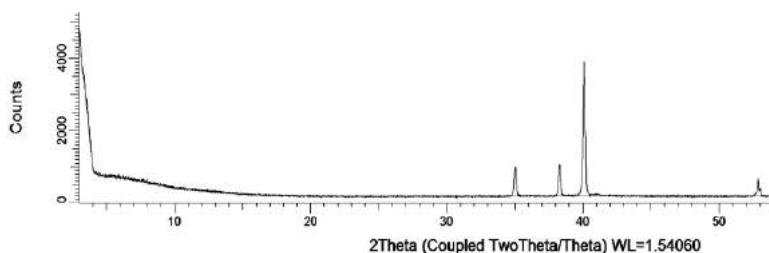


Figura 12: Titanio puro con 0,9% vol. micro B_4C

Propiedades físicas y mecánicas de los TMCs

La Tabla 2 presenta los valores obtenidos tras las medidas de densidad, dureza y propiedades mecánicas a tracción y flexión.

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones extraídas de este trabajo se sintetizan considerando:

- Influencia de las técnicas de fabricación (HP y dHP):

En primer lugar, las dos técnicas son efectivas, ya que los materiales que se han fabricado presentan una porosidad mínima, que no llega en ningún caso al 1%. Sin

embargo, al aumentar el tiempo de fabricación, es decir, con la técnica HP, se observó mayor tamaño de grano y menores valores de dureza y propiedades mecánicas, a pesar de presentar los TMCs mejores valores de densificación.

- Efectos de los materiales de refuerzo empleados:

Al reforzar la matriz de Ti se consiguió aumentar la dureza y las propiedades mecánicas de los TMCs con respecto a la del Ti puro. Al analizar el comportamiento de los refuerzos se llegó a la conclusión de que TMCs con mejores propiedades fueron aquellos donde los refuerzos se dispersaron de forma más óptima, siendo estos las partículas de B₄C (micro y sub-micro).

Material	Parámetros del proceso				Densificación			Dureza (HV 10)	Prop. Tracción			Prop. Flexión		
	T _p (°C)	t (min)	R (°C/min)	ρ _{teórica} (g/cm ³)	ρ _{med} (g/cm ³)	P _{relativa} (%)	G _{máx} (MPa)		σ _{0,2} (MPa)	E _{máx} (%)	E (GPa)	UBS (MPa)	E _{máx} (%)	
Ti	HP	900	120	10	4,51	4,47	99,10	180±3	524,1	395,4	20,5	85,7	3100	17,0
	dHP	900	15	100	4,51	4,17	92,42	144±5	387,8	299,6	32,7	123,6	2364	19,2
Ti+Boro amorfo	HP	900	120	10	4,49	4,33	95,55	220±2	675,1	519,0	8,2	98,3	3250	6,5
	dHP	900	15	100	4,51	4,20	93,51	285±25	686,4	562,3	8,5	118,7	2459	7,3
Ti+TiB ₂ micro	HP	900	120	10	4,51	4,42	98,08	233±3	648,7	501,8	14,9	91,7	3750	12,5
	dHP	900	15	100	4,51	4,18	92,62	233±10	639,6	505,4	20,9	123,8	2368	10,0
Ti+TiB ₂ sub micro	HP	900	120	10	4,51	4,38	97,10	224±6	670,9	507,0	14,9	91,0	3450	7,5
	dHP	900	15	100	4,49	4,17	92,37	247±9	667,7	557,2	18,2	135,2	2583	13,0
Ti+B ₄ C micro	HP	900	120	10	4,51	4,38	97,26	228±5	674,64	586,0	10,5	121,9	3550	4,8
	dHP	900	15	100	4,51	4,20	93,13	259±13	531,7	455,1	13,1	130,4	2988	10,1
Ti+B ₄ C sub micro	HP	900	120	10	4,51	4,31	95,78	250±4	741,2	546,7	12,0	112,7	3950	7,0
	dHP	900	15	100	4,51	4,17	92,63	259±10	779,4	701,6	13,0	135,6	2785	7,3

Tabla 1: Resultados obtenidos tras la caracterización de los TMCs

El refuerzo más relevante en cuanto a su influencia sobre las propiedades finales de TMCs fue B₄C sub-micro donde los granos de la matriz de Ti se vieron bloqueados de forma notable en su crecimiento por las partículas circundantes de B₄C. Esto contribuyó a unas propiedades mejores para estos TMCs. En el caso del B amorfo se apreciaron pequeñas aglomeraciones, pero distribuidas de forma homogénea. Sin embargo, las partículas de TiB₂ (micro y sub-micro) se distribuyeron de forma no

homogénea en la matriz, por lo que no bloquearon el crecimiento de granos; esto supuso un descenso de las propiedades de TMCs reforzados con TiB₂.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación no hubiera sido posible sin la colaboración mantenida con la empresa austriaca RHP-Technology GmbH. Es de agradecer la ayuda prestada en el laboratorio por los técnicos y por los alumnos, cuyos trabajos fin de grado han contribuido notablemente a esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Campbell, FC. (2006). *Chapter 9- Metal Matrix Composites, in Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*. Oxford, UK: Elsevier Science.
2. Boyer, RR. (1996). An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Materials Science and Engineering A*. 213, (1-2). 103-114.
3. German, RM. (2005). *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*. New Jersey, USA: ed. MPIF.
4. Gofrey, TMT, Goodwin, PS and Ward-Close, CM. (2000). Titanium Particulate Metal Matrix Composites – Reinforcement, Production Methods, and Mechanical Properties. *Advanced Engineering Materials*. 2, (3). 85-91.
5. Bolzoni, L et al. (2012). Inductive hot-pressing of titanium and titanium alloy powders. *Materials Chemistry and Physics*. 131, (3). 672-679.
6. Bose, A and Eisen W. (2003). *Hot consolidation of powders and particulates*. New Jersey, USA: ed. MPIF.
7. Jimoh, A, Sigalas, I and Hermann M. (2012). In Situ Synthesis of Titanium Matrix Composite (Ti-TiB-TiC) through Sintering of TiH₂-B₄C. *Materials Sciences and Applications*. 3. 30-35.
8. Vadayar, KS, Rani, SD and Prasad VVB. (2014). Effect of Boron Carbide Particle Size and Volume Fraction of TiB-TiC Reinforcement on Fractography of PM Processed Titanium Matrix Composites. *Procedia Materials Science*. 6. 1329-1335.
9. Radhakrishna Bhat, BV, Subramanyam, J and Bhanu Prasad, VV. (2002). Preparation of Ti-TiB-TiC & Ti-TiB composites by in-situ reaction hot pressing. *Materials Science and Engineering A*. 325, (1-2). 126-130.

P7

REOLOGÍA APLICADA & TECNOLOGÍA DE COLOIDES. APLICACIONES EN INGENIERÍA DE PRODUCTOS

Muñoz, J. (jmunoz@us.es); Alfaro, M.C. (alfaro@us.es), Ramírez, P. (pramirez@us.es); Calero, N. (nuriacalero@us.es); García, M.C. (mcgarcia@us.es); Trujillo-Cayado, L.A. (ltrujiillo@us.es); Carmona, J.A. (joseacarmona@us.es); Santos, J. (jsantosgarcia@us.es)
TEP943: Reología Aplicada. Tecnología de Coloides.

RESUMEN

La estrategia actual de investigación del grupo de Reología Aplicada y Tecnología de Coloides de la Universidad de Sevilla se centra en tres objetivos. Los proyectos de investigación en Ingeniería Química desarrollados en Europa durante la primera parte del siglo XXI deben tener como objetivo a) actualizar la información acerca del estado del conocimiento en las temáticas de investigación básica e ir más allá de las fronteras de los conocimientos actuales (Investigación Básica), asumiendo riesgos de viabilidad en caso necesario, b) fomentar la investigación y los proyectos en colaboración con empresas así como la transferencia del conocimiento (Investigación Aplicada) y c) mejorar los programas de formación de alumnos de grado, posgrado y doctorandos así como de los profesionales del sector. Este grupo de investigación está especialmente involucrado e interesado en la ingeniería del producto. Actualmente en diferentes tipos de dispersiones, como emulsiones, suspensiones, suspoemulsiones, biopolímeros y disoluciones de tensioactivos y cristales líquidos. Las técnicas experimentales utilizadas aportan información muy útil en las escalas micro y nanométricas. Finalmente, subrayar que uno de los objetivos de la ingeniería del producto consiste en prever las propiedades funcionales y en servicio de un producto en función de la evolución de su nano, microestructura.

Palabras clave: *Reología, Coloides, Emulsiones, Ingeniería del Producto, Procesado.*

ABSTRACT

The research strategy of the Applied Rheology and Technology of Colloids Group of the University of Sevilla focuses on three main targets. We put forward that the chemical engineering research projects to be undertaken in the first part of the 21st century in Europe must point to a) get a deeper insight into the state-of-the art of fundamental research subjects and going far beyond the frontiers of present knowledge (Fundamental research), b) promote collaborative research projects with companies as well as transfer of technology (Applied research) and c) enhance training programmes for Degree, Master and Ph.D. students and professionals. This research group is mainly concerned with the product engineering of different types of dispersions, involving emulsions, suspensions, suspoemulsions, biopolymer and

surfactant solutions and liquid crystals. The experimental techniques used can provide useful information in the nano and micro scales. Understanding that the performance and handling properties of a real complex product depends on the evolution of its nano, micro or macrostructure is vital for the so-called product engineering.

Keywords: *Rheology, Colloids, Emulsions, Processing, Product Engineering*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La reología es la ciencia del flujo y la deformación de la materia (materiales líquidos, líquido-cristalinos, semi-sólidos y sólidos no ideales) bajo el efecto de una fuerza aplicada. Un sólido ideal se comporta como un muelle elástico de acuerdo a la ley de Hooke. Por el contrario, un líquido ideal cumple la ley de Newton para el flujo laminar en cizalla de fluidos. Hay numerosos materiales que muestran simultáneamente propiedades elásticas y viscosas, o lo que es lo mismo, que exhiben propiedades viscoelásticas. Es necesario conocer y comprender las propiedades reológicas para el desarrollo y manipulación de una gran cantidad de productos que se clasifican como sistemas coloidales. Los coloides son dispersiones basadas en unidades estructurales cuyas dimensiones van desde nanómetros hasta micrómetros. Estas propiedades reológicas y coloidales de muchos productos están influenciadas y definidas por el efecto conjunto y cooperativo de la formulación, las condiciones de procesado, ambientales y tiempo de envejecimiento. Así, todos estos factores influyen en su nano/micro-estructura y por tanto en su consistencia, propiedades de flujo y en la estabilidad física.

Todos estos aspectos forman parte de los objetivos de investigación del grupo “Reología Aplicada. Tecnología de Coloides” de la Universidad de Sevilla. Los proyectos de investigación más recientes de este grupo han sido subvencionados por la Secretaría de Estado de Investigación Desarrollo e Innovación (Ministerio de Economía y Competitividad, Gobierno de España), programa europeo FEDER y por la Junta de Andalucía. Estos proyectos tienen como objetivos principales el desarrollo y estudio de geles, emulsiones alimentarias formuladas con biopolímeros y emulsiones aceite-en-agua y emulsiones múltiples concentradas formuladas con disolventes verdes, aceites esenciales, tensioactivos ecológicos, polisacáridos y arcillas naturales, como estabilizantes.

El Grupo apuesta por la formación de investigadores en Centros de referencia. Así, algunos investigadores del grupo de investigación han obtenido financiación para formarse en centros de investigación con prestigio internacional, como la Universidad de Harvard, Universidad de Lisboa, Instituto Max-Planck de Postdam, Universidad de Birmingham, Universidad de Loughborough, Universidad de Huelva o Instituto de Química Avanzada de Cataluña (IQAC, CSIC). Además, se han llevado a cabo numerosos proyectos aplicados y programas de formación en colaboración con empresas privadas como Abengoa Research, CEPSA-QUÍMICA, Persán, Reckitt-Benckiser o Instrumentos Físicos Ibérica (iFi). Los objetivos de estas investigaciones fueron la reología de biomasa, estudio de la microestructura y de la reología de

dispersiones acuosas de nuevos tensioactivos para mejorar la recuperación de petróleos, la microestructura, estabilidad física y propiedades reológicas de detergentes tipo gel, suavizantes y detergentes líquidos así como el estudio de las propiedades viscoelásticas de fluidos de calibración. En términos generales, gran parte de los estudios llevados a cabo por este grupo de investigación se benefician de la ventaja que supone la aplicación de una metodología basada en la combinación de técnicas experimentales. Se usan diversas técnicas reológicas (curvas de flujo en estado estacionario, ensayos transitorios, de fluencia, viscoelásticos oscilatorios, estudios reo-cinéticos) y reo-ópticas (análisis microestructural bajo flujo en cizalla controlado), propiedades interfaciales (para evaluar las propiedades superficiales y emulsionantes de los tensioactivos), difracción láser (para determinar distribuciones de tamaños de partícula y diámetros medios de partícula y gota), multiple light scattering (técnica no intrusiva, extremadamente sensible para el estudio de la estabilidad física de dispersiones complejas en función del tiempo, lo que permite obtener y modelizar la cinética de desestabilización), microscopía (luz transmitida, luz polarizada, contraste de fase, laser confocal, cryo-SEM), DSC, medidas del potencial-Z, conductividad electrolítica, etc. Los equipos de procesado se basan en técnicas de mezclado a alta cizalla, homogenización por sistemas rotor-estátor, homogenización por válvula a presión, homogenización por microcanales (tecnología Microfluidizer) y homogenización mediante molino coloidal a escala de planta piloto. Para el control de la temperatura tanto en el procesado como en el almacenamiento de muestras se usan baños (circuladores) y estufas/hornos de temperatura controlada.

Desde un punto de vista científico, muchos de los productos o sistemas estudiados comparten una estructura similar: disoluciones micelares o de vesículas, tensioactivos en forma de cristales líquidos, dispersiones de polímeros, geles fluidos y geles débiles, suspensiones, emulsiones de tamaño medio de gotas submicrónico y suspoemulsiones. Esto hace que sea más sencillo sacar conclusiones basadas en las aproximaciones proporcionadas por la tecnología de coloides y el desarrollo de productos en el marco de la llamada ingeniería del producto. En concreto, los principios físico-químicos y de la ingeniería se utilizan para la formulación y el procesado de productos, objetivos que son claramente interdependientes. El uso de una formulación y un tipo y condiciones de procesado dan lugar a una determinada microestructura. Dicha microestructura es responsable de propiedades funcionales como la consistencia, estabilidad física, viscoelasticidad o aspecto visual de un producto. Además, se debe considerar que las propiedades funcionales y en servicio de estos sistemas están relacionadas con un cambio en la microestructura como consecuencia de cambios “ambientales”, como la temperatura, humedad, pH, fuerza iónica o efectos derivados del transporte (ej: flujo en cizalla). En otros casos, el tiempo de envejecimiento del producto provoca cambios en la microestructura debido a diferentes fenómenos (cristalización, floculación de gotas, coalescencia, cremado, sedimentación, agregación de partículas, degradación microbiana, fotorreacción, procesos de oxidación, etc.). Los proyectos y estudios llevados a cabo por este grupo de investigación están destinados al estudio de todos estos aspectos y problemas.

El objetivo de este trabajo es mostrar algunos de los resultados de este grupo de investigación en distintos campos de estudio, de manera que se ponga de manifiesto la importancia del estudio de la microestructura y propiedades reológicas y coloidales para el desarrollo de nuevos productos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un ejemplo de la estrategia mencionada anteriormente se encuentra en la formulación, preparación y caracterización de emulsiones con diámetros submicrónicos. Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable de dos fases líquidas inmiscibles, en la que una de ellas (fase dispersa) está dispersa en la otra (fase continua) en forma de pequeñas gotas. Las emulsiones se pueden clasificar en dos grupos: emulsiones simples y emulsiones múltiples. Las emulsiones simples son de dos tipos:

- Aceite-en-agua (O/W), que consisten en pequeñas gotas de aceite dispersas en una fase acuosa (figura 1). Ejemplos de este tipo de sistemas son la mayonesa, la leche, numerosas cremas cosméticas o productos agroquímicos, como algunos pesticidas o fungicidas.
- Agua-en-aceite (W/O), las gotas de agua están dispersas en una fase oleosa. Un ejemplo de esta clase de emulsiones es la margarina o emulsiones de algunos crudos de petróleo.

Las emulsiones múltiples constituyen sistemas más complejos, como las emulsiones aceite-en-agua-en-aceite (O/W/O) o las agua-en-aceite-en-agua (W/O/W), también denominadas emulsiones dobles. Por ejemplo, las emulsiones W/O/W se componen de gotas acuosas dispersadas dentro de gotas oleosas, que a su vez están dispersas en una fase acuosa externa. Una emulsión se compone fundamentalmente de una fase oleosa, una fase acuosa, un agente emulsionante y en ocasiones al menos un estabilizante.

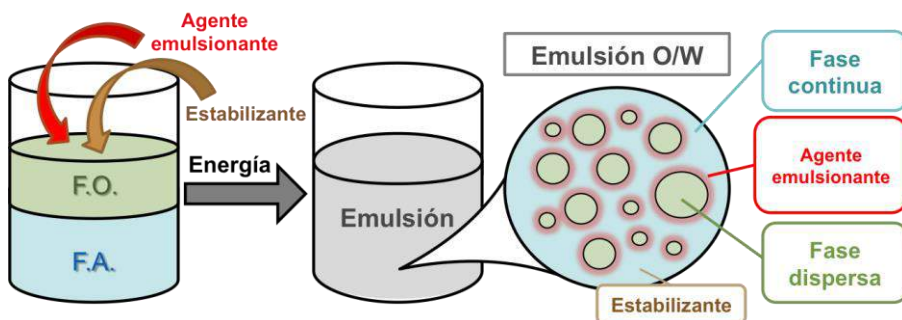


Figura 1: Esquema de los componentes de una emulsión aceite-en-agua (O/W)

La experiencia del grupo en este campo de estudio permite concluir que la ingeniería del producto de estas dispersiones requiere la contribución combinada de diversas

técnicas y herramientas para su caracterización. Así, la estadística (incluido el diseño de experimentos y el análisis por la metodología de las superficies de respuesta), la medida de propiedades superficiales e interfaciales, la difracción láser, la monitorización de la estabilidad física mediante multiple light scattering, la microscopía y la reología, proporcionan mucha información no sólo sobre su microestructura o propiedades en servicio sino de su estabilidad física. Respecto a las técnicas de homogeneización (o emulsificación) hay que distinguir entre las de baja energía y las basadas en procesos mecánicos. Estos últimos son los generalmente utilizados en la industria. Los métodos de baja energía son capaces de formar nanoemulsiones y requieren un conocimiento detallado del diagrama de fases del sistema a emulsionar. Necesita la formación idealmente de amplias regiones líquido-cristalinas que se extiendan lo más posible a regiones de alto porcentaje en agua (Solé et al, 2006). Los factores que afectan a la rotura de gotas en métodos basados en procesos mecánicos, son las propiedades interfaciales, las fuerzas de rotura (fuerzas de fricción y fuerzas inerciales) y las condiciones de flujo, que pueden ser laminares, turbulentas o cavitacionales (estas últimas son las dominantes en emulsificación por ultrasonido) (Rayner, 2015). El diámetro de gota máximo en flujo laminar es directamente proporcional a la tensión interfacial e inversamente proporcional a la velocidad de cizalla y a la viscosidad de la fase continua, mientras que en régimen turbulento, el operativo en la emulsificación con tecnología Microfluidizer, el diámetro medio de Sauter se demuestra que es inversamente proporcional a la velocidad local de disipación de energía (Tadros, 2013). Los homogenizadores rotor-estator generan flujos en cizalla, pero también elongacionales como consecuencia de contracciones y expansiones súbitas del flujo de fluidos. Sus intervalos de velocidad de cizalla varían entre 20.000 y 500.000 (1/s), valores significativamente inferiores a los conseguidos en las cámaras de interacción con tecnología de microcanales Microfluidizer ($> 5 \cdot 10^6$ 1/s), independientemente de que se usen microcanales en Z o en Y (Atiemo-Obeng & Calabrese, 2004). En la figura 2 se muestra un esquema de un sistema Microfluidizer. Se observa que es necesario introducir la muestra como una pre-emulsión preparada por otro método de emulsificación (normalmente un sistema rotor-estator) y que en el ejemplo la cámara de interacción es en Y.

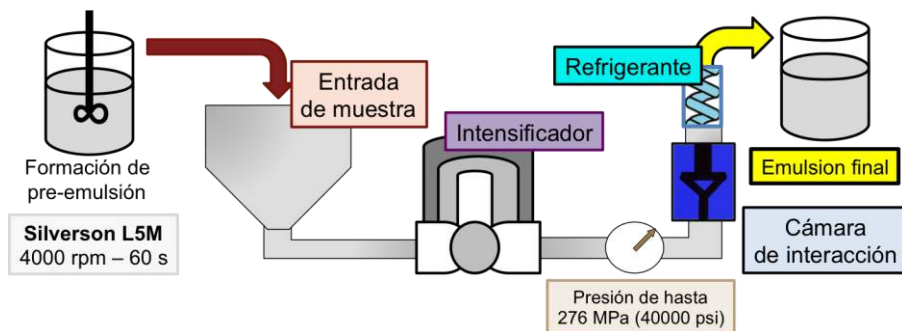


Figura 2: Esquema de un homogenizador Microfluidizer M110P con cámara en Y

Entre los últimos proyectos realizados por este grupo se encuentra un proyecto financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2011-27371) cuyo objetivo era la formulación de emulsiones aceite-en-agua con disolventes verdes (por ejemplo N,N-dimetildecánamida, d-limoneno, alfa-pineno, 2-etilhexil lactato) y tensioactivos ecológicos, entre ellos algunos derivados del aceite de coco (Levenol C-201, Levenol F-200 y Levenol H&B) y otros poliméricos (copolímeros tipo Pluronic, Atlas G-5000, Atlox 4912). Dentro de la metodología seguida para la consecución del objetivo se llevaron a cabo numerosos estudios preliminares como la caracterización de los tensioactivos derivados del aceite de coco en las interfases aire/agua y alfa-pineno/agua (Trujillo Cayado et al, 2014a; Trujillo-Cayado et al, 2014b) y el estudio de las propiedades interfaciales y de la reología interfacial del copolímero Pluronic PE9400 en las interfases aire/agua y d-limoneno/agua (Pérez-Mosqueda et al, 2013a). Se puso de manifiesto que todos estos copolímeros anfífilos tienen usos potenciales como agentes emulsionantes con estos disolventes, dadas sus buenas propiedades superficiales e interfaciales. Además se han caracterizado las propiedades interfaciales y reológicas de numerosos estabilizantes físicos biopoliméricos (Pérez-Mosqueda et al, 2013b; García et al, 2014a, Rincón et al, 2014), haciendo uso incluso de técnicas reológicas emergentes, como LAOS (Carmona et al. 2014; Carmona et al, 2015). En investigaciones posteriores se ha estudiado la incorporación de estos estabilizantes biopoliméricos a la formulación de emulsiones verdes (García et al, 2014b; Santos et al, 2015). En todos los casos, el uso de estos estabilizantes poliméricos mejoraba la estabilidad física de las emulsiones, principalmente frente al mecanismo de desestabilización por cremado, proporcionando además diferentes comportamientos reológicos. Paralelamente se han llevado a cabo estudios de distintas variables de formulación y procesado en la formulación de emulsiones aceite-en-agua concentradas con N,N-dimetildecánamida y mezclas de N,N-dimetildecánamida/d-limoneno (Santos et al, 2014). Destaca el uso de mezclas de disolventes verdes como fase dispersa, obteniéndose tamaños submicrónicos y altas estabilidades físicas, especialmente en el caso de aquellas emulsiones preparadas mediante microfluídica a altas presiones y con una única pasada. También se han llevado a cabo estudios con d-limoneno (Pérez-Mosqueda et al, 2014) y con 2-etilhexil lactato, habiéndose formulado con este último emulsiones múltiples (García et al, 2014b). Estas emulsiones podrían ser utilizadas como matrices para la incorporación de ingredientes activos y por tanto tener aplicación en el sector agroquímico. Este grupo también ha realizado estudios de la microestructura y reología de otros tipos de dispersiones para uso agroquímico en presencia de un principio activo como son las suspoemulsiones (Trujillo-Cayado et al, 2013; Santos et al, 2013).

Tal y como se ha comentado anteriormente, uno de los objetivos del grupo de investigación es la formación de alumnos de grado y máster. Dentro de esta formación se han llevado a cabo investigaciones dentro del proyecto anterior que han dado lugar a la publicación de los resultados de los proyectos realizados por algunos estudiantes. Entre ellos destacan el uso de disolventes ecológicos como fase dispersa de la N,N-dimetildecánamida y la N,N-dimetildodecanamida (Martín et al, 2015; Trujillo-Cayado et al, 2016).

Uno de los proyectos más recientes emprendidos por este grupo trata del estudio de la eficacia de diversos procesos de emulsificación, usando aceites esenciales como fases dispersas. Los aceites esenciales son sustancias hidrófobas que presentan propiedades antibacterianas, antifúngicas, antivirales y antioxidantes, pero su insolubilidad en agua dificulta mucha de sus aplicaciones (Chang et al, 2015; Tien Do et al, 2015). Encuentran aplicaciones como conservantes, saborizantes y aromas en alimentos, en farmacia, cosmética y medicina (Din et al, 2014). No obstante, presentan el inconveniente para ciertas aplicaciones de su volatilidad, lo que obliga a buscar fórmulas, como emulsiones, para reducir su evaporación (Rodríguez-Rojo et al, 2012). Un estudio reciente ha utilizado la estrategia del diseño de experimentos para determinar la concentración de un tensioactivo copolimérico EO-BO y el tiempo de procesado óptimo para conseguir un mínimo en las funciones objetivo del diámetro medio de gota y estabilidad máxima de las emulsiones con aceite esencial de hinojo (Santos et al, 2016). Por otro lado, se han logrado preparar emulsiones relativamente concentradas (30 % m) de aceite esencial de tomillo, con diámetro medio de Sauter de tan solo 350 nm, usando la tecnología rotor/estator combinada con emulsificación por microcanales (Trujillo-Cayado et al, 2016).

CONCLUSIONES

La formulación de emulsiones se beneficia de una buena selección de emulsionantes, en función de sus propiedades interfaciales y una apropiada selección de estabilizantes orgánicos (ej: polisacáridos) o inorgánicos (ej: arcillas).

La metodología basada en el uso combinado de homogenizadores rotor/estator y homogenizadores a presión por multicanales, permite preparar emulsiones con tamaños medios de gota de Sauter y volumétricos submicrónicos.

La caracterización de dichas emulsiones se beneficia del uso combinado de a) la difracción láser, para determinar la distribución de tamaños de gotas, b) "multiple light scattering", para determinar de forma no intrusiva la cinética de procesos de desestabilización, c) de técnicas de microscopía, para determinar la microestructura de las emulsiones y d) de técnicas reológicas, para evaluar sus propiedades de flujo en cizalla.

Se han podido preparar emulsiones múltiples y emulsiones nanométricas O/W usando ésteres polietoxilados de glicerina, tensioactivos derivados de amidas, tensioactivos tipo alquilpolipentósido y copolímeros de bloque, como emulsionantes. Es de resaltar que se ha demostrado la capacidad de emulsionar una serie de disolventes verdes y aceites esenciales de origen vegetal.

AGRADECIMIENTOS

Estamos agradecidos por el apoyo y soporte financiero del proyecto CTQ2015 70700-P (MINECO/FEDER, EU).

BIBLIOGRAFÍA

- Atiemo-Obeng, V.A. & Calabrese, R.V. (2004). Rotor Stator Mixing Devices en Handbook of Industrial Mixing 2nd ed. New York. J. Wiley.
- Carmona, J.A., Ramírez, P., Calero, N., Muñoz, J. (2014). Large amplitude oscillatory shear of xanthan gum solutions. Effect of sodium chloride (NaCl) concentration. *Journal of Food Engineering*, 126, 165-172.
- Carmona, J.A., Lucas, A., Ramírez, P., Calero, N., Muñoz, J. (2015). Non-linear and linear viscoelastic properties of a novel type of xanthan gum with industrial applications. *Rheologica Acta*, 54, (11-12), 993-1001.
- Chang, Y. McLandsborough, L. McClement D. J. (2015). Fabrication, stability and efficacy of dual-component antimicrobial nanoemulsions: Essential oil (thyme oil) and cationic surfactant (lauric arginate). *Food Chemistry* 172, 298–304.
- Din, M.U., Sarfrad, R.A., Shahid, T. Biological Activity-based Assessment of Essential Oil Emulsions. *Journal of Food Processing and Preservation*, 1- 5 (2014).
- García, M.C., Alfaro, M.C., Calero, N., Muñoz, J. (2014a). Influence of polysaccharides on the rheology and stabilization of α -pinene emulsions. *Carbohydrate Polymers*, 105, 177-183.
- García, M.C., Muñoz, J., Alfaro, M.C., Franco, J.M. (2014b). Physical characterization of multiple emulsions formulated with a green solvent and different HLB block copolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 458, 40-47.
- Martín, M.J., Trujillo Cayado, L.A., García, M.C., Alfaro, M.C., Muñoz, J. (2015). Rheological characterization of green emulsions developed with several emulsification methods. Challenges in rheology and development. Vol. 1, pp. 163-166.
- Pérez-Mosqueda, L.M., Maldonado-Valderrama, J., Ramírez, P., Cabrerizo-Vílchez, M.A., Muñoz, J. (2013a). Interfacial characterization of Pluronic PE9400 at biocompatible (air-water and limonene-water) interfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 111, 171-178.
- Pérez-Mosqueda, L.M; Ramírez, P., Alfaro, M.C., Rincón, F., Muñoz, J. (2013b). Surface properties and bulk rheology of Sterculia apetala gum exudate dispersions. *Food Hydrocolloids*, 32, 440-446.
- Pérez-Mosqueda, L.M., Ramírez, P., Trujillo-Cayado, L.A., Santos, J., Muñoz, J. (2014). Development of ecofriendly submicron emulsions stabilized by a bio-derived gum. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 123, 797-802.

- Rayner, M. (2015) Scales & Forces en Emulsification and Engineering Aspects of Food Emulsification and Homogenization. (Boca Raton, Florida, USA) CRC Press. Taylor & Francis Group.
- Rincón, F., Muñoz, J., Ramírez, P., Galán, H., Alfaro, M.C. (2014). Physicochemical and rheological characterization of Prosopis juliflora seed gum aqueous dispersions Food Hydrocolloids, 35, 348-357.
- Rodríguez-Rojo, S., Varona, M. Núñez, M.J. (2012). Characterization of rosemary essential oil for biodegradable emulsions. Industrial Crops and Products 37, 137–140.
- Santos, J., Trujillo, L.A., Calero, N., Alfaro, M.C., Muñoz, J. (2013). Physical characterization of a commercial suspoemulsion as a reference for the development of suspoemulsiones. *Chemical Engineering & Technology*, 36, 11, 1883-1890.
- Santos, J., Trujillo-Cayado, L.A., Calero, N., Muñoz, J. (2014). Physical characterization of eco-friendly emulsions of O/W emulsions developed through a strategy based on product engineering principles. *AIChE Journal*, 60, (7), 2644-2653.
- Santos, J., Calero, N., Guerrero, A., Muñoz, J. (2015). Relationship of rheological and microstructural properties with physical stability of potato protein-based emulsions stabilized by guar gum. *Food Hydrocolloids*, 44, 109-114.
- Santos, J., Ramírez, P., Carrillo, F., LLinares, R., Muñoz, J. (2016). Formulation and optimization of emulsions based on fennel essential oil and EO/BO block copolymer surfactant. *Formula VIII*, Barcelona.
- Solé, I., Maestro, A., González, C, Solans,C., Gutiérrez, J.M. (2006). Optimization of nanoemulsion preparation by low-energy methods in an ionic surfactant system. *Langmuir*, 22, 8326-8332.
- Tadros, Th. F. (2013) Emulsion formation and stability. Weinheim, República Federal Alemana. Wiley-VCH.
- Tien Do, T. K., Hadji-Minaglou F., Antoniotti S., Fernandez X. Authenticity of essential oils. *Trends in Analytical Chemistry* 66, 146–157. (2015).
- Trujillo, L.A., Santos, J., Calero, N, Alfaro, M.C., Muñoz, J. (2013). Caracterización reológica de una suspoemulsión comercial para uso agroquímico. *Afinidad LXX*, 561, 54-59.
- Trujillo-Cayado, L.A., Ramírez, P. Pérez-Mosqueda, L.M., Alfaro, M.C., Muñoz, J. (2014a). Surface and foaming properties of polyoxyethylene glycerol ester surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 458, 195-202.
- Trujillo-Cayado, L.A., Ramírez, P.A., Alfaro, M.C., Ruiz, M., Muñoz, J. (2014b). Adsorption at the biocompatible alpha-pinene-water interface and emulsifying properties of two eco-friendly surfactants. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 122, 623-669.

- Trujillo-Cayado, L.A., Natera, A., García, M.C., Muñoz, J., Alfaro M.C. (2016) Rheological properties and physical stability of ecological emulsions stabilized by a surfactant derived from cocoa oil and high pressure homogenization (2016). *Grasas y Aceites* <http://dx.doi.org/10.3989/gya.1313143>.
- Trujillo-Cayado, L.A., García, M.C., Muñoz, J., Alfaro, M.C. (2016). Processing of thyme oil in water emulsions with a microfluidizer. 6th EuCheMS Chemistry Congress. Sevilla.

P8

CONTAMINANTES EMERGENTES: DETERMINACIÓN DE FÁRMACOS ANTIHIPERTENSIVOS EN AGUAS SUPERFICIALES

Garrido, E.; Martín, J. (jbueno@us.es); Santos, J.L. (jlsantos@us.es); Aparicio, I. (iaparicio@us.es); Alonso, E. (ealonso@us.es)
FQM344: Análisis Químico Industrial y Medioambiental

RESUMEN

Estudios recientes han mostrado la presencia de un amplio grupo de principios activos farmacológicos en el medioambiente procedentes principalmente de la descarga de estaciones depuradoras de aguas residuales. Entre ellos, son de especial interés aquellos empleados en el tratamiento de enfermedades crónicas, como los fármacos antihipertensivos, no sólo debido a su consumo continuado, sino además a su potente mecanismo de acción, lo que los hace especialmente peligrosos para el medioambiente.

En este trabajo se ha optimizado y validado una metodología analítica, basada en la extracción en fase sólida y determinación mediante cromatografía líquida con detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo, para la determinación de los tres fármacos antihipertensivos más consumidos (irbesartan, telmisartan y valsartan) en aguas superficiales. Las recuperaciones obtenidas se situaron entre el 84 y el 101 %. La precisión, medida en unidades de desviación estándar relativa, fue inferior al 10 % y los límites de detección se situaron entre 0.24 y 2.01 ng/L.

Palabras clave: *fármacos antihipertensivos, aguas superficiales, cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas.*

ABSTRACT

Recent studies have reported the presence of a broad spectrum of pharmaceutical compounds in several environmental compartments, where they mainly end up due to discharges of effluent wastewater. Among them, pharmaceuticals designed to treat chronic diseases, including hypertensive pharmaceuticals, are of special interest, not only due to its continued consumption, but also for their potent mechanism of action, which makes them especially dangerous for the environment.

In this work, an analytical method, based on solid phase extraction and determination by liquid chromatography with triple quadrupole mass spectrometry detector, has been optimized and validated for the determination of three of the most consumed antihypertensive pharmaceuticals (irbesartan, telmisartan and valsartan) on surface water samples. The recoveries obtained were between 84 and 101%. Precision, expressed as relative standard deviation, was < 10%, and limits of detection were between 0.24 and 2.01 ng/L.

Keywords: *antihypertensive drugs, surface waters, liquid chromatography-mass spectrometry.*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las actividades domésticas e industriales son a menudo la principal fuente de contaminantes en el medio acuático. Pesticidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos o bifenilos policlorados son algunos ejemplos de los contaminantes orgánicos clásicos que se encuentran con frecuencia en los sistemas acuáticos (Oliveira et al., 2011; Pitarch et al., 2016). Sin embargo, el incremento en el uso de productos cotidianos como jabones, perfumes, desodorantes, medicamentos prescritos o materiales plásticos, entre otros, ha dado lugar a la descarga continua al medio acuático de cientos de nuevos contaminantes orgánicos.

En los últimos años ha crecido el interés por la presencia de estos contaminantes emergentes en el medioambiente, en especial en el caso de los fármacos. Estos contaminantes ha sido detectados en varias matrices ambientales como aguas residuales (Santos et al., 2009), lodos (Martín et al., 2011) o aguas superficiales (Meffe and Bustamante et al., 2014) a concentraciones que van desde unos pocos ng a cientos de microgramos por litro. Al tratarse de compuestos específicamente diseñados para generar una respuesta en organismos vivos, estas concentraciones, aunque bajas, podrían causar efectos sobre el ecosistema. Además, fármacos como los antihipertensivos, empleados en el tratamiento de enfermedades crónicas, no necesitan ser persistentes, ya que su descarga al medioambiente es continua. Fármacos como irbersartán, valsartán o telmisartán (Figura 1), presentan un potente mecanismo de acción, lo que los hace especialmente peligrosos para el ecosistema.

Recientemente se han desarrollado metodologías analíticas que permiten la determinación de varios principios activos farmacológicos de diferentes grupos terapéuticos como betabloqueantes, antibióticos, antiinflamatorios, antidepresivos y reguladores de lípidos. Sin embargo, hasta la fecha existen muy pocos métodos que permitan la determinación simultánea de fármacos antihipertensivos. De hecho, aunque recientemente se ha avanzado hacia su determinación simultánea, la mayoría de métodos que se han publicado en la literatura científica reciente se limitan a la determinación individual de alguno de estos fármacos.

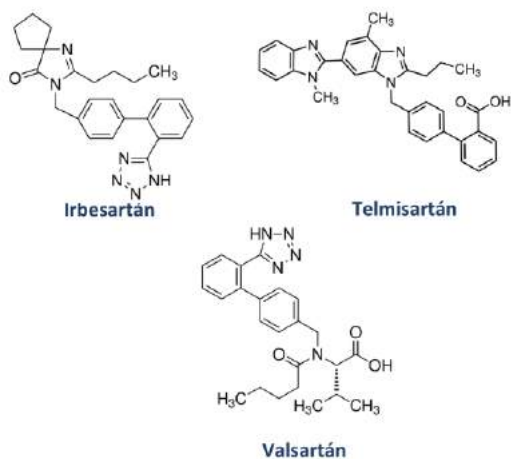


Figura 1. Estructura química de los compuestos

En base a ello, el objetivo de este trabajo es proponer un método analítico para la determinación simultánea de los tres fármacos antihipertensivos de mayor consumo (irbesartán, valsartán, y telmisartán) en aguas superficiales. El método propuesto se basó en el tratamiento de las muestras mediante extracción en fase sólida (SPE) y la posterior determinación mediante cromatografía líquida con detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo (LC-MS/MS). La aplicabilidad del método se verificó mediante en análisis de aguas superficiales de la ciudad de Sevilla.

METODOLOGÍA

Tratamiento de muestras.

Para la extracción de los contaminantes se emplearon 250 ml de muestra, previamente filtrada y acidificada a pH 2 con ácido clorhídrico, se añadió el patrón interno (fenacetina-etoxi-1-¹³C) y se cargaron en los cartuchos Oasis HLB (acondicionados con metanol y agua a pH 2). Una vez cargados, se realizó la etapa de clean-up percolando 3 ml de una mezcla metanol:agua (5:95 v/v). La elución de los fármacos se realizó empleando tres alícuotas de 1 mL de metanol a un flujo de 1 mL/min. Las alícuotas combinadas se evaporaron a sequedad mediante una corriente de nitrógeno y el residuo se reconstituyó en 0.3 mL de metanol:agua (50:50 v/v). El extracto obtenido se filtró a través de un filtro de nylon de 0,22 μm y 20 μL se inyectaron en el cromatógrafo.

Determinación mediante LC-MS/MS

El análisis cromatográfico se realizó en un cromatógrafo de líquidos de marca Agilent Technologies de la serie 1200 equipado con desgasificador, bomba binaria, muestreador automático y compartimento termostatzado para la columna.

El espectrómetro de masas empleado fue el modelo 6410 QqQ de Agilent, equipado con fuente de ionización por electrospray operando en modo positivo. El análisis mediante espectrometría de masas se realizó empleando los siguientes parámetros: voltaje del capilar 3000 V, flujo de gas 9 L/min, temperatura 350 °C y presión del nebulizador 40 psi. La monitorización se realizó en el modo *multiple reaction monitoring* (MRM). Para cada analito se seleccionaron dos transiciones: la más intensa fue empleada en la cuantificación, la menos intensa y la relación entre ambas se emplearon para la identificación (Tabla 1).

Fármaco	Ión precursor (<i>m/z</i>)	MRM 1 (Cuantificación) (<i>m/z</i>)	MRM 2 (Identificación) (<i>m/z</i>)	Fragmentor (V)	Energía de colisión (V)
Irbesartán	429.2	207.1	195.2	132	24
Valsartán	436.2	291.1	207.1	84	12
Telmisartán	515.2	497.3	305.1	156	36

Tabla 1. Parámetros empleados en la determinación de fármacos antihipertensivos mediante espectrometría de masas de triple cuadrupolo.

La separación cromatográfica se realizó empleando una columna HALO C18 (50x4.6 mm ID; 2,7 micras) (Teknokroma, España). La elución se realizó en gradiente empleando como fase móvil acetonitrilo (con un 0,1% (v/v) de ácido fórmico) (A) y una solución acuosa de formiato de amonio 10 mM (con el 0,1% (v/v) de ácido fórmico) (B) a una velocidad de flujo de 0.6 mL/min y una temperatura de columna de 30 °C. El gradiente empleado fue el siguiente: 0-2 min isocrático al 10% del disolvente A; 2-13 min, gradiente lineal de 10 a 90% del disolvente A; 13-15.5 min isocrático 90% de disolvente A y, finalmente, vuelta a las condiciones iniciales (10% de la fase orgánica) en 2 min.

Validación del método

El método propuesto se validó en términos de eficacia, precisión, límites de detección y límites de cuantificación.

La eficacia del método se determinó empleando muestras dopadas (por triplicado) mediante la comparación de las áreas de pico obtenidas en las muestras dopadas, la obtenida en las mismas muestras sin dopar y en una disolución patrón a la misma concentración que la esperada en el extracto. Los límites de detección y cuantificación instrumentales se determinaron como las concentraciones a las que

les correspondía una relación señal-ruido de 3 y 10, respectivamente. Posteriormente, se determinaron los límites de detección y cuantificación del método aplicando a los límites instrumentales la eficacia del método y el factor de concentración conseguido en el proceso de tratamiento de la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización del método.

La optimización del método se realizó estudiando la influencia de aquellos parámetros de mayor importancia en el proceso de extracción (disolvente empleado en la elución y pH de la muestra). Para ello, se emplearon muestras dopadas (por triplicado) que se sometieron al proceso descrito en tratamiento de muestras empleando diferentes disolventes de elución (metanol, acetona y acetato de etilo) y diferentes valores de pH de muestra (pH 2 y 7).

La Figura 2 muestra los resultados obtenidos empleado diferentes disolventes de elución. Las mayores recuperaciones se obtuvieron empleado metanol como disolvente de elución (valor medio 88 %), seguido de acetona (70 %) y acetato de etilo (65 %). De acuerdo con estos resultados se seleccionó metanol como disolvente de elución.

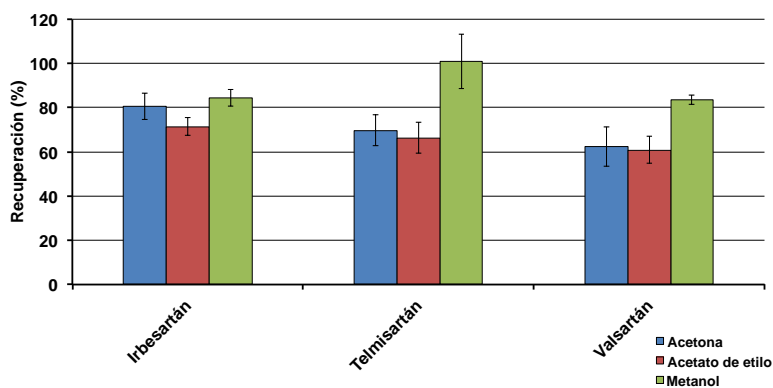


Figura 2. Influencia del disolvente de elución en la extracción de fármacos antihipertensivos.

La Figura 3 muestra la influencia del pH de la muestra en el extracción de fármacos antihipertensivos. Las mayores recuperaciones se obtuvieron acidificando la muestra a pH 2 (84% en el caso de irbesartán y valsartán y 101% en el caso del telmisartán). Las eficacias obtenidas en las muestras a pH 7 no superaron el 80 % en ninguno de los compuestos estudiados.

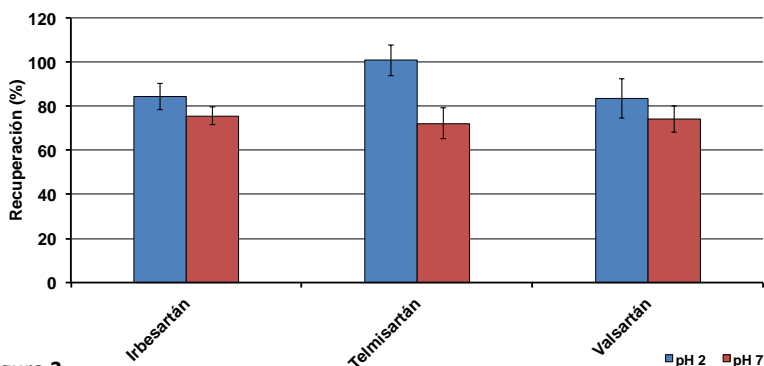


Figura 3. Influencia del pH de la muestra en la extracción de fármacos antihipertensivos.

Validación del método.

El método propuesto se validó determinando eficacia, precisión (expresada como desviación estándar relativa (DER)) y límites de detección (LD) y cuantificación (LC). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Fármaco	Recuperación (%)	Precisión (%)	LD (ng/L)	LC (ng/L)
Irbesartán	84	4	2.01	4.06
Telmisartán	101	9	0.24	0.88
Valsartán	84	5	0.30	1.05

Tabla 2. Parámetros de validación del método propuesto.

Se obtuvieron altas eficacias para los tres principios activos (del 84 % en el caso de irbesartán y valsartán y del 101 % en el caso del telmisartán). La precisión fue inferior del 9% y los límites de cuantificación, inferiores 4.06 ng/L, adecuados de acuerdo con las concentraciones esperadas de estos fármacos en aguas superficiales.

Aplicación a muestras reales

Para probar la aplicabilidad del método propuesto, se analizaron 18 muestras de aguas superficiales tomadas en la provincia de Sevilla. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. Todas las muestras analizadas presentaron alguno de los fármacos a concentraciones de hasta 3121 ng/L (media de hasta 727 ng/L).

Compuesto	Rango (ng/L)	Media (ng/L)	Frecuencia (%)
Irbesartán	<LC-167	45,0	33
Telmisartán	<LC-1531	176	18
Valsartán	<LC-3121	727	39

<LC: inferior al límite de cuantificación.

Tabla 3. Concentraciones y frecuencia de detección de fármacos antihipertensivos en las muestras analizadas (n=18).

CONCLUSIONES

En este trabajo, se ha desarrollado un método analítico, basado en extracción en fase sólida y posterior determinación mediante cromatografía de líquidos con detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo para la determinación de tres fármacos antihipertensivos en aguas superficiales.

Las eficacia del método fue superior al 84 % y la precisión inferior al 9 %. Además, los límites de cuantificación fueron adecuados de acuerdo con las concentraciones a los que estos contaminantes se encuentran en las aguas superficiales.

La aplicabilidad del método fue comprobada mediante el análisis de los fármacos en aguas superficiales de la provincia de Sevilla.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CGL2013-44402-R) la financiación recibida para la ejecución de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2011. Monitoring of pharmaceutically active compounds on the Guadalquivir River basin (Spain): occurrence and risk assessment. *J. Environ. Monit.* 13. 2042–2049.

Meffe, R., Bustamante, I., 2014. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Sci. Total Environ.* 481. 280–295.

Oliveira, T., Santacroce, G., Coleates, R., Hale, S., Zevin, P., Belasco, B., 2011. Concentrations of polychlorinated biphenyls in water from US Lake Ontario tributaries between 2004 and 2008. *Chemosphere* 82. 1314–1320.

Pitarch, E., Cervera, M.I., Portolés, T., Ibáñez, M., Barreda, M., Renau-Pruñonosa, A., Morella, I., López, F., Albarrán, F., Hernández, F., (2016). Monitoring of organic micro-pollutants in surface and groundwater in the surrounding of a solid-waste treatment plant of Castellón, Spain. *Sci. Total Environ.* 548-549. 211-220.

Santos, J.L., Aparicio, I., Callejón, M., Alonso, E., 2009. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *J. Hazard. Mat.* 164. 1509-1516.

P9

EXPOSICIÓN A AGENTES QUÍMICOS: DETERMINACIÓN DE BISFENOL A EN CABELLO HUMANO

Abril, C.; Martín, J. (jbueno@us.es); Santos, J.L. (jlsantos@us.es); Aparicio, I. (iaparicio@us.es); Alonso, E. (ealonso@us.es).
FQM344: Análisis Químico Industrial y Medioambiental

RESUMEN

El bisfenol A (BPA) es un monómero comúnmente empleado en la fabricación de plásticos, PVC, envases alimentarios, juguetes o papel térmico, siendo los alimentos que han estado en contacto con plásticos la principal vía de exposición humana. El carácter nocivo del BPA, que posee actividad como disruptor endocrino, ha sido objeto de numerosos estudios.

La exposición humana a este contaminante se ha evaluado fundamentalmente mediante su determinación en matrices biológicas como plasma, suero y orina. Actualmente, los estudios de biomonitorización tienden hacia el uso de matrices no invasivas como pueden ser el cabello, uñas, orina o saliva. De entre las citadas matrices, el cabello parece ser una de las matrices de mayor interés ya que posee una gran estabilidad, proporciona información sobre exposición a corto y a largo plazo, desde semanas hasta meses o años en función de la longitud del cabello. Además, su contenido lipídico (2-4%) la convierte en una matriz de interés para la biomonitorización de compuestos lipofílicos.

En este trabajo se presenta el desarrollo de un método analítico para la extracción y determinación de BPA de cabello humano. El tratamiento de la muestra consistió en tres etapas: lavado, hidrólisis y extracción. La determinación se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas de triple cuadrupolo. El método se validó en términos de recuperación, precisión, linealidad y límites de detección y cuantificación. Se obtuvo una recuperación >77% y una precisión, expresada como desviación estándar relativa, <4%. Los límites de detección y cuantificación fueron de 1.8 ng g⁻¹ y 6.1 ng g⁻¹, respectivamente. Finalmente, se comprobó la aplicabilidad del método en muestras de cabello de seis individuos de la ciudad de Sevilla, donde se detectó la presencia de BPA en cinco de las seis muestras analizadas.

Palabras claves: *Disruptores endocrinos, bisfenol A, muestras de cabello, método analítico; biomonitorización humana.*

ABSTRACT

Bisphenol A (BPA) is a chemical product common used as a component for the manufacture of plastics, PVC, food packaging, toys or thermal paper, being foods that have been in contact with plastics the main route of human exposure to BPA.

The harmfulness of BPA, which has activity as endocrine disruptor, has been subject of numerous studies.

The human exposure to this pollutant has been evaluated mainly through its determination in biological matrices such as plasma, serum and urine. Human hair seems to be one of the biological matrices of interest; it is a non-invasive matrix besides having great stability. In addition, its lipid content (2-4%) makes it an interesting matrix for biomonitoring lipophilic compounds.

The aim of our study was to develop an analytical method for the extraction and determination of (BPA) in human hair. The treatment of the sample consisted on three stages: washing, hydrolysis and extraction. The analytical determination was carried out by liquid chromatography tandem mass spectrometry. The method was validated in terms of recovery, precision, linearity and limits of detection and quantification. A recovery >77% and precision, expressed as relative standard deviation, <4% was obtained. Limits of detection and quantification were 1.8 ng g⁻¹ and 6.1 ng g⁻¹, respectively. Finally, the applicability of the method was tested in hair samples of six volunteers from Seville city, where BPA was detected in five out of the six samples analyzed.

Keywords: *Endocrine disruptors, bisphenol A, hair samples, analytical method, human biomonitoring.*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La evaluación del riesgo para los humanos derivado de la presencia de xenobióticos es una de las actividades de mayor importancia en el campo de la salud pública. La biomonitorización en humanos es una herramienta de gran utilidad para la protección de la salud frente a la exposición a sustancias químicas a través de un análisis sistemático de contaminantes en muestras biológicas.

El bisfenol A (*bisphenol A*, BPA) es un producto químico que se utiliza desde hace muchos años como componente para la fabricación de policarbonato y resinas epoxi-fenólicas. Esta sustancia está autorizada actualmente para la fabricación de materiales plásticos mediante el Reglamento (UE) 10/2011 de la Comisión, de 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos. El policarbonato es un tipo de plástico rígido transparente que se usa tanto para hacer envases de alimentos como otros muchos objetos no relacionados con la alimentación con los que día a día estamos en contacto, como pueden ser los recibos de caja registradora fabricados en papel térmico, CDs o DVDs, juguetes, cosméticos, etc. Por su parte, las resinas epoxi-fenólicas se utilizan en recubrimientos y revestimientos de conservas y depósitos de alimentos y bebidas.

El BPA, posee actividad como disruptor endocrino, alterando el comportamiento hormonal de nuestro organismo. La exposición humana a este contaminante se ha evaluado fundamentalmente a través del análisis de plasma, suero y orina. También se ha evaluado la posible exposición de bebés y fetos a través de la biomonitorización de BPA en leche materna y placenta (Dodson et al., 2012).

La biomonitorización humana permite evaluar la absorción diaria de este contaminante en el cuerpo humano, a través del medio ambiente y de la dieta. Actualmente, estos estudios tienden hacia el uso de matrices no invasivas como pueden ser el cabello, uñas, orina o saliva (Michalke et al., 2015; Malarvannan et al., 2013). De entre las citadas matrices, el cabello parece ser una de las matrices de mayor interés ya que posee una gran estabilidad, y proporciona información sobre exposición a corto y a largo plazo, desde semanas hasta meses o años en función de la longitud del cabello. Además, su contenido lipídico (2-4%) la convierte en una matriz de interés para la biomonitorización de compuestos lipofílicos (Barbosa et al., 2013; Król et al., 2013). De hecho, en los últimos años, se han desarrollado diversas metodologías analíticas para determinar contaminantes orgánicos prioritarios (pesticidas, retardantes de llama, drogas ilícitas, o bifenilos policlorados, entre otros) en muestras de cabello mostrando la idoneidad de esta matriz para la evaluación de la exposición a contaminantes orgánicos (Aleksa et al., 2012; Barbosa et al., 2013; Chang et al., 2013; Tzatzarakis et al., 2015).

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un método analítico para la determinación del BPA en muestras de cabello humano. El tratamiento de la muestra consistió en tres etapas: lavado, hidrólisis y extracción. Se ensayaron diferentes reactivos en cada una de dichas etapas con el fin de eliminar en lo posible interferencias presentes en la muestra, sin pérdida de BPA, y extraer con el mejor rendimiento posible el BPA presente en las muestras de cabello. Las muestras fueron posteriormente analizadas mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrómetro de masas.

METODOLOGÍA

Toma de muestra

La optimización y la validación de la metodología analítica se ha llevado a cabo con muestras de cabello humano pertenecientes a individuos de la ciudad de Sevilla. Las muestras de cabello se cortaron de la parte posterior de la cabeza, lo más cerca posible al cuero cabelludo con una longitud de aproximadamente 3-5 cm. Todas las muestras de cabello se almacenaron en papel de aluminio, a temperatura ambiente hasta su posterior procesamiento y análisis.

Pretratamiento de la muestra

Una de las dificultades en el análisis del cabello es distinguir entre la cantidad de contaminantes adsorbidos en la superficie externa del cabello y los contaminantes en el interior del mismo que se incorporan desde el cuerpo humano. Por lo tanto, el primer paso en el análisis del cabello es un procedimiento de limpieza para eliminar la contaminación externa junto con compuestos biogénicos, tales como ácidos grasos, esfingolípidos y esteroides, que afectan en gran medida a la sensibilidad de la técnica.

En este trabajo se lleva a cabo un pre-tratamiento efectivo para la eliminación de los posibles interferentes de la matriz mediante lavado de las muestras con agua y una disolución acuosa de dodecilsulfato sódico (SDS) al 0.1% (p/v). Las muestras se someten a agitación con ultrasonidos durante 5 min para mejorar la eficacia del lavado. El cabello lavado, se corta (<3mm) y se deja secar a temperatura ambiente.

Tratamiento de las muestras

Después de la etapa de limpieza, se procede a la desnaturalización o digestión del cabello con un tratamiento ácido, alcalino o simple tratamiento enzimático (Aleska et al., 2012), facilitando la liberación de los contaminantes incorporados. En este estudio se llevó a cabo una digestión ácida, añadiendo 2 mL de una mezcla metanol/ácido acético (HAc) (85:15, v/v) a 38 °C durante 24 horas.

Posteriormente, tiene lugar la extracción sólido-líquido del BPA. Para ello, se añade a la muestra 3 mL de acetonitrilo. Para que la mezcla sea completa y la extracción de los analitos más eficaz, se homogeniza con un agitador vortex-mixer y se mantiene en agitación durante 15 min en un baño de ultrasonido. Se centrifuga a 4000 rpm durante 10 min y se transvasa el líquido sobrenadante a un tubo de ensayo para su posterior evaporación con corriente de nitrógeno hasta sequedad. Finalmente, el extracto se reconstituye con 0.25 mL de metanol y se microfiltra a 0.22 µm para su posterior inyección en el sistema cromatográfico.

Determinación cromatográfica

La determinación del BPA se llevó a cabo empleando un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) (marca Agilent, serie 1200) equipado con bomba binaria de alta presión, inyector automático y compartimento termostatzado para la columna. Para la separación de los compuestos se optó por una columna de octadecilsilano Zorbax Eclipse XDB C18 (4.6x50 mm, 1.8 µm de tamaño de partículas) y una fase móvil compuesta por una disolución acuosa de acetato amónico (10 mM) y metanol como fase orgánica.

El cromatógrafo líquidos está acoplado a un detector de espectrometría de masas triple cuadrupolo (MS/MS) equipado con una fuente de ionización por electrospray trabajando en modo negativo. Se seleccionan las dos transiciones más abundantes tras la rotura del ión precursor, de acuerdo con la Decisión 2002/657/EC. En la Tabla 1 se muestran los parámetros optimizados empleados en el espectrómetro de masas.

Tabla 1. Parámetros HPLC-MS/MS.

Sigla	Ion Precursor (m/z)	MRM 1 (cuantificación) (m/z)	MRM 2 (confirmación) (m/z)	Fragmentor (V)	Energía de colisión (V)
BPA	227.3	133.0	211.8	126	32
BPA-d ₁₄ (patrón interno)	241.2	141.9	223	113	28

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización de la etapa de lavado

El proceso de lavado sucesivo elimina sustancias endógenas absorbidas por la superficie del cabello (Schramm et al., 2008). Se ensayaron diferentes disolventes (agua Milli-Q, acetona, isopropanol y SDS (0.1 % p/v)) con el fin de eliminar en lo posible interferencias presentes en la muestra, sin pérdida de BPA, y extraer con el mejor rendimiento posible el BPA presente en las muestras de cabello. Cuando se utilizó SDS como líquido de lavado, las muestras de cabello se aclaran con agua de nuevo para eliminar el tensioactivo y evitar problemas en la medida cromatográfica. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2.

En cada etapa de lavado, las muestras de cabello se sometieron a agitación con ultrasonidos durante 5 min para mejorar la eficacia del lavado. La concentración de BPA en el cabello después del lavado con disolventes orgánicos fue ligeramente menor que cuando se utilizan disoluciones acuosas produciendo una ligera eliminación de la contaminación interna. Por lo tanto, seleccionamos agua y SDS como los disolventes más eficaces para la eliminación de la deposición externa sin eliminación de la contaminación interna.

Tabla 2: Optimización de la etapa de lavado.

Concentración de BPA en cabello (ng g ⁻¹)	
Cabello control	81
Cabello lavado con agua	77
Cabello lavado con acetona	67
Cabello lavado con isopropanol	54
Cabello lavado con SDS (0.1% v/v)	72

Optimización del disolvente de extracción

Entre las propiedades del disolvente usado para la extracción hay que considerar principalmente su capacidad de absorción, su interacción con la matriz de la muestra y la solubilidad del analito en el mismo. Interesa que el disolvente posea una gran

selectividad y, de esta forma, extraiga la mayor cantidad de analito posible y la menor cantidad de interferencias de la matriz. Además, hay que considerar la compatibilidad del disolvente empleado con las siguientes etapas del proceso analítico, generalmente en la extracción en fase sólida, para evitar tediosos procesos de evaporación y/o cambios de disolventes. Para ello, se consideraron cuatro disolventes: acetato de etilo, metanol, acetona y acetonitrilo (Figura 1), todos ellos se utilizaron debido a su idoneidad para extraer sustancias de una amplia gama de polaridad. Las mejores recuperaciones se alcanzaron con acetonitrilo y acetato de etilo, respectivamente. Optamos por acetonitrilo como disolvente más óptimo para la extracción por su menor toxicidad respecto al acetato de etilo.

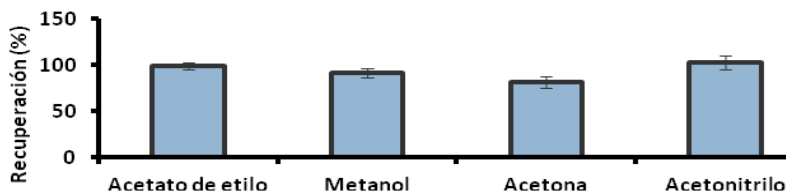


Figura 1: Optimización del disolvente empleado para la extracción del BPA del cabello.

Validación del método

Una vez desarrollada la optimización del método, se procedió a su validación, para constatar que el proceso analítico desarrollado cumple con los requisitos exigidos para el fin que se pretende. En este trabajo, la validación se comprendió de estudios de recuperación, precisión, linealidad y límites de detección y cuantificación. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.

Para el estudio de la linealidad, se prepara la curva de calibración del BPA utilizando el método de patrón interno. La linealidad se evaluó por el coeficiente de correlación (r) de la recta de calibrado. Se alcanzó un valor > 0.990 .

Los límites de detección y cuantificación instrumentales se determinaron empleando la relación señal-ruido igual a 3 y 10, respectivamente. Posteriormente, se determinaron los límites de detección y cuantificación del método aplicando a los límites instrumentales la eficacia del método y el factor de concentración conseguido en la extracción en fase sólida. Los límites de detección y cuantificación fueron 1.83 ng g^{-1} y 6.1 ng g^{-1} , respectivamente.

Para la estimación de la exactitud del método, se han empleado ensayos de recuperación sobre muestras dopadas con BPA a dos niveles de concentración (1.25 ng g^{-1} y 0.25 ng g^{-1}). El porcentaje de recuperación (%R), se calculó comparando los valores de las áreas de pico obtenidas en las muestras dopadas, a las que se les restó las áreas de los picos de las muestras sin dopar, con las áreas obtenidas por inyección directa de una disolución de patrón de concentración igual a la esperada de los analitos en los extractos de la muestra, obteniendo así un porcentaje de recuperación $> 77 \%$.

La precisión se estudió a niveles de repetitividad y precisión intermedia. Para la determinación de la repetitividad del método analítico se analizaron por triplicado cabellos dopados con BPA a un nivel de concentración de 1.25 ng g⁻¹. Los valores de desviación estándar relativa (DER) de las áreas de los picos fueron < 4% en condiciones de repetitividad e < 15% en condiciones de precisión intermedia, indicando que el método es suficientemente preciso para el nivel de concentración estudiado.

Tabla 3: Resultados de la validación.

Recuperación (%) (n=3)		Precisión (DER (%) (n=3))		LD (ng g ⁻¹)	LC (ng g ⁻¹)
Nivel alto (1.25 ng g ⁻¹)	Nivel bajo (0.25 ng g ⁻¹)	Repetitividad	Precisión intermedia		
82	77	4	15	1.83	6.10

DER: Desviación estándar relativa; LD: Límite de detección; LC: Límite de cuantificación.

Aplicación de la metodología

Para verificar la idoneidad del método propuesto, se analizaron seis muestras de cabello de diferentes individuos de la ciudad de Sevilla. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos. Se detectó la presencia de BPA en cinco de las seis muestras analizadas en un rango de concentración comprendido entre 24 ng g⁻¹ y 158 ng g⁻¹.

Se puede suponer que las diferencias entre unas muestras de pelo y otras son debidas e influenciadas por el estilo de vida de cada voluntaria (por ejemplo, los hábitos de alimentación, cuidado personal) y el entorno del hogar (Chojnacka et al., 2006).

Tabla 4: Aplicación de la metodología propuesta en diferentes muestras de cabello humano.

Concentración (ng g ⁻¹)					
N1	N2	N3	N4	N5	N6
45	65	44	158	<LD	24

<LD: Inferior al límite de detección

CONCLUSIONES

- Se propone el uso del cabello humano como posible bioindicador de la contaminación ambiental a bisfenol A.
- Se ha desarrollado y validado un método analítico para la extracción y determinación de BPA en cabello humano. El tratamiento de la muestra

consistió en tres etapas: lavado de la muestra con agua y una disolución acuosa de dodecilsulfato sódico, digestión con una disolución metanol-ácido acético y posterior extracción sólido-líquido con acetonitrilo en baño de ultrasonidos.

- Se alcanzó una recuperación > 77 % y un límite de detección inferior a 1.83 ng g⁻¹.
- La aplicabilidad del método quedó comprobada tras su aplicación a muestras de seis individuos de la ciudad de Sevilla, obteniendo unos valores de concentración de BPA entre 24 ng g⁻¹ y 158 ng g⁻¹.

BIBLIOGRAFÍA

Aleksa K., Liesivuori J., Koren G. (2012). Hair as a biomarker of polybrominated diethylethers' exposure in infants, children and adults. *Toxicology Letters*. 210. 198–202.

Barbosa J., Faria J., Carvalho F., Pedro M., Queiros O., Moreira R., Dinis-Oliveira R.J. (2013). Hair as an alternative matrix in bioanalysis. *Bioanalysis*. 5. 895–914.

Chang Y.J., Lin K.L., Chang Y.Z. (2013). Determination of di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) metabolites in human hair using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Clinica Chimica Acta* 420. 155–159.

Chojnacka K., Górecka H., Górecki H. (2006). The effect of age, sex, smoking habit and hair color on the composition of hair. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 22. 52–57.

Dodson R.E., Nishioka M., Standley L.J., Perovich L.J., Green Brody J., Rudel R.A. (2012) Endocrine disruptors and asthma-associated chemicals in consumer products. *Environmental Health Perspectives*. 120. 935–943.

Król S., Zabiegała B., Namiésnik J. (2013). Human hair as a biomarker of human exposure to persistent organic pollutants (POPs). *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 47. 84–98.

Malarvannan G., Isobe T., Covaci A., Prudente M., Tanabe S. (2013). Accumulation of brominated flame retardants and polychlorinated biphenyls in human breast milk and scalp hair from the Philippines: levels, distribution and profiles. *Science of the Total Environment*. 442. 366–379.

Michalke B., Rossbach B., Göen T., Schäferhenrich A., Scherer G. (2015). Saliva as a matrix for human biomonitoring in occupational and environmental medicine. *International Archives of Occupational and Environmental Health*. 88. 1–44.

Schramm K.W. (2008). Hair biomonitoring of organic pollutants. *Chemosphere*. 72. 1103–1111.

Tzatzarakis M.N., Vakonaki E., Kavvalakis M.P., Barmpas M., Kokkinakis E.N., Xenos K., Tsatsakis A.M. (2015). Biomonitoring of bisphenol A in hair of Greek population. *Chemosphere*. 118. 336–341.

P10

EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA POR PAH MEDIANTE BIOMONITORIZACIÓN

Barroso, P.J.; Martín, J. (jbueno@us.es); Santos, J.L. (jlsantos@us.es);
Aparicio, I. (iaparicio@us.es); Alonso, E. (ealonso@us.es)
FQM344: Análisis Químico Industrial y Medioambiental

RESUMEN

En este trabajo se ha optimizado y validado un método analítico para la determinación de los dieciséis hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) clasificados como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos, en hojas de naranjo amargo. El método propuesto se aplicó a la evaluación de la idoneidad de las hojas de naranjo como bioindicador de la contaminación urbana debido a estas sustancias. Se tomaron muestras en diez calles con diferente densidad de tráfico y en tres parques urbanos. Se detectaron catorce de los dieciséis PAHs. Las concentraciones medidas en las calles de alta densidad de tráfico fueron similares a las medidas en las calles de bajo tráfico. Las concentraciones medidas en las hojas tomadas en los parques fueron inferiores. Se emplearon las relaciones de diagnóstico para identificar y evaluar las posibles fuentes de emisión de estos contaminantes. Los resultados obtenidos señalan al tráfico como principal fuente de contaminación. Basándonos en estos resultados, la hoja de naranjo amargo parece ser un prometedor, además de económico, muestreador pasivo para la evaluación de la contaminación urbana debido a los PAHs.

Palabras clave: *Contaminación atmosférica, bioindicador, hojas de naranjo amargo, hidrocarburos aromáticos policíclicos.*

ABSTRACT

In this work an analytical method has been optimized and validated for the determination of the sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) classified as priority pollutants by United States Environmental Protection Agency (EPA), on bitter orange leaves. The method has been applied to the evaluation of the suitability of leaves of bitter orange tree as a bioindicator of urban atmospheric pollution by these contaminants. Leaves of bitter orange trees were collected from 13 sampling points in Seville city (South of Spain). Sampling points were located in high-density traffic streets (n=5), in low-density traffic streets (n=5) and in urban parks (n=3). Fourteen of the sixteen PAHs monitored were detected in bitter orange leaves. The concentrations in high-density traffic streets were similar to those in low-density traffic streets. Lower concentrations were found in leaves from parks. PAH diagnostic ratios were applied to identify and to assess pollution emission sources. Diagnostic

ratios obtained were consistent with traffic emissions as the main source of PAH to urban air. Based on the obtained results, leaves from bitter orange trees appears to be a promising inexpensive passive sampler for the evaluation of urban pollution due to PAHs.

Keywords: *atmospheric pollution, bioindicator, bitter orange leave, polycyclic aromatic hydrocarbon*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son contaminantes orgánicos persistentes que se forman en procesos naturales (incendios forestales, erupciones volcánicas, etc.) y antropogénicos (plantas de producción y fundición de aluminio, hierro y acero, incineración de residuos, minería, refinación de petróleo, emisiones de vehículos de motor, etc.) como resultado de procesos de combustión incompleta (Xu et al, 2006). Estos contaminantes están catalogados como carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos (Straif et al, 2006) y muestran un papel importante entre las causas de riesgo de salud humana. Su presencia ha sido descrita por numerosos autores (Menichini et al, 2007) en el aire de la mayoría de las grandes ciudades. Estos estudios se han realizado mediante el análisis de aire que, si bien proporciona información útil acerca de su distribución en las fracciones inhalable, torácica y respirable, presenta algunas limitaciones, principalmente relacionados con la complejidad de la toma de muestras (fuentes difusas, meteorología, etc.) y las bajas concentraciones a las que los PAHs se encuentran en la atmósfera. Estas dificultades pueden ser superadas con el uso de organismos vivos como bioindicadores y bioacumuladores (Käffer et al, 2012). En este sentido, el uso de las hojas de los árboles como captadores pasivos de contaminantes atmosféricos constituye una interesante, además de rentable, alternativa para la evaluación de la contaminación atmosférica ya que, entre otras, elimina las dificultades que conlleva la toma de muestras de aire. Además, las especies de hoja perenne pueden utilizarse para evaluar la acumulación de contaminantes a través de la exposición a largo plazo, siendo una herramienta eficaz en la detección de posibles riesgos para la salud y el medio ambiente en las proximidades de las fuentes de emisión de contaminantes.

La bioacumulación de contaminantes en las hojas de los árboles puede ocurrir desde el aire (deposición atmosférica en plantas, especialmente en hojas) o el suelo (trasporte a través del xilema). Sin embargo, en el caso de los PAHs, esta última es menos significativa, debido al carácter lipófilo de estos compuestos, que dificulta el transporte a través del xilema.

Entre los árboles que se han empleado hasta la fecha como captadores pasivos de PAHs se encuentran pinos, ginkgos, eucaliptos y álamos (Rodríguez et al, 2012).

El naranjo amargo presenta algunas ventajas frente a estas especies. Se trata de un árbol de hoja perenne cuya altura es de 3 a 9 metros, lo que permite la acumulación del contaminante durante largos periodos de tiempo y facilita la toma de muestras. Además, se encuentra ampliamente distribuido en las ciudades, pudiéndose encontrar en zonas urbanas y suburbanas de la mayoría de las grandes ciudades,

especialmente en el sur de Europa. Por ello, esta especie puede ser idónea como bioindicador de la contaminación del aire y útil para un muestreo amplio en tiempo y espacio.

De acuerdo con ello, los objetivos de este trabajo fueron desarrollar una metodología analítica para la determinación de PAHs en hojas de naranjo amargo y evaluar la aplicabilidad de estas hojas como bioindicador de la contaminación por PAHs en el aire urbano.

METODOLOGÍA

Área estudiada y puntos de muestreo

La toma de muestras se realizó en trece puntos de la ciudad de Sevilla (Sur de España). Los puntos de muestreo se seleccionaron de acuerdo a los datos de tráfico durante el período 2006 a 2011 (<http://www.sevilla.org>). Se tomaron muestras de cinco calles con alta densidad de tráfico, cinco calles con baja densidad de tráfico, dos en parques urbanos y un parque a las afueras de la ciudad.

Las cinco calles con alta densidad de tráfico seleccionadas, fueron en orden creciente de tráfico: Puente Cristo de la Expiración (AT1), Paseo Colón (AT2), Torneo (AT3), Palmera (AT4) y Luis Montoto (AT5). Las cinco calles con baja densidad de tráfico fueron, en orden creciente de tráfico: El Greco (BT1), Ronda de Triana (BT2), Buhaira (BT3), Ciudad Jardín (BT4) y Asunción (BT5). Se seleccionaron los parques: Los Príncipes (P1), María Luisa (P2) y Alamillo (P3) situado éste en las afueras de la ciudad. Se tomaron muestras de al menos el 25% de los árboles presentes en las calles estudiadas. Se excluyeron del muestreo, los árboles con anomalías, gomosis o putrefacción en las raíces, infectados por virus o que presentaban parásitos. Por cada árbol muestreado se recogieron cinco hojas (una hoja de cada punto cardinal y otra del centro del árbol). El transporte al laboratorio se realizó en bolsas de plástico (25x30cm) con sello hermético. Una vez en el laboratorio, las muestras se cortaron, liofilizaron, trituraron y tamizaron a un tamaño menor a 1 mm.

Tratamiento de la muestra

Para la extracción de los PAHs se pesaron 0.5 g de hojas en un tubo de ensayo y se añadió 0.5 g de sulfato de sodio. La extracción por ultrasonidos se realizó empleando tres porciones consecutivas de 3 mL de acetona. Para cada extracción, se añadió el disolvente, se agitó en vortex durante 30 s, se introdujo en baño de ultrasonidos durante 10 min y se centrifugó a 4000 rpm durante 20 min. El líquido sobrenadante se retiró a un tubo de ensayo y la fracción sólida se sometió de nuevo al proceso de extracción. Una vez reunidas las fracciones líquidas, se realizó una etapa de limpieza sobre el extracto mediante extracción en fase sólida dispersiva. Para ello, se añadieron 500 mg de C18, se agitó la mezcla durante 2 min y se centrifugó a 4000 rpm durante 10 min. La fase orgánica se retiró a un tubo de ensayo y se evaporó a

sequedad empleando corriente de nitrógeno. El extracto seco se reconstituyó con 0.3 mL de metanol y se filtró a 0.45 μm .

Tabla 1: Longitudes de onda de excitación (λ_{ex}) y emisión (λ_{em}), recuperaciones, precisión (expresada como desviación estándar relativa, RSD), límites de detección (LD) y límites de cuantificación (LC) del método.

PAH		$\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Recuperación (%)	RSD (%)	LD ($\mu\text{g}/\text{kg ms}$)	LC ($\mu\text{g}/\text{kg ms}$)
Naftaleno	Naf	280/330	63.0	6.1	0.57	1.88
Acenaftileno	AcPi	256*	74.4	9.8	2.13	2.40
Acenafteno	Ace	280/330	76.6	14.6	0.05	0.09
Fluoreno	Fl	280/330	71.4	3.5	0.10	0.97
Fenantreno	Fen	246/370	85.0	1.3	0.28	0.41
Antraceno	Ant	250/406	85.7	0.2	0.03	0.11
Fluoranteno	Flu	280/450	85.1	1.4	0.48	1.51
Pireno	Pir	270/390	82.4	4.0	1.50	2.33
Benzo[a]antraceno	BaA	265/380	26.6	4.2	3.03	4.98
Criseno	Cri	265/380	71.0	1.7	0.23	0.41
Benzo[b]fluoranteno	BbF	290/430	69.2	0.4	0.84	0.96
Benzo[k]fluoranteno	BkF	290/430	66.3	1.3	0.02	0.11
Benzo[a]pireno	BaP	290/430	62.1	0.7	0.73	0.81
Dibenzo[ah]antraceno	DahA	290/410	64.5	1.8	3.33	9.18
Benzo[ghi]perileno	BghiP	290/410	41.9	17.8	3.34	9.97
Indeno[123-cd]pireno	IcdP	300/500	48.7	8.4	5.62	6.07

Determinación cromatográfica

El análisis cromatográfico se realizó con un cromatógrafo de líquidos de la marca Agilent Technologies de la serie 1200, equipado con bomba binaria, inyector automático, desgasificador, compartimento termostatzado para la columna y detectores de fila de diodos (DAD) y fluorescencia (FI) situados en línea. Los analitos se separaron en una columna LiChrospher PAH empleando elución en gradiente con acetonitrilo (A) y agua (B) como fase móvil, un flujo de 1 mL/min y con una temperatura de columna de 30°C. El programa de elución fue el siguiente: 0-3 min, isocrático 60% de disolvente A; 3-15 min, gradiente constante desde 60% a 100% de disolvente A; 15-20 min, isocrático 100% de disolvente A. Se monitorizó un cromatograma ultravioleta (UV) usando una señal de UV a 254 nm. La cuantificación se realizó empleando la señal de fluorescencia obtenida a las longitudes de onda óptimas de excitación y emisión para cada uno de los PAH (Tabla 1). En el caso del acenaftileno (AcPi), no fluorescente, su determinación se realizó mediante UV. Las recuperaciones conseguidas con el proceso de extracción, así como la repetitividad y límites de detección y cuantificación se muestran en la Tabla 1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Concentraciones de PAHs en hojas de naranjo amargo.

Todos los compuestos estudiados, excepto el AcPi, BaP e IcdP, se encontraron en las hojas analizadas (Tabla 2). Las concentraciones de PAH en calles con alta densidad de tráfico (media del Σ PAH 205.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de materia seca (ms)) fueron similares a las medidas en calles con baja densidad de tráfico (202.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ms). Esto podría deberse a la geometría de las calles estudiadas: la mayoría de las calles de baja densidad de tráfico estudiadas son estrechas y con edificios de gran altura, y por tanto peor ventiladas que las calles con alta densidad de tráfico, lo que podría causar un efecto en la acumulación de los contaminantes en las calles de baja densidad de tráfico. Estas concentraciones fueron superiores a las encontradas en los parques (media 121.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ms).

Tabla 2: Rangos y concentraciones medias ($\mu\text{g}/\text{kg}$ ms) de PAHs en hojas de naranjo amargo en calles con alta densidad de tráfico, baja densidad de tráfico y parques.

PAH	Calles con alta densidad de tráfico		Calles con baja densidad de tráfico		Parques	
	Rango	Media	Rango	Media	Rango	Media
Naf	<LC-9.45	6.84	<LC	<LC	<LC	<LC
AcPi	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC
Ace	0.44-0.63	0.53	0.52-3.12	1.20	0.29-0.56	0.44
Fl	1.28-2.70	2.12	1.94-5.28	3.83	1.24-1.52	1.36
Fen	30.3-43.6	37.3	19.1-29.1	24.7	21.6-22.6	21.9
Ant	2.07-3.15	2.53	1.50-2.27	1.86	1.21-1.79	1.51
Flu	12.8-17.3	14.9	9.38-16.4	12.8	8.56-9.29	8.90
Pir	27.1-32.0	29.2	22.8-35.6	29.6	14.6-16.9	15.9
BaA	57.6-128	93.4	100-150	124	43.0-75.0	54.2
Cri	0.98-2.83	1.75	1.12-22.3	6.02	<LC-1.14	0.95
BbF	1.03-1.68	1.50	<LC-1.63	1.29	<LC-1.13	1.05
BkF	0.42-0.83	0.66	0.49-0.88	0.69	0.14-0.41	0.28
BaP	<LC	<LC	<LOD-0.80	0.80	<LC	<LC
DahA	4.46-11.8	7.78	<LC-6.72	6.09	5.06-5.58	5.30
BghiP	<LC-18.4	<LC	<LC-5.95	<LC	<LC	<LC
IcdP	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC

Los PAHs que se encontraron a las mayores concentraciones fueron el BaA (96.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ms), Fen (28.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ms), Pir (26.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ms), y Flu (12.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ms) que además se detectaron en todas las muestras. Otros PAHs como Fl (media 2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ms), Ant (2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ms), Ace (0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ms) y BkF (0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ms) se encontraron a menores concentraciones.

Influencia del tráfico urbano en la acumulación de PAHs

La influencia del tráfico urbano en la concentración de PAHs en las hojas de naranjo amargo se evaluó mediante un estudio estadístico de correlación multivariable. Para ello, se realizó un análisis de componentes principales empleando las concentraciones de PAHs medidas en las hojas como variables y los puntos de muestreo como casos. Los dos componentes principales obtenidos explican aproximadamente el 57 y 34% de la varianza (Figura 1). Como se observa en la Figura 2, se obtuvieron diferencias significativas entre los tres parques estudiados y las calles. Este hecho puede ser debido a la baja concentración de PAHs en parques. Sin embargo, no se obtuvieron diferencias en los resultados obtenidos en las calles estudiadas. Esto podría deberse a que la concentración de PAH en el aire urbano no sólo depende de la densidad del tráfico, sino además de la morfología de las calles, que puede influir en la acumulación de PAH o incluso en la fotodegradación o sensibilidad con otras especies atmosféricas (Ravindra et al, 2008).

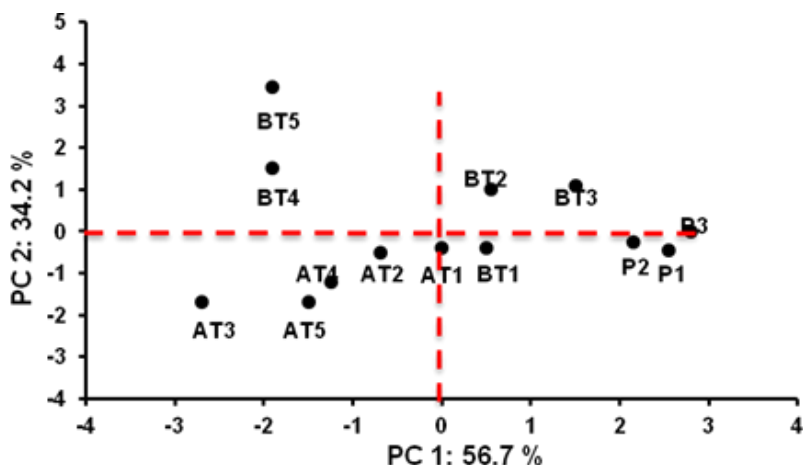


Figura 2. Análisis de componentes principales.

Fuentes de emisión de PAHs

A fin de evaluar la procedencia de la contaminación de PAHs en la ciudad de Sevilla, se emplearon las relaciones entre los PAHs individuales medidos en las hojas de naranjo (relación de diagnóstico). Estas relaciones asumen que la distribución de PAHs medidas en el medioambiente es característica de su fuente de emisión (Ravindra et al, 2008).

Se determinó la relación entre los PAHs de mayor y menor peso molecular $(AcPi + Ace + Fl + Fen + Ant)/(BaA + Cri + BbF + BkF + BaP + InP + DbA + BgP)$, así como el índice total $(Total\ index = Ant/(Ant + Fen)/0.1 + Flu/(Flu + Pir)/0.4 + BaA/(BaA + Cri)/0.2 + IcdP/(IcdP + BghiP)/0.5)$, de acuerdo con Barreca et al. (2014). Tanto la relación entre los mayores y menores pesos moleculares (0.26) como el índice total

(6.36) indican una posible fuente pirogénica (Barreca et al., 2014). Además, para cada muestra, se calcularon las siguientes relaciones de diagnóstico: $FI/(FI + Pir)$, $Flu/(Flu + Pir)$ y $BaA/(BaA + Cri)$ (Barreca et al. 2014; Tobiszewski y Katsoyiannis 2012; Yunker et al. 2002). La relación $FI/(FI + Pir)$ inferior a 0.5 es indicador de una emisión de gasolina, mientras que valores mayores a 0.5 indican emisión diesel (de la Torre-Roche et al. 2009). Los valores de $Flu/(Flu + Pir)$ inferiores a 0.4 señalan al petróleo como principal fuente, relaciones entre 0.4 y 0.5 se asocian con combustibles fósiles (vehículos y petróleo) (Pies et al. 2008; Ravindra et al. 2008) y relaciones mayores a 0.5 podrían indicar combustión de madera (de la Torre-Roche et al. 2009; Katsoyiannis et al. 2007). En el caso de la relación $BaA/(BaA + Cri)$, valores menores a 0.2 emisión procedentes del tráfico (Pies et al. 2008) y valores entre 0.2 y 0.35 combustión de carbón (Tobiszewski and Namiesnik 2012). En el caso de la relación $FI/(FI + Pir)$ y $BaA/(BaA + Cri)$ los valores obtenidos (0.09 y 0.98, respectivamente) podrían confirmar la emisión diesel y los valores de $Flu/(Flu + Pir)$, cercanos a 0.4 (media 0.37) podrían deberse a la combustión de combustibles fósiles.

Estas relaciones de diagnóstico coinciden con el hecho de que las emisiones de PAHs producidas por la emisión de gases de los vehículos son la principal fuente de contaminación del aire. A pesar de ello, las relaciones de diagnóstico deben utilizarse con precaución, ya que a menudo es difícil discriminar entre fuentes de contaminación y además, la sensibilidad de algunos PAH en la atmósfera pueden cambiar la relación de diagnóstico (Ravindra et al, 2008).

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un método analítico para la determinación de los 16 PAHs clasificados por la USEPA como contaminantes prioritarios en hojas de naranjo amargo. El método se basa en la extracción de los PAHs mediante ultrasonidos, limpieza empleando extracción sólida dispersiva y determinación por HPLC-DAD-FI. El método se aplicó a la determinación de PAH en hojas de naranjo amargo de las ciudad de Sevilla.

Se observaron concentraciones similares en todas las calles estudiadas y superiores a las medidas en los parques. Las relaciones de diagnóstico coinciden en que las emisiones de contaminación de PAH podrían deberse a emisiones procedentes de vehículos.

Este estudio muestra la adecuación de las hojas de naranjo amargo como bioindicador de la contaminación por PAHs en el aire urbano. Además, sirve como punto de partida para el empleo de este árbol como indicador de la contaminación debida a otros contaminantes en la atmósfera.

BIBLIOGRAFÍA

Barreca, S., Bastone, S., Caponetti, E., Martino, D.F.C., Orecchio, S. (2014). Determination of selected polyaromatic hydrocarbons by gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of wood to establish, the

- cause of dinking of an old vessel (Scauri wreck) by fire. *Microchemical Journal*. 117, 116-121.
- De la Torre-Roche, J.R., Lee, W.Y., Campos-Díaz, S.I. (2009). Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *Journal of Hazardous Materials*. 163, 946-958.
- Käffer, M.I., Lemos, A.T., Apel, M., Rocha, J.V., Martins, S.M.A., Vargas, V.M.F. (2012). Use of bioindicators to evaluate air quality and genotoxic compounds in an urban environment in Southern Brazil. *Environmental Pollution*. 163, 24-31.
- Katsoyiannis, A., Terzi, E., Cai, Q.Y. (2007). On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? *Chemosphere*. 69, 1337–1339.
- Menichini, E., Acovella, N.I., Monfredini, F., Turrio-Baldassarri, L. (2007). Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome. *Chemosphere*. 69, 422-434.
- Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Temes, T.A., Hofmann, T. (2008). Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere*. 72, 1594-1601.
- Ravindra, K., Wauters, E., Van Grieken, R. (2008). Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of Total Environment*. 396, 100–110.
- Rodríguez, J.H., Wannaz, E.D., Salazar, M.J., Pignata, M.L., Angmeier, A., Franzaring, J. (2012). Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the tree foliage of *Eucalyptus rostrata*, *Pinus radiata* and *Populus hybridus* in the vicinity of a large aluminium smelter in Argentina. *Atmospheric Environmental*. 55, 35-42.
- Straif, K., Baan, R., Grosse, Y., Secretan, B., El Ghissassi, F., Coglianò, V. (2006). Carcinogenicity of household solid fuel combustion and of high-temperature frying. *Lancet-Oncology*. 7, 977–978.
- Tobiszewski, M., Namiesnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*. 162, 110-119.
- Xu, S.S., Liu, W.X., Tao, S. (2006). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China. *Environmental Chemistry*. 40, 702-708.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and compositions. *Organic Geochemistry*. 33, 489-515.

Ingeniería y Tecnología

