

Afinidad

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA

SECCIONES

Legislación	324
Artículos Generales	327
Información General	394
Novedades Técnicas	397
Noticias de Empresas	398

Nº 555



AIQS

ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ

ÍNDICE DE ANUNCIANTES

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



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

Fundada el 9 de mayo de 1917

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

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

Son un ejemplo de marcas registradas de prestigio internacional



AFINIDAD

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

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

INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

SERVICIO DE DOCUMENTACION

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

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

AFINIDAD

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

EDITA

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

DIRECTOR

J. Árboles Muntades

DIRECTOR ADJUNTO

R. Queralt Teixidó, S.I.

CONSEJO DIRECTIVO

J.M. Castelló Mestanza
J. Árboles Muntadas

COMITÉ DE REDACCIÓN

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

REDACCIÓN, ADMINISTRACIÓN Y PUBLICIDAD

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

D.L.B. 460 - 1958

PERIODICIDAD

6 números año

DISEÑO E IMPRESIÓN

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

SP - ISSN 0001 - 9704

SUMARIO

Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E, y en el D.O.U.E. de junio a agosto de 2011 , por D.B. Sánchez de Rojas.....	324-326
Estudio ACV del cableado de un vehículo , por Beatriz Amante García, María Gonçalves, Tània Ollé Vera	327-333
Índices cuadráticos 3D-quirales basados en átomos. Parte 3: predicción de la afinidad de unión de estereoisómeros del fenoterol al receptor adrenérgico β2 , por Juan A. Castillo-Garit, Ramón García-Domenech, Yovani Marrero-Ponce, Francisco Torrens, Concepción Abad.....	334-340
Validación parcial de un método analítico para la determinación de bifenilos policlorados (PCBs) en aceites de transformadores usando la cromatografía gaseosa y Aroclor 1254 , por Margie Zorrilla Velazco, Petra G. Velazco Pedroso, Gretel Villanueva Ramos, Herman Vanlangehove.....	341-347
Influencia del ácido fosfórico en el comportamiento frente a la corrosión de la malla de Pb-1,7%Sb en baterías de plomo-ácido , por H.A. Abd El-Rahman, S.A. Salih and A. A. Mokhtar	348-355
Síntesis, caracterización estructural y determinación de parámetros superficiales de un tensoactivo derivado de amonio acetoalquilenilamida , por Brahile Planas Tomas, Yahima Oliva Cuan, Jorge Luis Tobella Sabater, Juan Enrique Tacoronte Morales, Olinka Tiomno Tiomnova, Jorge Lázaro Leyva Simeón	356-360
Calorimetría de Adsorción: Estudio de la oxidación de alcoholes primarios mediante catalizadores metal/espuma cerámica , por Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno-Piraján	361-369

Modificación superficial de (MWCNT) con H₂SO₄/HNO₃ mediante ultrasonido , por Christian Javier Cabello Alvarado, Aidé Sáenz Galindo, Catalina Pérez Berúmen, Leticia Barajas Bermúdez, Lluvia López López, Carlos Ávila Orta	370-374
Estudio comparativo de los exudados gomosos de dos especies de <i>Citrus spp.</i> (Rutaceae) localizadas en Venezuela (<i>Citrus spp. gum exudates</i>) , por Maritza Martínez, Antonio Vera, Juan Parra, María Isabel Bozo de González, Gladys León de Pinto, Adriana Bravo, Julio Herrera	375-380
Alternativas de tratamiento biológico aerobio para el agua residual doméstica del municipio de Cali, Colombia , por Patricia Torres-Lozada, Nancy Vásquez-Sarria, Andrea Pérez-Vidal, Carlos A. Madera- Parra, Jenny A. Rodríguez-Victoria	381-388
Síntesis asistida por microondas de 3,5-diaril-6-carbetoxi ciclohex-2-en-1-onas en soporte inorgánico sólido sin disolvente y su actividad antibacteriana , por Ravindra S Roy, Jagveer S Chundawat, Shiv S Dulawat.....	389-393
Información General	394-396
Novedades técnicas	397
Novedades de Empresa	398-399

SUMMARY

Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from June to August 2011 , by D.B. Sánchez de Rojas.....	324-326
Life Cycle Assesment (LCA) study of a vehicle wiring , by Beatriz Amante García, María Gonçalves, Tània Ollé Vera	327-333
Atom-based 3D-chiral quadratic indices. Part 3: prediction of the binding affinity of the stereoisomers of fenoterol to the β2 adrenergic receptor , by Juan A. Castillo-Garit, Ramón García-Domenech, Yovani Marrero-Ponce, Francisco Torrens, Concepción Abad.....	334-340
Partial validation of an analytical method for determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil using gas chromatography and Aroclor 1254 , by Margie Zorrilla Velazco, Petra G. Velazco Pedroso, Gretel Villanueva Ramos, Herman Vanlangehove.....	341-347
Role of phosphoric acid on the corrosion performance of Pb-1.7%Sb grid of lead-acid batteries , by H.A. Abd El-Rahman, S.A. Salih and A. A. Mokhtar.....	348-355
Synthesis, structural characterization and determination of superficial parameters of a surfactant derived of ammonium Acetoalkyloleylamide , by Brahile Planas Tomas, Yahima Oliva Cuan, Jorge Luis Tobella Sabater, Juan Enrique Tacoronte Morales, Olinka Tiomno Tiomnova, Jorge Lázaro Leyva Simeón.....	356-360
Adsorption Calorimetry: A study of the oxidation of primary alcohols by catalytic metal / ceramic foam , by Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno-Piraján ..	361-369
Surface modification of (MWCNT) with ultrasound H₂SO₄/HNO₃ , by Christian Javier Cabello Alvarado, Aidé Sáenz Galindo, Catalina Pérez Berúmen, Leticia Barajas Bermúdez, Lluvia López López, Carlos Ávila Orta	370-374
Comparative study of the gum exudates from two <i>Citrus spp.</i> (Rutaceae) located in Venezuela (<i>Citrus spp. gum exudates</i>) , by Maritza Martínez, Antonio Vera, Juan Parra, María Isabel Bozo de González, Gladys León de Pinto, Adriana Bravo, Julio Herrera	375-380
Evaluation of aerobic biological treatment alternatives for the treatment of municipal wastewater of Cali, Colombia , by Patricia Torres-Lozada, Nancy	

Vásquez-Sarria, Andrea Pérez-Vidal, Carlos A. Madera- Parra, Jenny A. Rodríguez-Victoria.....	381-388
Microwave assisted synthesis of 3,5-diaryl-6-carbethoxy cyclohex-2-en-1-ones on solventless inorganic solid support and their antibacterial activities, by Ravindra S Roy, Jagveer S Chundawat, Shiv S Dulawat.....	389-393
General Information	394-396
News techniques	397
News Enterprises	398-399

SUMARI

Legislació Espanyola i Comunitària publicada al B.O.E. i D.O.U. E. de Juny a Agost 2011, per D.B. Sánchez de Rojas.....	324-326
Estudi d'ACV pel cablejat de un vehicle, per Beatriz Amante García, María Gonçalves, Tània Ollé Vera.....	327-333
Índexs quadràtics 3D-quirals basats en àtoms. Part 3: Predicció de l'afinitat d'unió d'estereoisòmers del fenoterol al receptor adrenèrgic $\beta 2$. per Juan A. Castillo-Garit, Ramón García-Domenech, Yovani Marrero-Ponce, Francisco Torrens, Concepción Abad.....	334-340
Validació parcial d'un mètode analític per a la determinació de bifenils policlorats (PCB) en olis de transformadors utilitzant la cromatografia gasosa i Aroclor 1254 per Margie Zorrilla Velazco, Petra G. Velazco Pedroso, Gretel Villanueva Ramos, Herman Vanlangehove.....	341-347
Influència de l'àcid fosfòric en el comportament enfront de la corrosió de la malla de Pb-1,7%Sb en bateries de plom-àcid, per H.A. Abd El-Rahman, S.A. Salih and A. A. Mokhtar.....	348-355
Síntesi, caracterització estructural i determinació de paràmetres superficials d'un tensioactiu derivat d'amoni acetoalquilenilamida, per Brahile Planas Tomas, Yahima Oliva Cuan, Jorge Luis Tobella Sabater, Juan Enrique Tacoronte Morales, Olinka Tiomno Tiomnova, Jorge Lázaro Leyva Simeón.....	356-360
Calorimetria de Adsorció: Estudi de l'oxidació d'alcohols primaris mitjançant catalitzadors metall / escuma ceràmica, per Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno-Piraján.....	361-369
Modificació superficial de (MWCNT) amb H_2SO_4/HNO_3 mitjançant ultrasons, per Christian Javier Cabello Alvarado, Aidé Sáenz Galindo, Catalina Pérez Berúmen, Leticia Barajas Bermúdez, Lluvia López López, Carlos Ávila Orta.....	370-374
Estudi comparatiu dels exsudats gomosos de dues espècies de <i>Citrus spp.</i> (Rutaceae) localitzades a Veneçuela (<i>Citrus spp. Gum exudates</i>), per Maritza Martínez, Antonio Vera, Juan Parra, Maria Isabel Bozo de González, Gladys León de Pinto, Adriana Bravo, Julio Herrera.....	375-380
Alternatives de tractament biològic aerobi per a l'aigua residual domèstica del municipi de Cali, Colòmbia, per Patricia Torres-Lozada, Nancy Vásquez-Sarria, Andrea Pérez-Vidal, Carlos A. Madera- Parra, Jenny A. Rodríguez-Victoria.....	381-388
Síntesi assistida per microones de 3,5-diaryl-6-carbetoxi ciclohex-2-en-1-ones en suport inorgànic sòlid sense dissolvent i la seva activitat antibacteriana, per Ravindra S Roy, Jagveer S Chundawat, Shiv S Dulawat.....	389-393
Informació General	394-396
Novetats Tècniques	397
Notícies d' Empreses	398-399

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

D.B. Sánchez de Rojas
Ingeniero Forestal

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

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

ADR

BOE nº 164 de 11/07/11 p. 75149-76136
Enmiendas propuestas por Portugal a los Anexos A y B del Acuerdo Europeo sobre Transporte Internacional de mercancías peligrosas por carretera (ADR) (publicado en el «Boletín Oficial del Estado» del 9 al 17 de julio de 1973, números del 163 al 170), hecho en Ginebra el 30 de septiembre de 1957.

BOE nº 178 de 27/07/11 p. 84256
Acuerdo Multilateral M-218, en virtud de la Sección 1.5.1 del Anexo A del Acuerdo Europeo sobre Transporte Internacional de mercancías peligrosas por carretera (ADR) (publicado en el «Boletín Oficial del Estado» número 182, de 29-07-2009), relativo al marcado (placas) de contenedores usados exclusivamente en una operación de transporte por carretera, hecho en Madrid el 19 de octubre de 2010.

ALIMENTACIÓN ANIMAL

DOUE L-199 de 02/08/11 p. 76
Corrección de errores del Reglamento (UE) nº 574/2011 de la Comisión, de 16 de junio de 2011, por el que se modifica el anexo I de la Directiva 2002/32/CE del Parlamento Europeo y del Consejo con respecto a los contenidos máximos de nitritos, melamina y *Ambrosia* spp., y a la transferencia de determinados coccidiostáticos e histomonóstatos, y por la que se consolidan sus anexos I y II.

DOUE L-218 de 24/08/11 p. 23-25
Recomendación de la Comisión, de 23 de agosto de 2011, relativa a la reducción de la presencia de dioxinas, furanos y PCB en los piensos y los productos alimenticios.

ALIMENTACIÓN HUMANA

DOUE L-125 de 20/08/11 p. 4-8
Reglamento (UE) nº 835/2011 de la Comisión, de 19 de agosto de 2011, que modifica el Reglamento (CE) nº 1881/2006 por lo que respecta al contenido máximo de hidrocarburos aromáticos policíclicos en los productos alimenticio.

DOUE L-215 de 20/08/11 p. 9-16
Reglamento (UE) nº 836/2011 de la Comisión, de 19 de agosto de 2011, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 333/2007 por el que se establecen los métodos de muestreo y análisis para el control oficial de los niveles de plomo, cadmio, mercurio, estaño inorgánico, 3-MCPD y benzo(a)pireno en los productos alimenticios.

BOE nº 208 de 30/08/11 p. 94132-7
Real Decreto 1101/2011, de 22 de julio, por el que se aprueba la lista positiva de los disolventes de extracción que se pueden utilizar en la fabricación de productos alimenticios y de sus ingredientes.

BIOCIDAS

DOUE L-175 de 02/07/11 p. 10-12
Directiva 2011/66/UE de la Comisión, de 1 de julio de 2011, por la que se modifica la Directiva 98/8/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de forma que incluya la 4,5-dicloro-2-octil-2H-isotiazol-3-ona como sustancia activa en su anexo I. (Biocidas).

DOUE L-175 de 02/07/11 p. 13-16
Directiva 2011/67/UE de la Comisión, de 1 de julio de 2011, por la que se modifica la Directiva 98/8/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de forma que incluya la abamectina como sustancia activa en su anexo I. (Biocidas).

DOUE L-175 de 02/07/11 p. 24-26
Directiva 2011/69/UE de la Comisión, de 1 de julio de 2011, por la que se modifica la Directiva 98/8/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de forma que incluya el imidacloprid como sustancia activa en su anexo I. (Biocidas).

DOUE L-175 de 02/07/11 p. 28-29
Decisión de la Comisión, de 1 de julio de 2011, relativa a la no inclusión de determinadas sustancias en los anexos I, IA o IB de la Directiva 98/8/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la comercialización de biocidas [notificada con el número C(2011) 4596]. (Biocidas).
DOUE L-195 de 27/07/11 p. 46-51

Directiva 2011/71/UE de la Comisión, de 26 de julio de 2011, por la que se modifica la Directiva 98/8/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de forma que incluya la creosota como sustancia activa en su anexo I. (Biocidas)

ADITIVOS

BOE nº 168 de 15/07/11 p. 78870-3
Orden SPI/1957/2011, de 7 de julio, por la que se modifica el Anexo del Real Decreto 1465/2009, de 18 de septiembre, por el que se establecen las normas de identidad y pureza de los colorantes utilizados en los productos alimenticios.

DENOMINACIONES DE ORIGEN E INDICACIONES GEOGRÁFICAS PROTEGIDAS

DOUE L- 183 de 13/07/11 p. 6-13
REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) Nº 670/2011 DE LA COMISIÓN de 12 de julio de 2011 que modifica el Reglamento (CE) nº 607/2009 por el que se establecen determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) nº 479/2008 del Consejo en lo que atañe a las denominaciones de origen e indicaciones geográficas protegidas, a los términos tradicionales, al etiquetado y a la presentación de determinados productos vitivinícolas.

ETIQUETADO Y PRESENTACIÓN DE PRODUCTOS ALIMENTICIOS

BOE nº 164 de 11/07/11 p. 76309-11
Real Decreto 890/2011, de 24 de junio, por el que se modifica la norma general de etiquetado, presentación y publicidad de los productos alimenticios, aprobada por el Real Decreto 1334/1999, de 31 de julio.

EXPORTACIÓN E IMPORTACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS PELIGROSOS

DOUE L-215 de 20/08/11 p.1-3
Reglamento (UE) nº 834/2011 de la Comisión, de 19 de agosto de 2011, por el que se modifica el anexo I del Reglamento (CE) nº 689/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo a la exportación e importación de productos químicos peligrosos.

LÍMITES MÁXIMOS DE RESIDUOS

DOUE L-208 de 16/08/11 p. 1-22
Reglamento (UE) nº 812/2011 de la Comisión, de 10 de agosto de 2011, que modifica el anexo III del Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de dimetomorf, fluopicolide, mandipropamid, metrafenona, nicotina y espirotetramat en determinados productos.

DOUE L-208 de 16/08/11 p. 23-79
Reglamento (UE) nº 813/2011 de la Comisión, de 11 de agosto de 2011, por el que se modifican los anexos II y III del Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo

y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de acequinocilo, benzoato de emamectina, etametsulfurón-metilo, flubendiamida, fludioxonil, cressoxim-metilo, metoxifenocida, novalurón, tiacloprid y trifloxistrobina en determinados productos.

MATERIALES Y OBJETOS PLÁSTICOS DESTINADOS A ENTRAR EN CONTACTO CON PRODUCTOS ALIMENTICIOS

BOE nº 164 de 11/07/11 p. 76312-5
Real Decreto 846/2011, de 17 de junio, por el que se establecen las condiciones que deben cumplir las materias primas a base de materiales poliméricos reciclados para su utilización en materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos.

BOE nº 164 de 11/07/11 p. 76316-30
Real Decreto 847/2011, de 17 de junio, por el que se establece la lista positiva de sustancias permitidas para la fabricación de materiales poliméricos destinados a entrar en contacto con los alimentos.

NORMAS UNE

BOE nº 173 de 21/07/11 p. 81427-31
Resolución de 6 de julio de 2011, de la Dirección General de Industria, por la que se publica la relación de normas UNE aprobadas por AENOR durante el mes de junio de 2011.

NUEVO INGREDIENTE ALIMENTARIO

DOUE L-204 de 09/08/11 p. 23-25
DECISIÓN DE EJECUCIÓN DE LA COMISIÓN de 5 de agosto de 2011
relativa a la autorización de comercialización de almidón de maíz fosfatado como nuevo ingrediente alimentario con arreglo al Reglamento (CE) nº258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo [notificada con el número C(2011) 5550] (2011/494/UE).

DOUE L-205 de 10/08/11 p. 33-34
DECISIÓN DE EJECUCIÓN DE LA COMISIÓN de 9 de agosto de 2011
relativa a la autorización de comercialización del extracto de semillas de soja negra fermentadas como nuevo ingrediente alimentario con arreglo al Reglamento (CE) nº 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo [notificada con el número C(2011) 5645] (El texto en lengua inglesa es el único auténtico) (2011/497/UE).

DOUE L-125 de 20/08/11 p. 20-22
Decisión de Ejecución de la Comisión, de 19 de agosto de 2011, por la que se autoriza la comercialización de fosfatidilserina de fosfolípidos de soja como nuevo ingrediente alimentario con arreglo al Reglamento (CE) nº 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo [notificada con el número C(2011) 5897].

SEGURIDAD ALIMENTARIA Y NUTRICIÓN

BOE nº 160 de 06/07/11 p. 71283-319

Ley 17/2011, de 5 de julio, de seguridad alimentaria y nutrición.

SEGURIDAD DE LOS JUGUETES

BOE nº 209 de 31/08/11 p.94877-911

Real Decreto 1205/2011, de 26 de agosto, sobre la seguridad de los juguetes.

SUSTANCIAS PELIGROSAS

DOUE C-248 de 25/08/11 p.138-143

Dictamen del Comité Económico y Social Europeo sobre el tema «Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al control de los riesgos inherentes a los accidentes graves en los que intervengan sustancias peligrosas» [COM(2010) 781 final 2010/0377 (COD)] (2011/C 248/24).

Estudio ACV del cableado de un vehículo

Beatriz Amante García*, María Gonçalves, Tània Ollé Vera.

Departamento de Proyectos e Ingeniería. Escuela Técnica Superior e Ingenierías Industrial y Aeronáutica de Terrassa (ETSEIAT), Universitat Politècnica de Catalunya

Índices cuadráticos 3D-quirales basados en átomos. Parte 3: predicción de la afinidad

Life Cycle Assessment (LCA) study of a vehicle wiring

Estudi d'ACV pel cablejat de un vehicle

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

RESUMEN

En este artículo se realizará un estudio de los diferentes aislantes que se pueden utilizar para la fabricación de cableado de cobre unifilar para el sector del automóvil. Se analizará cuál de los aislantes a mismas prestaciones supone un menor consumo energético y menores emisiones de CO₂ a lo largo de su ciclo de vida. Para ello se propondrán cuatro escenarios (Cu+ PVC, Cu+ PP, Cu+ XLPE y Cu+ PE), fijando la unidad funcional en un metro de cable y se realizará un análisis de ciclo de vida (ACV) de los mismos. La utilización de un aislante PE para la fabricación del cable de cobre unifilar para el sector de la automoción, es la mejor opción considerando que consume un 17% menos que el PVC o un 3% menos que con PP y emite 63% menos de CO₂ que el PVC y un 25% menos que el PP.

Palabras claves: Ciclo de vida del cableado, sector de la automoción, impactos ambientales, ACV (Análisis de ciclo de vida)

SUMMARY

In this article a study will be present on the different insulators that can be used for copper wiring manufacturing for the automotive sector. An analysis will be held on which of the insulators, with the same features, implies less energetic consume and less CO₂ emissions during its life cycle. In order to do so, four scenarios will be proposed (Cu+ PVC, Cu+ PP, Cu+ XLPE y Cu+ PE), setting the functional

unit in a meter cable, and an analysis will be performed on their life cycle (ACV). The use of an insulator PE for its copper wiring manufacturing for automotive sector is the best option considering that it consumes a 17% less than PVC and 3% less than PP and emits 63% less of CO₂ than PVC and 22% less than PP.

Key words: wiring's life cycle, automotive sector, environmental impacts, ACV (Life cycle analysis).

RESUM

En aquest article es realitza un estudi de diferents aïllants que es poden utilitzar per a la fabricació de cablejat de coure unifilar pel sector de l'automòbil. S'analitza quin dels aïllants en les mateixes condicions d'ús suposa un menor consum energètic i menors emissions de CO₂ al llarg del seu cicle de vida. Es proposen quatre escenaris (Cu+ PVC, Cu+ PP, Cu+ XLPE i Cu+ PE) i es realitza una anàlisi del cicle de vida (ACV) del mateix, fixant la unitat funcional en un metre de cable. La utilització de l'aïllant PE per a la fabricació del cable de coure unifilar pel sector de l'automoció és la millor opció, atès que consumeix un 17% menys que el PVC o un 3% menys que el PP i emet un 63% menys de CO₂ que el PVC i un 25% menys que el PP.

Paraules claus: Cicle de vida del cablejat, sector de l'automoció, impactes ambientals, ACV (Anàlisi de cicle de vida)

1.- INTRODUCCIÓN

Los materiales utilizados para fabricar un automóvil cambian constantemente, tanto en morfología como en composición. Todo esto dificulta el proceso de desmantelamiento y reciclado. El Real Decreto 1383/2002, transposición de la Directiva 2000/53/CE, establece un orden jerárquico en la gestión de residuos: prevención, minimización, reutilización, reciclaje, recuperación energética y finalmente su eliminación. En los últimos años uno de los aspectos sobre los que más esfuerzos se han realizado ha sido la búsqueda de nuevas vías para aumentar los niveles de recuperación y poder así alcanzar los objetivos de recuperación fijados en un 95% del peso medio por vehículo y año por la Directiva 2000/53/CE. Actualmente, en España se recupera aproximadamente el 85,6% del peso medio de los vehículos (reutilizando 4,6%, reciclando un 78,5% y valorizando energéticamente un 2,5%). La reutilización y reciclado ya han alcanzado sus límites y por tanto se hace necesaria una nueva mentalidad de diseño pensando en el reciclado como valor primordial previo. Para poder cumplir con los objetivos marcados por la normativa los centros de desarrollo e investigación del sector de la automoción están buscando materiales alternativos o combinaciones de materiales que les permitan reciclar o reutilizar los mismos. Un ejemplo claro es la compañía Renault [1] en el diseño de piezas plásticas. La metodología de Análisis de Ciclo de Vida (ACV) permite a las empresas definir los procedimientos para desarrollar una buena gestión ambiental. El estudio de nuevos materiales combinado con ACV constituye una herramienta fundamental para la toma de decisiones y la selección de materiales óptimos desde el punto de vista ambiental. El grupo Volkswagen fue uno de los pioneros en aplicar esta metodología [2-3], pero en la actualidad ya hay muchas compañías que las utilizan [4-7].

Actualmente, la electrónica en vehículos nuevos está entorno al 35% del peso total del vehículo [8]. Además, se prevé que los componentes electrónicos implementados en los automóviles aumenten un 20% anual de media, suponiendo más del 70% de las innovaciones en los vehículos [4,6,7, 9].

Este trabajo se centra por ello, en la evaluación de un componente concreto del sistema electrónico de los automóviles, en este caso el cableado, y en la evaluación de su impacto ambiental a lo largo del ciclo de vida. La red de a bordo de un vehículo puede contener del orden de 340 metros lineales de cableado [10], por lo que el estudio del impacto ambiental del mismo en función del tipo de aislante empleado, proporciona una visión de la influencia de este componente en el impacto ambiental global generado por el vehículo e información necesaria para proponer estrategias para reducirlo.

Para centrar el estudio en un modelo de coche en concreto, nos basaremos en el nuevo SEAT Ibiza y mediremos el impacto ambiental que supone cada una de las fases del ciclo de vida del cableado de este vehículo.

2.- OBJETIVO

En el presente estudio se realizará el análisis del cableado unipolar con conductor de cobre, realizando una comparativa con diferentes materiales aislantes equivalentes. Se analizarán en las diferentes fases del ciclo de vida los consumos energéticos y emisiones de CO₂, mediante la

utilización del programa Simapro [11]. La unidad funcional que se considerará será un metro de cable. Los diferentes aislantes en evaluación (que cumplirán con la normativa exigida, además de ser los más frecuentes en el mercado de la automoción) son: PVC (Policloruro de vinilo), PP (Polipropileno) bajo en halógenos, aislante de XLPE (polietileno reticulado) y finalmente PE (polietileno).

3.- METODOLOGÍA

Para el desarrollo de esta investigación y elaboración de un ACV del cableado del automóvil es necesario llevar a cabo las siguientes etapas definidas por la norma ISO 14040:

1º.-Definición de la unidad funcional, recogida de datos, definición de los diferentes escenarios y elaboración de un inventario. Para la recogida de datos se realizarán en las diferentes etapas del ciclo de vida: Extracción, producción, instalación, uso y reciclado.

2º.-Cálculo de los diferentes escenarios

3º.-Evaluación del impacto y análisis de los resultados

4º.-Interpretación y conclusiones del estudio

Como ya se ha dicho, se utiliza el programa Simapro para el análisis y de los diferentes métodos de evaluación propuestos por el mismo, nos basaremos en el CML 2 baseline 2000 que utiliza indicadores "midpoint" con baja incertidumbre. Para la selección de los materiales aislantes en estudio, nos regimos por la norma VW 603 06, basada en normas internacionales específicas de cableado eléctrico como son: DIN 72551-6: Road vehicles. Low tension cables. Part 6. Single core, DIN 72551-7: Road vehicles. Low tension cables. Part 7. Colours, DIN 76722: Road vehicles. Low voltaje cables, type abbreviation, ISO 6722: Road vehicles. 60V and 600V single core cables.

La unidad funcional es un tramo de 1 m de longitud (teniendo en cuenta su sección en mm² y su peso en g/m), con cobre como conductor (CU de 0,41mm² y su peso 1,178 (g/m)) y los diferentes aislantes (PVC, PP bajo en halógenos, aislante de XLPE polietileno reticulado y finalmente PE) en estudio. Las características del metro de cobre son las proporcionadas por el fabricante "Leoni". Se ha tomado esta fuente al ser el proveedor de cables utilizados para el SEAT Ibiza, y asegurarnos que cumplimos con la normativa Volkswagen VW 60306 marcada por el fabricante.

Para el cálculo de las pérdidas de energía en la fase de uso se ha tenido en cuenta el período de vida media del vehículo que es de 15 años. La vida media del cable es de 50 años para todos los materiales, suponiendo un tiempo de utilización de 8 horas diarias, pero se considera que cuando el vehículo finaliza su vida útil, el cable también lo hace.

3.1.- Escenarios

Por tanto y partiendo de la unidad funcional de un metro de cable, analizo el ciclo de vida de cuatro escenarios diferentes:

1º.- Cable de cobre unipolar con aislante de PVC, sin PVC reciclado.

2º.- Cable de cobre unipolar con aislante de PP bajo en halógenos.

3º.- Cable de cobre unipolar con aislante XLPE

4º.- Cable de cobre unipolar con aislante PE

El cable con aislante XLPE no cumple con las especificaciones de la norma VW 60306 pero lo hemos considerado para el estudio porque hemos valorado interesante su aportación al ser un material relativamente nuevo en el mercado del cableado.

3.2.-Recopilación de datos por fase del ciclo de vida

Como hemos dicho se realiza un análisis de impacto en todo el ciclo de vida que dividiremos en 4 fases: La fase de extracción, fase de producción, fase de instalación/uso y la fase de disposición final. El transporte de las mercancías se tendrá en cuenta entre las diferentes fases.

Fase 1: La extracción de materiales.

La primera fase se trata de la extracción y producción de los materiales. En ella se incluye la energía requerida para la extracción de recursos naturales, transporte hasta la fábrica y producción del cable. También se tendrán en cuenta los lubricantes, retardantes, etc utilizados en el proceso. Para los cuatro escenarios los datos de extracción del cobre supondrán un consumo energético de 4,7 kWh/kg [12], y unas emisiones de CO₂ asociadas de 0,3 kg CO₂ /kWh (considerando el fuel, el gas natural y la electricidad como fuentes de energía).

Para el primer escenario con PVC se utiliza el consumo energético y la emisión de CO₂ presentadas en [13]. Se utilizan los valores del criterio de cálculo que considera la obtención conjunta de PVC y sosa cáustica.

El consumo energético de la fabricación de PVC asciende a 6,6 kWh/kg

El factor de emisión de CO₂ asociado es 2,2 kg CO₂/kg. Entre un 20 y 25 % de la composición del PVC es un plastificante (ésteres ftalato). El fabricante Leoni no especificaba si el tipo de plastificante es DIDP (diisodecilftalato) o DEHP (di-2-etilhexilftalato), por lo que se ha considerado el mismo que en un cable utilizado en instalaciones eléctricas [13]. Teniendo esta consideración el consumo será de 7,1 kWh/kg y el factor de emisión de CO₂ asociado es 1,8 kg CO₂ /kWh. Para el segundo escenario con Polipropileno (PP), se ha tomado un valor medio estimado para la producción en Europa que supone un consumo energético de 5,6 kWh/kg y una emisión de 1,7kg de CO₂ /kWh [14]. El polipropileno contiene plastificantes y aditivos (10% del peso total) en el proceso de fabricación que consideramos que suponen un consumo energético de 0,03 kWh/kg y unas emisiones de 0,3 kg de CO₂ /kWh.

Para el escenario 3 y 4 tendremos el polietileno reticulado y el polietileno con carga mineral que incluyen polietileno de baja densidad (LDPE) en su composición. Para la estimación del consumo energético asociado a su producción y las correspondientes emisiones de CO₂ se recurre a los valores fijados en [14]. Tomando como base de cálculo un consumo energético de 7,3 kWh/kg y una emisión de 0,2 kg de CO₂ /kWh. El polietileno reticulado y el polietileno con carga mineral contienen hidróxidos de aluminio y magnesio (20% del peso total) en el proceso de fabricación que consideramos que suponen un consumo energético de 3,9 kWh/kg y una emisión de 0,2 kg de CO₂ /kWh. Para contribuciones inferiores al 5% del total del material, tales como lubricantes, retardantes de llama, etc., se han asimilado a la base del aislante en cada caso: PVC, PP, PE

y XLPE. No se han considerado ni el consumo energético ni las emisiones de CO₂ asociadas a la extracción y suministro del resto de materiales porque se considera que esta contribución es despreciable sobre el total.

Fase 2: Etapa de Fabricación

El proceso de fabricación del cable, aunque depende del tipo en concreto que se desee obtener, puede esquematizarse en una etapa de trefilado, hilado y cableado del conductor y la posterior extrusión del aislamiento en torno al mismo.

Según el proyecto RECIPE del instituto nacional del plástico la gran mayoría de las empresas extrusoras de plástico trabajan en turnos de 24 horas, 5 días/semana, con una utilización media de la maquinaria del 75%. Por tanto se ha estimado que, el consumo medio de energía específica es de 2,87 kWh/Kg .

Para estimar las emisiones de CO₂ asociadas a este proceso se ha considerado que las fuentes de energía empleadas son energía eléctrica y gasóleo. Para la energía teniendo en cuenta el mix eléctrico español se emiten 0,443 kg CO₂ /kWh y para el gasóleo 0,267 kg CO₂ /kWh. Para la fabricación del cableado se tendrán en cuenta dos entradas de materiales en el proceso, el cobre y el aislante que corresponda en cada escenario. Por otro lado también se ha considerado la energía necesaria para la extracción y posterior fabricación y ensamblaje. Consideramos un transporte de las respectivas materias primas desde la extracción hasta la producción, también consideraremos el consumo y las emisiones CO₂ del mismo.

Fase 3: Instalación y uso del cable.

En esta segunda etapa del proceso, el consumo de energía y emisión de CO₂ es despreciable respecto del total.

Fase 4: fase de disposición final.

Para esta tercera fase y teniendo en cuenta que tenemos básicamente dos materiales, el reciclaje de los mismos se podrá realizar mediante un procedimiento mecánico. Si fueran cables más complejos, formados por diferentes capas de aislamiento, normalmente se utilizarían procesos con disolventes, pero no es el caso.

Se asume que el proceso de reciclaje del cobre supone un ahorro de energía del 75% respecto del proceso productivo original (Secretaría de Estado de Energía, desarrollo industrial y de la pequeña y mediana empresa, Ministerio de Economía en 2001), con lo cual supondría el consumo de 1,2 kWh/kg.. Considerando que las fuentes de energía son el carbón y la energía eléctrica al 50%, se asocian al proceso de reciclado unas emisiones de 0,4 kg de CO₂ kg⁻¹ de Cu. Se ha calculado los factores de emisión del Cu teniendo en cuenta el mix español y para el carbón se ha considerado los datos proporcionados por la base de datos del programa Simapro. También se ha tenido en cuenta la valorización energética de los materiales en estudio, para ello se considera su poder calorífico . El mínimo poder calorífico aceptado para la valorización energética está entre 11-15 MJ/kg, estipulado en el RD 1383/2002. Por tanto

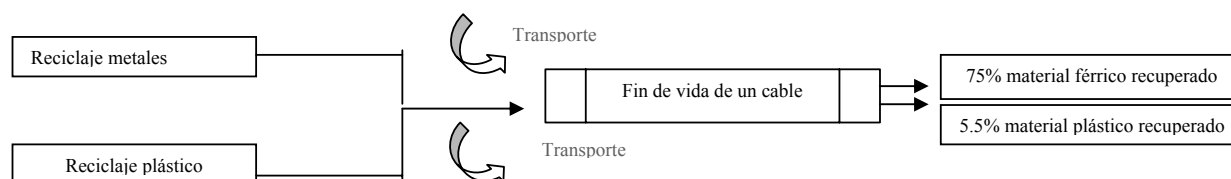


Figura 1: Subproceso fin de vida del cableado (reciclado).

Tabla 1: Gestión reciclaje componentes del cable. Fuentes: CTME, CICLOPLAST, EUMEPS y CEMAV

Material	Reciclaje (%)	Vertedero (%)	Valorización (%)	Poder calorífico (MJ/Kg)	Consumo eléctrico (Kwh/Kg)	Emissiones CO ₂ (Kg/Kwh)
PVC	85-89	8-6	7-9	20	0,25	0,4
PE	10	81	9	43	0,5	0,4
PP	8	90	2	44	0,6	0,4
XLPE	0	100	0	0	0,16 (*)	0
Cobre (Cu)	75	25	0	0	1,2	0,4

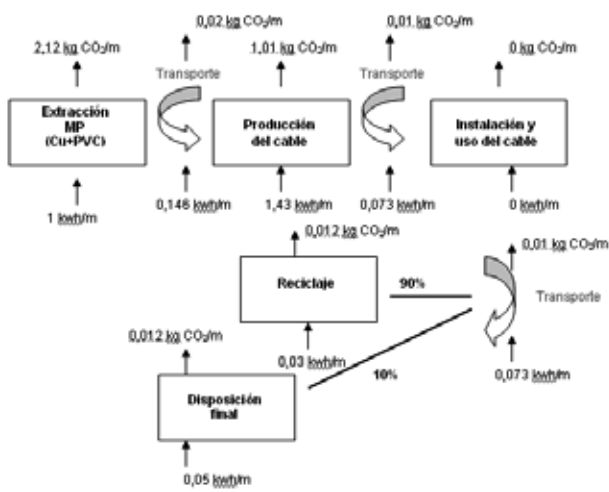


Gráfico: Diagrama de proceso final del aislante PVC.

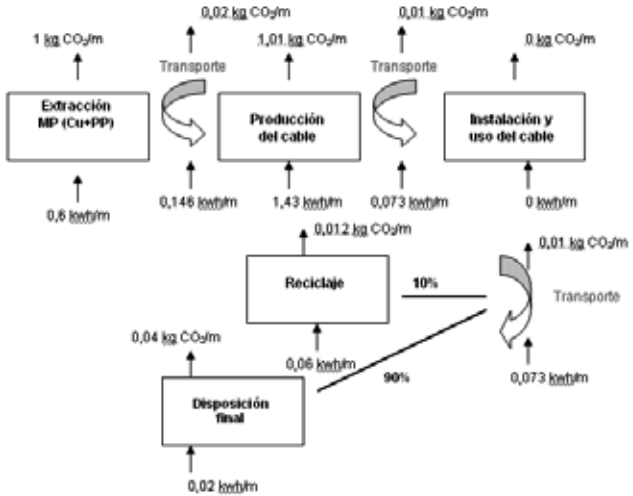


Gráfico: Diagrama de proceso final del aislante PP.

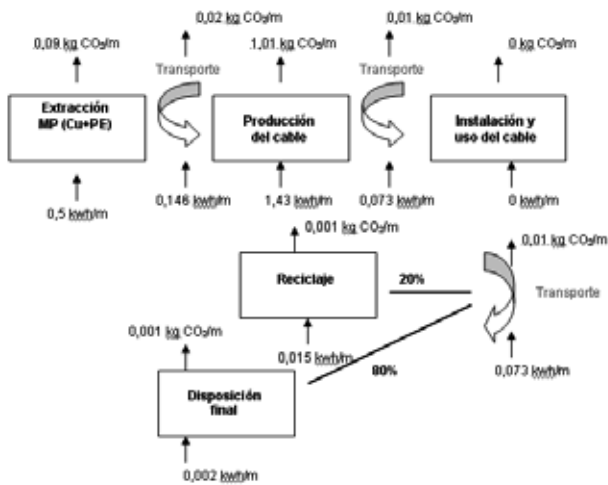


Gráfico: Diagrama de proceso final del aislante PE.

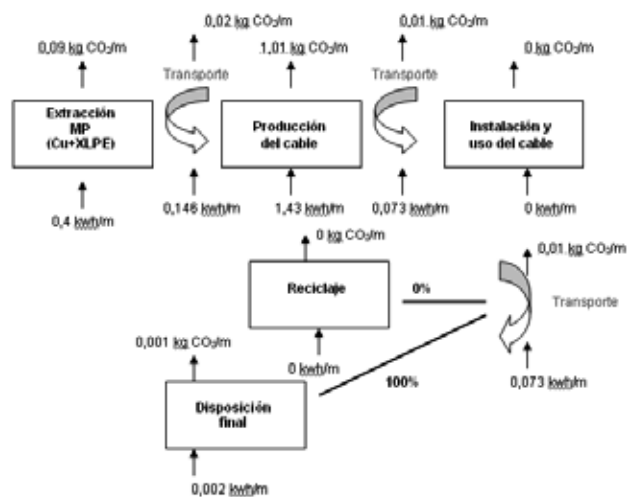


Gráfico: Diagrama de proceso final del aislante XLPE.

Figura 2: Diagrama de proceso final del aislante PVC, PP, PE y XLPE.

podemos ver en la tabla 1 para los diferentes casos en estudio, cuanto podremos valorizar de cada material. En la Figura 1 podemos ver el diagrama del proceso de fase de disposición final del cableado, que según el tipo de aislante puede tener varios destinos (Tabla 1). En cualquiera de los casos el material férreo (cobre) se recupera en un 75% y el plástico (aislante) en general sólo un 5%.

Se asume un consumo energético de 0,16 kWh por cada kg de residuo depositado en vertedero [15] y se considera que la energía proviene en un 100% de gasóleo. (*)El polietileno reticulado (XLPE) se manda directamente al vertedero, el consumo eléctrico es el correspondiente al requerido en su disposición final.

Tabla 3: Resumen consumo energético de los materiales en las diferentes etapas del ACV del cable (kWh m⁻¹). Escenarios por colores.

Escenario	Material	Extracción Materias Primas	Transporte	Producción del cable	Transporte	Reciclaje y/o disposición final	TOTAL (kWh/m)
Cu + PVC	1,178 g cobre	0,0055	0,073	1,43	0,073	0,0014	2,76
	0,120 kg PVC	0,79	0,073		0,073	0,03	
	0,03 kg aditivos plastificantes	0,21					
Cu + PE	1,178 g cobre	0,0055	0,073	1,43	0,073	0,0014	2,28
	0,061 kg PE	0,45	0,073		0,073	0,03	
	0,012 kg Aditivos	0,047					
Cu + PP	1,178 g cobre	0,0055	0,073	1,43	0,073	0,0014	2,37
	0,104 kg PP	0,58	0,073		0,073	0,06	
	0,098 kg Aditivos	0,003					
Cu +XLPE	1,178 g cobre	0,0055	0,073	1,43	0,073	0,0014	2,15
	0,053 kg XLPE	0,38	0,073		0,073	0,008	
	0,01 kg Aditivos	0,039					

Tabla 4: Resumen emisiones de CO₂ en las etapas del ACV para diferentes cables (kg CO₂ m⁻¹). Escenarios por colores.

Escenario	Material	Extracción Materias Primas	Transporte	Producción del cable	Transporte	Reciclaje y/o disposición final	TOTAL (kg CO ₂ /m)
Cu + PVC	1,178 g cobre	0,00165	0,01	1,01	0,01	0,00056	3,18
	0,120 kg PVC	1,74	0,01		0,01	0,012	
	0,03 kg aditivos plastificantes	0,38					
Cu + PE	1,178 g cobre	0,00165	0,01	1,01	0,01	0,00056	1,15
	0,061 kg PE	0,09	0,01		0,01	0,012	
	0,012 kg Aditivos	0,002					
Cu + PP	1,178 g cobre	0,00165	0,01	1,01	0,01	0,00056	2,08
	0,104 kg PP	0,98	0,01		0,01	0,024	
	0,098 kg Aditivos	0,029					
Cu +XLPE	1,178 g cobre	0,00165	0,01	1,01	0,01	0,00056	1,14
	0,053 kg XLPE	0,09	0,01		0,01	0,0032	
	0,01 kg Aditivos	0,002					

2.3.-El transporte.

Como hemos podido apreciar en cada una de las fases se ha contemplado la existencia de transporte entre las mismas. La estimación de emisiones y consumo se estimará con camiones de carga que consumen gasóleo, y que tienen una demanda energética de 0,00073 kWh/km kg [16]. Este valor es aplicable a Europa Occidental. Para los factores de emisión, se ha utilizado los datos proporcionados por el programa Simapro, BUWAL 250, para un modelo de transporte mediante un camión de 16 toneladas (Tabla 2).

Se considera un recorrido medio de 100 km para el transporte en todos los casos (transporte de materiales hasta la planta de producción, transporte del cable hasta el lugar de instalación, transporte para reciclaje y para disposición final).

Tabla 2: Factores de emisión ($mg\ km^{-1}\ t^{-1}$) estimados para un camión de 16 t. Fuente: Simapro

MODELO TRANSPORTES	mg/kmt
CO	219,8
NOx	531,6
VOC	131
CH4	5,6
Partículas	40,4
CO2 (kg/kg combustible)	62000

En la Figura 2 se puede ver el diagrama de proceso final para el escenario con aislante PP, PVC y PE

Por tanto en la Tabla 3 se muestra un resumen de los datos necesarios para el cálculo del consumo energético en 1 metro de cable, para los diferentes escenarios.

El principal consumo de energía se produce en la fase de producción del cable en todos los escenarios. Viendo los mismos el polietileno (PE) será la mejor opción si nos fijamos en el menor consumo energético global aun reciclándose sólo un 10% del producto.

A continuación en la Tabla 4 se presenta un resumen de los datos para el cálculo de las emisiones de CO2 en 1 metro de cable (kg CO2/m). Los datos expresados en dicha tabla corresponden a los mismos comentados en la Tabla 3 pero relativos a las emisiones de CO2.

Consideramos que los valores del transporte son iguales para todos los casos, del mismo modo que también lo son para la fabricación. Podemos apreciar que las emisiones de CO2 en mayor proporción se producen en la fabricación del cable y el que emite menos CO2 al final del ciclo de vida es el cable con aislante de XLPE seguido de PE. Por tanto y sabiendo que el aislante de XLPE por el momento no cumple con la normativa VW, podemos decir que el polietileno PE será el que consume menos (2,21 kW/m) y emite menos CO2 (1,15 kgCO2/m).

CONCLUSIONES

Se han estudiado cables unipolares con conductor de cobre y diferentes aislantes formados por un sólo material de aplicación en la industria de la automoción. Como unidad funcional se ha tomado un metro de cable y como escenarios los aislantes PVC, PP, PE y XLPE. Se han estimado las emisiones de CO2, los consumos energéticos en cada una de las fases del ciclo de vida. El cable que presenta menores consumos energéticos y emisiones de CO2 es el PE. Por tanto, para la aplicación que nos compete que es el cableado de un SEAT Ibiza, optaremos por la utilización de

un aislante PE para la fabricación del cable. Podremos decir que en términos generales si el coche posee un total de 340 metros lineales, por cada coche se consumirán 751 kWh y se emitirán 391 kg CO2 a lo largo de ciclo de vida del mismo, sólo de cableado. Siendo un consumo 17% menor que utilizando PVC o un 3% menor que con PP y emite 63% menos de CO2 que el PVC y un 25% menos que el PP.

BIBLIOGRAFÍA

1. Maris E., Froelich D., Haoues N., Chemineau L., Renard H., Abraham F., Lassartesses R. 2008. State of the art of plastic sorting and recycling: Feedback to vehicle design. Mineral engineering pp. 902-912. Elsevier.
2. [Oscar Ortiz-Rodriguez, Cecilia Makishi Colodel, Matthias Fischer, Francesc Castells, Guido Sonnemann, 2010, An application of life cycle assessment (LCA) within the Catalanian Building sector: A case study.
3. Schweimer, GW; Schuckert, M, 1996, Life cycle inventory of a golf, Conference on Life Cycle Engineering of Passenger Cars - Resources, Production, Usage, Recycling, Nov 27-29, Wolfsburg Germany. Life Cycle Engineering Of Passenger Cars. Volume: 1307 Pages: 235-255.
4. Sharma, KK; Sharma, H; Ramani, AK. 2009. Performance Analysis of Ad Hoc Multimedia Services in Automotive Environment. Conference Information: World Congress on Engineering and Computer Science, Date: OCT 20-22, 2009 San Francisco CA . Pages: 218-222.
5. Kaenzig, J; Friot, D; Saade, M, et al. 2011. Using Life Cycle Approaches to Enhance the Value of Corporate Environmental Disclosures. Business Strategy And The Environment. Volume: 20. Issue: 1. Pages: 38-54.
6. Luz, SM; Caldeira-Pires, A; Ferrao, PMC. 2010. Environmental benefits of substituting talc by sugarcane bagasse fibers as reinforcement in polypropylene composites: Ecodesign and LCA as strategy for automotive components. Resources Conservation And Recycling Volume: 54 Issue: 12 Pages: 1135-1144.
7. Subic, A; Schiavone, F; Leary, M, et al. 2010. Comparative Life Cycle Assessment (LCA) of passenger seats and their impact on different vehicle models. International Journal Of Vehicle Design, Volume: 53, Issue: 1-2. Pages: 89-109.
8. [Estudio para la incorporación del diagnóstico electrónico en las ITV de vehículos turismo. FITSA. <http://www.rbi.es/autoprofesional/EstudioITVs.pdf>
9. Dijk, M; Yarime, M . 2010. The emergence of hybrid-electric cars: Innovation path creation through co-evolution of supply and demand. Technological Forecasting and Social Change. Volume: 77 Issue: 8 Pages: 1371-1390.
10. JONES J L; NYSCHICK J; RAJESH C L, et al. Wiring, power distribution, and control system for automotive vehicle, has control nodes having circuit boards with terminal connectors connected to microcontroller for inputting control signal and to power switches for outputting power. Patent Number(s): US6700795-B1. Assignee: YAZAKI NORTH AMERICA
11. <http://www.pre.nl/content/simapro-lca-software>
12. EPA, 2001, Bref on non ferrous metals industry. (<http://www.epa.ie/licensing/IPPC/licensing/BREF-Documents/>).

-
13. Baldasano, J.M., Gonçalves M, Jiménez P. (2005). "Estimación del consumo energético y de la emisión de CO2 asociadas a la producción, uso y disposición final de láminas de PVC-P, EPDM y materiales butiminosos."
 14. APME, 2005. Asociación Europea de Fabricantes de Plásticos. <http://www.plasticseurope.org/>
 15. Choate, A, Ferland, H. Waste Management and Energy Saving: Benefits by the Numbers. U.S. EPA (<http://yosemite.epa.gov>)
 16. WEC (2004) Total Energy Use Characteristics, del Global Transport and Energy Development: The Scope for Change, Wec. http://www.worldenergy.org/about_wec/

Atom-based 3D-chiral quadratic indices. Part 3: prediction of the binding affinity of the stereoisomers of fenoterol to the β_2 adrenergic receptor

Juan A. Castillo-Garit,^{a,b,c,d,*} Ramón García-Domenech,^a Yovani Marrero-Ponce,^d Francisco Torrens^e and Concepción Abad,^b

^aUnidad de Investigación de Diseño de Fármacos y Conectividad Molecular, Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universitat de València, València, Spain. ^bDepartament de Bioquímica i Biologia Molecular, Universitat de València, E-46100 Burjassot, Spain. ^cApplied Chemistry Research Center. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, 54830, Villa Clara, Cuba ^dUnit of Computer-Aided Molecular "Biosilico" Discovery and Bioinformatic Research (CAMD-BIR Unit), Faculty of Chemistry-Pharmacy. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, 54830, Villa Clara, Cuba ^eInstitut Universitari de Ciència Molecular, Universitat de València, Edifici d'Instituts de Paterna, P. O. Box 22085, 46071 Valencia, Spain

Índices cuadráticos 3D-quirales basados en átomos. Parte 3: predicción de la afinidad de unión de estereoisómeros del fenoterol al receptor adrenérgico β_2 .

Índex quadràtics 3D-quirals basats en àtoms. Part 3: Predicció de l'afinitat d'unió d'estereoisòmers del fenoterol al receptor adrenèrgic β_2 .

Recibido: 15 de julio de 2011; revisado: 5 de enero de 2012; aceptado: 11 de enero de 2012

RESUMEN

Los índices cuadráticos tridimensionales (3D)-quirales no-estocásticos y estocásticos basados en relaciones de átomos son aplicados para predecir la afinidad de unión de 26 estereoisómeros del fenoterol con el receptor adrenérgico β_2 (β_2 -AR). La predicción de la afinidad de unión al β_2 -AR de los estereoisómeros se realizó mediante el empleo de la regresión lineal múltiple. Dos modelos QSAR estadísticamente significativos son obtenidos cuando los índices 3D-quirales no-estocásticos ($R^2 = 0.941$ y $s = 0.19$) y estocásticos ($R^2 = 0.947$ y $s = 0.18$) son empleados. Ambos modelos mostraron un adecuado poder predictivo (evaluado por el procedimiento de validación cruzada *dejando-uno-fuera*), alcanzando valores de $q^2 = 0.909$ ($s_{cv} = 0.219$) y $q^2 = 0.917$ ($s_{cv} = 0.208$), respectivamente. Estos modelos fueron superiores a otro modelo 3D-QSAR obtenido previamente por otros investigadores empleando el método CoMFA ($R^2 = 0.920$, $q^2 = 0.847$ y $s_{cv} = 0.309$). Los resultados de nuestro trabajo demuestran la utilidad de nuestros descriptores topológicos para la predicción de la actividad biológica, incluso en los estudios en los cuales la configuración tridimensional de los compuestos juega un papel importante en la actividad biológica.

Palabras Claves: índices cuadráticos 3D-quirales no-estocásticos y estocásticos basados en relaciones de átomos, receptor adrenérgico- β_2 , afinidad de unión, estereoisómeros del fenoterol, 3D-QSAR.

SUMMARY

The non-stochastic and stochastic atom-based three dimensional (3D)-chiral quadratic indices are applied to predict the binding affinities of 26 stereoisomers of fenoterol with the β_2 -adrenoceptor (β_2 -AR). The prediction of β_2 -AR binding affinities of the stereoisomers is carried out by multiple linear regression analysis. Two statistically significant QSAR models are obtained when non-stochastic ($R^2 = 0.941$ and $s = 0.19$) and stochastic ($R^2 = 0.947$ and $s = 0.18$) 3D-chiral quadratic indices are used. These models show adequate predictive power (assessed by the leave-one-out cross-validation experiment), yielding values of $q^2 = 0.909$ ($s_{cv} = 0.219$) and $q^2 = 0.917$ ($s_{cv} = 0.208$), respectively. These models compare favorably with a 3D-QSAR equation obtained with the CoMFA method ($R^2 = 0.920$, $q^2 = 0.847$ and $s_{cv} = 0.309$). The results of our work demonstrate the usefulness of our topological approach for the prediction of biological activity, even in those studies in which the three-dimensional configuration of the chemicals play an important role in the bioactivity.

Keywords: non-stochastic and stochastic atom-based 3D-chiral quadratic indices, β_2 -adrenoceptor, binding affinity, fenoterol stereoisomer, 3D-QSAR.

*Corresponding author:

Fax: 34.963543274; Phone: 34625033303;
jacgarit@yahoo.es or juancg.22@gmail.com

RESUM

Els índexs quadràtics tridimensionals (3D)-quirals no-estocàstics i estocàstics basats en relacions d'àtoms són aplicats per predir l'afinitat d'unió de 26 estereoisòmers del fenoterol amb el receptor adrenèrgic β_2 (β_2 -AR). La predicció de l'afinitat d'unió a l' β_2 -AR dels estereoisòmers es va realitzar mitjançant l'ús de la regressió lineal múltiple. Quan s'utilitzen els índexs 3D-quirals no-estocàstics ($R^2 = 0,941$ i $s = 0,19$) i estocàstics ($R^2 = 0,947$ i $s = 0,18$) s'obtenen dos models QSAR estadísticament significatius. Tots dos models van mostrar un poder predictiu adequat (avaluat pel procediment de validació creuada deixant-un-fora), assolint valors de $q^2 = 0,909$ ($S_{CV} = 0,219$) i $q^2 = 0,917$ ($S_{CV} = 0,208$), respectivament. Aquests models van ser superiors a un altre model 3D-QSAR obtingut prèviament per altres investigadors utilitzant el mètode COMFER ($R^2 = 0,920$, $q^2 = 0,847$ i $S_{CV} = 0,309$). Els resultats del nostre treball demostren la utilitat dels nostres descriptors topològics per a la predicció de l'activitat biològica, fins i tot en els estudis en els quals la configuració tridimensional dels compostos juga un paper important en l'activitat biològica.

Paraules clau: índexs quadràtics 3D-quirals no-estocàstics i estocàstics basats en relacions d'àtoms, receptor adrenèrgic- β_2 , afinitat d'unió, estereoisòmers del fenoterol, 3D-QSAR

INTRODUCTION

Fenoterol, 5-[1-hydroxy-2-[[2-(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl]-amino]ethyl]-1,3-benzenediol, is a β_2 -adrenoceptor (β_2 -AR) agonist¹ that is used for the treatment of asthma² and may also be useful in the treatment of congestive heart failure.³ This has been suggested by results from studies in cardiomyocytes from an animal model of congestive heart failure, the spontaneously hypertensive rat.^{3,4} Fenoterol shows two chiral centers and exists as four stereoisomers. The clinically used drug, rac-fenoterol, is a racemic mixture of the (*R,R*) and (*S,S*) isomers of compound **1** (see Fig. 1).⁵ In 1978, Kaiser and co-workers performed initial displacement binding studies using the separate enantiomers, in rat erythrocytes.⁶ The data demonstrated that (*R,R*)-**1** displaced the marker ligand [³H]-dihydroalprenolol with a K_D of 2.88×10^{-6} M, rac-**1** had a K_D of 5.79×10^{-5} M, and (*S,S*)-**1** had no measurable specific binding.⁶ In a recent study Beigi *et al.* confirm the enantioselectivity of the β_2 -AR; they also examined the pharmacological effects of (*R,R*)-**1** and (*S,S*)-**1** using cardiomyocyte contractility in freshly isolated adult rat cardiomyocytes.⁷ In this model, (*R,R*)-**1** increased the maximum contractile response from $(265 \pm 11.6\%)$ to $(306 \pm 11.8\%)$ of resting cell length ($p < 0.05$) and reduced EC_{50} from (-7.0 ± 0.27) to (-7.1 ± 0.20) log [M] ($p < 0.05$), while (*S,S*)-**1** had no significant effect. Moreover, another study was carried out recently by Jozwiak and co-workers.⁵ They synthesized and characterized a series of derivatives of **1** (compounds **2-7** in Figure 1), to determine the effect of altering the 4-hydroxyphenyl moiety and of the removing of the second chiral center. Furthermore, they developed a QSAR model using comparative molecular field analysis (CoMFA). In this work, the authors concluded that the *R*-configuration is favored for functional activity at β -AR receptors, which is consistent with previous models and experimental data.⁸⁻¹¹ In this sig-

nificant research, effort was made to find models of the relationship between the structure of β -adrenergic agonist and their binding affinities. Such models could assist researchers in understanding the structural basis for binding, as well as in providing a basis for the development of new compounds with β_2 -AR selectivity, which could be tested for their use in the treatment of congestive heart failure.

Topological indices (TIs) have been extensively used in the past in drug design studies and in the modeling of many properties/activities. For example Bonchev *et al.* used TIs to model anticancer action in some works^{12,13} and Galvez *et al.* made use of TIs to select and design new active compounds in different therapeutical scopes, with a rather high efficiency level.^{14,15} Others studies were also performed to identify and design compounds with antimicrobial¹⁶ and non-narcotic analgesic¹⁷ action.

In recent times, a novel scheme in the rational –in silico– molecular design and to in QSAR/QSPR has been introduced by our research group TOMOCOMD (acronym of Topological MOlecular COmputer Design). It calculates several new families of 2D, 3D-Chiral (2.5) and 3D (geometric and topographical) non-stochastic and stochastic atom- and bond-based molecular descriptors, based on algebraic theory and discrete mathematics. They are denoted quadratic, linear and bilinear indices and have been defined in analogy to the corresponding mathematical maps.¹⁸⁻²⁰ These approaches describe changes in the electron distribution with time throughout the molecular backbone, and they have been successfully employed in the prediction of several physical, physicochemical, chemical, biological, toxicological and pharmacokinetic properties of organic compounds.²¹⁻²⁷ Besides, these indices have been extended to consider three-dimensional features of small/medium-sized molecules based on the *trigonometric 3D-chirality correction factor approach*.²⁸⁻³³ In earlier publications, we have obtained rather promising results when stochastic and non-stochastic atom-based 3D-chiral quadratic, linear and bilinear indices were applied to three of the chiral datasets most commonly used.²⁸⁻³³ Taking into account the promissory results obtained with the atom-based 3D-chiral quadratic indices,^{29,30} the present report is written with two objectives in mind. First, to develop QSAR models, using the non-stochastic and stochastic atom-based 3D-chiral quadratic indices, in order to predict the binding affinities of the fenoterol stereoisomers with the β_2 -AR receptor and, second, to compare our results with those previously obtained by other researchers using the CoMFA method.⁵

MATERIALS AND METHODS

The atom-based non-stochastic and stochastic quadratic indices has been explained elsewhere in some detail,^{20,29,30} however here we are going to give a brief explanation about it. If a molecule consists of n atoms (*vector of \mathfrak{R}^n*), then the k^{th} total (whole) quadratic indices are calculated as quadratic forms on \mathfrak{R}^n in a canonical basis set. Specifically, the k^{th} non-stochastic and stochastic atom-based quadratic indices for a molecule, $q_k(\bar{x})$ and $^s q_k(\bar{x})$, respectively, are computed from the following equations:

$$q_k(\bar{x}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n {}^k m_{ij} x_i x_j = [X]^t \mathbf{M}^k [X] \quad (1)$$

$${}^s q_k(\bar{x}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n {}^k s_{ij} x_i x_j = [X]^t \mathbf{S}^k [X] \quad (2)$$

where, n is the number of atoms of the molecule, and x_1, \dots, x_n are the coordinates or components of the "molecular vector" (\bar{x}) in a canonical ('natural') basis set of \mathfrak{R}^n . In this basis set, the coordinates of any vector \bar{x} , namely x_1, \dots, x_n , coincide with the components of this vector.^{34, 35} Therefore, those coordinates can be considered as weights (atomic labels) of the vertices in the molecular pseudograph. The coefficients ${}^k m_{ij}$ and ${}^k s_{ij}$ are the elements of the k^{th} power of the matrices $\mathbf{M}(G)$ and $\mathbf{S}(G)$, correspondingly, in the molecular pseudograph.^{20, 29, 30} In addition to total quadratic indices, computed for the whole molecule, a local-fragment (atomic and atom type as well as group) formalism can be developed. These descriptors are termed local non-stochastic and stochastic quadratic indices, $q_{kl}(x)$ and ${}^s q_{kl}(x)$, correspondingly.^{20, 29, 30} The definition of these descriptors is as follows:

$$q_{kl}(\bar{x}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n {}^k m_{ijL} x_i x_j = [X]^t \mathbf{M}_{L}^k [X] \quad (3)$$

$${}^s q_{kl}(\bar{x}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n {}^k s_{ijL} x_i x_j = [X]^t \mathbf{S}_{L}^k [X] \quad (4)$$

where n is the number of atoms (atomic nuclei) in the fragment of interest and ${}^k m_{ijL} [{}^k s_{ijL}]$ is the k^{th} element of the row " i " and column " j " of the local matrix $\mathbf{M}_{L}^k [\mathbf{S}_{L}^k]$. This matrix is extracted from the $\mathbf{M}^k [\mathbf{S}^k]$ matrix and contains information referred to the vertices (atomic nuclei) of the

specific molecular fragments and also of the molecular environment in k steps. The matrix $\mathbf{M}_{L}^k [\mathbf{S}_{L}^k]$ with elements ${}^k m_{ijL} [{}^k s_{ijL}]$ is defined as follows:

${}^k m_{ijL} [{}^k s_{ijL}] = {}^k m_{ij} [{}^k s_{ijL}]$ if both v_i and v_j are atoms contained within the molecular fragment
 $= \frac{1}{2} {}^k m_{ij} [{}^k s_{ijL}]$ if either v_i or v_j is an atom contained within the molecular fragment
 $= 0$ otherwise

Moreover, the atom-type quadratic indices can also be calculated as local MDs. In the atom-type quadratic indices formalism, each atom in the molecule is classified into an atom type (fragment), such as $-F$, $-OH$, $=O$, $-CH_3$, and so on. These local MDs can be calculated for a chemical (or functional) group in the molecule, such as heteroatoms (O, N and S in all valence states and including the number of attached H atoms), hydrogen bonding (H-bonding) to heteroatoms (O, N and S in all valence states), halogen atoms (F, Cl, Br and I), all aliphatic carbon chains (several atom types), all aromatic atoms (aromatic rings), and so on.^{20, 29, 30}

Furthermore, due to that the total and local, non-stochastic and stochastic quadratic indices, as defined above, cannot codify any information about 3D molecular structure. In order to solve this problem we introduced a trigonometric 3D-chirality correction factor in the molecular vector \bar{x} , in previous works.^{29, 30} In these sense, a chirality molecular vector is obtained (${}^* \bar{x}$), where the components of \bar{x} (for instance, Mulliken electronegativity (x_A) of the atom A) are substituted by the following term $\{x_A + \sin[(\omega_A + 4\Delta)\pi/2]\}$. The trigonometric 3D-chirality correction factor uses a dummy variable, ω_A and an integer parameter, Δ .^{28, 30}

Compound	Stereoisomer			
	R,R	S,S	R,S	S,R
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				

Figure 1. The structures of the stereoisomers of Fenoterol and compounds 2-7 synthesized and tested by Jozwiak et al.⁵

$\omega_A = 1$ and Δ is an odd number when A has R (rectus), E (entgegen), or a (axial) notation according to the Cahn-Ingold-Prelog (IUPAC) rules (5) = 0, and Δ is an even number, if A does not have 3D specific environment, = -1, and Δ is an odd number when A has S (sinister), Z (zusammen), or e (equatorial) notation according to Cahn-Ingold-Prelog rules.

Thus, this 3D-chirality factor $\sin[(\omega_i+4\Delta)\pi/2]$ takes different values in order to codify specific stereochemical information such as chirality, Z/E isomerism, and so on. This factor takes, therefore, values in the following order $1 > 0 > -1$ for atoms that have specific 3D environments. A very interesting point is that the present 3D-chiral descriptor reduces to simple (2D) non-stochastic and stochastic quadratic indices, for molecules without specific 3D characteristics because $\sin[(0+4\Delta)\pi/2] = 0$, being Δ zero or any integer (particularly even) number. Therefore, when all the atoms in the molecule are not chiral, these chiral MDs do not change upon the introduction of this factor. This means that ${}^* \bar{X} = \bar{X}$ and, thus, ${}^* q_k(\bar{X}) = q_k(\bar{X})$.^{28, 30}

On the other hand, the structures of the molecular set used in this study are depicted in Figure 1. This molecular dataset was recently introduced by Jozwiak and co-workers;⁵ the respective binding affinities were also determined by these authors. The molecular structure of each compound was codified using the non-stochastic and stochastic atom-based 3D-chiral quadratic indices.^{29, 30} In the present report, we characterized every atomic nucleus with the following parameters (weighting scheme): atomic mass (M), atomic polarizability (P), atomic Mulliken electronegativity (K), van der Waals atomic volume (V), plus the atomic electronegativity in Pauling scale (G).³⁶⁻³⁹

The following descriptors were calculated in this work:

(i) k^{th} total 3D-chiral quadratic indices, not considering and considering H atoms in the molecular pseudograph (G) [${}^* q_k(x)$ and ${}^* q_k^{\text{H}}(x)$, respectively].

(ii) k^{th} local (atom-type = heteroatoms: S, N, O) 3D-chiral quadratic indices, not considering and considering H atoms in the molecular pseudograph (G) [${}^* q_{kL}(x_E)$ and ${}^* q_{kL}^{\text{H}}(x_E)$, respectively]. These local descriptors are putative H-bonding acceptors.

(iii) k^{th} local (atom type = H atoms bonding to heteroatoms: S, N, O) 3D-chiral quadratic indices, considering H atoms in the molecular pseudograph (G) [${}^* q_{kL}^{\text{H}}(x_{E-H})$]. These local descriptors are putative H-bonding donors.

The k^{th} stochastic total [${}^s q_k(x)$ and ${}^s q_k^{\text{H}}(x)$] and local (${}^s q_{kL}^{\text{H}}(x)$) 3D-chiral quadratic indices were also computed. All these molecular descriptors were calculated with the TOMO-COMD-CARDD software.⁴⁰

Statistical analysis was carried out with the STATISTICA software.⁴¹ A multiple linear regression (MLR) was carried out to predict the binding affinity of the fenoterol stereoisomers data set. The quality of the models was determined examining the regression's statistical parameters. Namely, the quality of the models was determined by examining the determination coefficients (also known as square regression coefficients, R^2), Fisher-ratio's p-level [p(F)] and standard deviation of the regression (s).⁴² An important aspect of QSAR modeling is the development of tools for the validation of the model. Good direct statistical criteria to fit the dataset are not a guarantee that the model could make accurate predictions. The leave-one-out (LOO) press statistics (q^2 , s_{cv})⁴³ have been used as a means of demonstrating predictive capability.

RESULTS AND DISCUSSION

The purpose of this study was to develop quantitative models which permit the prediction of the binding affinities of the fenoterol stereoisomers derivatives with the β_2 -AR receptor from the molecular structure by using a combinatorial approach of atom-based 3D-chiral quadratic indices and multiple linear regression method. The experimental binding affinities of the fenoterol stereoisomer derivatives were taken from Jozwiak *et al.*,⁵ and Table 1 summarize the entire studied set with the observed and predicted binding affinities. The obtained QSAR models are given below together with their statistical parameters:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}K_i = & 1.06(\pm 0.41) + 2.19 \times 10^{-5}(\pm 0.18 \times 10^{-5}) {}^*M q_9^{\text{H}}(x) \\ & - 1.14 \times 10^{-5}(\pm 0.10 \times 10^{-5}) {}^*M q_{10}^{\text{H}}(x) + 1.78 \times 10^{-6}(\pm 0.16 \times 10^{-6}) \\ & {}^*P q_{11}^{\text{H}}(x) - 2.11 \times 10^{-3}(\pm 0.55 \times 10^{-3}) {}^*V q_{1L}(x_{E-H}) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} N = 26 \quad R = 0.970 \quad R^2 = 0.941 \quad F(4,21) = 83.996 \\ s = 0.19 \quad p < 0.0001 \quad q^2 = 0.909 \quad s_{cv} = 0.219 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{p}K_i = & 6.73 \times 10^{-2}(\pm 0.50) + 0.8601(\pm 0.16) {}^*M_s q_{14L}(x_E) \\ & - 0.90(\pm 0.16) {}^*P_s q_{12L}^{\text{H}}(x_E) \\ & + 2.79(\pm 0.51) {}^*P_s q_{11}^{\text{H}}(x) - 2.71(\pm 0.52) {}^*P_s q_{12}^{\text{H}}(x) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} N = 26 \quad R = 0.973 \quad R^2 = 0.947 \quad F(4,21) = 94.688 \\ s = 0.18 \quad p < 0.0001 \quad q^2 = 0.917 \quad s_{cv} = 0.208 \end{aligned}$$

where N is the size of the data set, R^2 is the square correlation coefficient (determination coefficient), s is the standard deviation of the regression, F is the Fischer ratio and q^2 (s_{cv}) is the square correlation coefficient (standard deviation) of the cross-validation performed by the LOO procedure. These statistics indicate that these models are appropriate for the description of the chemicals studied here. As can be seen, both models were developed with only four variables and they are able to explain more than 94% of the variance of the experimental binding affinity values, with low values of standard deviation $s = 0.19$ and $s = 0.18$ for models **6** and **7**, correspondingly. On the other hand, the model previously obtained by Jozwiak *et al.*,⁵ using CoMFA, explains only 92% of the experimental data with $s = 0.223$. The predictability and stability of the obtained models (Eqs. **6** and **7**) to data variation was carried out here by means of LOO cross-validation.

These models showed a cross-validation square correlation coefficient of 0.909 ($s_{cv} = 0.219$) and 0.917 ($s_{cv} = 0.208$), respectively, while the CoMFA model showed a q^2 value of 0.847 ($s_{cv} = 0.309$). Notice that the results obtained with the present QSAR method, non-stochastic and stochastic atom-based 3D-chiral quadratic indices compare favourably to those previously achieved with CoMFA. The enantioselective binding preference for β_2 -ARs, with the R-configuration at the stereogenic center containing the β -OH moiety, has been established in previous reports.⁸⁻¹¹ Therefore, a comparison between the R,R-isomers could be an important topic (see Table 1). The result of this comparison showed that (R,R)-**5** had the highest

Table 1. The pK_i predicted with non-stochastic and stochastic atom-based 3D-chiral quadratic indices

Compound	Observed ^a	Predicted Non-stochastic ^b	Residual	Predicted Stochastic ^c	Residual
R,R-1	6.460	5.979	0.481	6.127	0.333
S,S-1	4.560	4.764	-0.204	4.784	-0.224
R,S-1	5.430	5.541	-0.111	5.380	0.050
S,R-1	4.990	4.971	0.019	5.052	-0.062
R,R-2	6.320	6.168	0.152	6.354	-0.034
S,S-2	4.800	4.955	-0.155	5.033	-0.233
R,S-2	5.710	5.733	-0.023	5.629	0.081
S,R-2	5.280	5.161	0.119	5.281	-0.001
R,R-3	5.530	5.652	-0.122	5.774	-0.244
S,S-3	4.540	4.442	0.098	4.496	0.044
R,S-3	5.100	5.219	-0.119	5.093	0.007
S,R-3	4.640	4.645	-0.005	4.697	-0.057
R,R-4	5.730	5.684	0.046	5.764	-0.034
S,S-4	4.540	4.465	0.075	4.435	0.105
R,S-4	5.220	5.242	-0.022	5.033	0.187
S,R-4	4.510	4.677	-0.167	4.690	-0.180
R,R-5	6.620	6.805	-0.185	6.787	-0.167
S,S-5	5.600	5.528	0.072	5.520	0.080
R,S-5	6.470	6.305	0.165	6.129	0.341
S,R-5	5.750	5.798	-0.048	5.745	0.005
R,R-6	5.030	5.082	-0.052	5.189	-0.159
S,S-6	4.250	3.920	0.330	4.062	0.188
R,S-6	4.500	4.676	-0.176	4.380	0.120
S,R-6	4.000	4.093	-0.093	4.061	-0.061
R-7	4.980	5.268	-0.288	5.223	-0.243
S-7	4.690	4.478	0.212	4.531	0.159

^aObserved β_2 -AR binding affinity values taken from ref. ⁵ ^bPredicted binding affinity values from Eq.6. ^cPredicted binding affinity values from Eq.7.

relative affinity of the tested compounds, followed by (R,R)-2 stereoisomer; these values are slightly greater than the predicted value for the (R,R)-1, although in experimental assays the order was **5** > **1** > **2** for these isomers. These results are quite similar to those obtained by Jozwiak *et al.*⁵ According with the predicted and experimental values, isomers 5 and 2 can be proposed as new lead-compounds to develop new drugs with agonist action in the β_2 -ARs. Studies of chemical optimization of these compounds should be carried out in the future.

Furthermore, we can see that for all the cases the predicted values for isomers (R,S) were lower than for the isomers (R,R); so, we can say that a change of the chirality from R to S in the second chiral atom causes a decay of the affinity of the chemical for the receptor. These results for the prediction are in completely agreement with the experimental results achieved by other researchers.

CONCLUSIONS

The drugs with β_2 -AR agonist action are used in the treatment of asthma, but they may also be useful in the treatment of congestive heart failure. Therefore, this *in silico* method has been applied to predict the binding affinities of the fenoterol stereoisomers with the β_2 -AR receptor. In this work, it has been shown that non-stochastic and stochastic atom-based 3D-chiral quadratic indices are quite versatile and can be applied in 3D-QSAR studies; the QSAR models obtained with our approach compare favourably with the CoMFA method. Although these are only preliminary results and more studies are necessary to design new β_2 -AR agonists, the present work demonstrates in a straightforward way how 3D-chiral quadratic indices can be used to predict the affinity of a given chemical with the β_2 -adrenoceptor.

ACKNOWLEDGEMENT:

Castillo-Garit, J.A. and Marrero-Ponce, Y. thank the program 'Estades Temporals per a Investigadors Convocats' for a fellowship to work at Valencia University in 2010-2011. F.T. acknowledges financial support from the Spanish Minister de Ciencia e Innovación (Project No. BFU 2010-19118).

BIBLIOGRAPHY

- O'Donnell, S. R. Eur. J. Pharmacol. 1970, 12, 35.
- Heel, R. C.; Brogden, R. N.; Speight, T. M.; Avery, G. S. Drugs 1978, 15, 3.
- Xiao, R.-P.; Zhang, S.-J.; Chakir, K.; Avdonin, P.; Zhu, W.; Bond, R. A.; Balke, C. W.; Lakatta, E. G.; Cheng, H. Circulation 2003, 108, 1633.
- Xiao, R. P.; Zhu, W.; Zheng, M.; Chakir, K.; Bond, R.; Lakatta, E. G.; Cheng, H. Trends Pharmacol. Sci. 2004, 25, 358.
- Jozwiak, K.; Khalid, C.; Tanga, M. J.; Berzetei-Gurske, I.; Jimenez, L.; Kozocas, J. A.; Woo, A.; Zhu, W.; Xiao, R.-P.; Abernethy, D. R.; Wainer, I. W. J Med Chem 2007, 50, 2903.
- Kaiser, G.; Wiemer, G.; Kremer, G.; Dietz, J.; Palm, D. Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol. 1978, 305, 41.
- Beigi, F.; Bertucci, C.; Zhu, W.; Chakir, K.; Wainer, I. W.; Xiao, R.-P.; Abernethy, D. R. Chirality 2006, 18, 822.
- Eimerl, S.; Schramm, M.; Lok, S.; Goodman, M.; Khan, M.; Melmon, K. Biochem. Pharmacol. 1987, 36, 3523.
- Wieland, K.; Zuurmond, H. M.; Krasel, C.; Ijzerman, A. P.; Lohse, M. J. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 1996, 93, 9276.
- Kikkawa, H.; Isogaya, M.; Nagao, T.; Kurose, H. Mol. Pharmacol. 1998, 53, 128.
- Zuurmond, H. M.; Hessling, J.; Blüml, K.; Lohse, M.; Ijzerman, A. P. Mol. Pharmacol. 1999, 56, 909.
- Bonchev, D.; Mountain, C. F.; Seitz, W. A.; Balaban, A. T. J Med Chem 1993, 36, 1562.
- Bonchev, D.; Seitz, W. A.; Mountain, C. F.; Balaban, A. T. J Med Chem 1994, 37, 2300.
- Galvez, J.; Garcia-Domenech, R.; de Julian-Ortiz, J. V.; Soler, R. J Chem Inf Comput Sci 1995, 35, 272.
- Galvez, J.; Garcia-Domenech, R.; De Julian-Ortiz, V.; Soler, R. J Chem Inf Comput Sci 1994, 34, 1198.
- Garcia-Domenech, R.; de Julian-Ortiz, J. V. J Chem Inf Comput Sci 1998, 38, 445.
- Garcia-March, F. J.; Garcia-Domenech, R.; Galvez, J.; Anton-Fos, G. M.; de Julian-Ortiz, J. V.; Giner-Pons, R.; Recio-Iglesias, M. C. J Pharm Pharmacol 1997, 49, 10.
- Marrero-Ponce, Y.; Khan, M. T. H.; Casañola-Martín, G. M.; Ather, A.; Sultankhodzhaev, M. N.; Garcia-Domenech, R.; Torrens, F.; Rotondo, R. J Comput Aided Mol Des 2007, 21, 167.
- Marrero-Ponce, Y.; Castillo-Garit, J. A.; Torrens, F.; Romero-Zaldivar, V.; Castro, E. Molecules 2004, 9, 1100.
- Marrero-Ponce, Y.; Castillo-Garit, J. A.; Olazabal, E.; Serrano, H. S.; Morales, A.; Castanedo, N.; Ibarra-Velarde, F.; Huesca-Guillen, A.; Jorge, E.; del Valle, A.; Torrens, F.; Castro, E. A. J. Comput. Aided Mol. Des. 2004, 18, 615.
- Marrero-Ponce, Y.; Castillo-Garit, J. A.; Olazabal, E.; Serrano, H. S.; Morales, A.; Castanedo, N.; Ibarra-Velarde, F.; Huesca-Guillen, A.; Sanchez, A. M.; Torrens, F.; Castro, E. A. Bioorg Med Chem 2005, 13, 1005.
- Marrero Ponce, Y.; Meneses-Marcel, A.; Castillo Garit, J. A.; Machado-Tugores, Y.; Escario, J. A.; Barrio, A. G.; Pereira, D. M.; Nogal-Ruiz, J. J.; Arán, V. J.; Martínez-Fernández, A. R.; Torrens, F.; Rotondo, R.; Ibarra-Velarde, F.; Alvarado, Y. J. Bioorg Med Chem 2006, 14, 6502.
- Castillo Garit, J. A.; Martinez-Santiago, O.; Marrero Ponce, Y.; Casañola-Martin, G. M.; Torrens, F. Chem. Phys. Lett. 2008, 464, 107.
- Castillo-Garit, J. A.; Marrero-Ponce, Y.; Escobar, J.; Torrens, F.; Rotondo, R. Chemosphere 2008, 73, 415.
- Castillo-Garit, J. A.; Marrero-Ponce, Y.; Torrens, F.; Garcia-Domenech, R. J. Pharm. Sci. 2008, 97, 1946.
- Castillo-Garit, J. A.; Vega, M. C.; Rolón, M.; Marrero-Ponce, Y.; Gómez-Barrio, A.; Escario, J. A.; Bello, A. A.; Montero, A.; Torrens, F.; Pérez-Giménez, F.; Arán, V. J.; Abad, C. Europ. J. Med. Chem. 2011, 46, 3324.
- Castillo-Garit, J. A.; Vega, M. C.; Rolón, M.; Marrero-Ponce, Y.; Kouznetsov, V.; Torres, D. F.; Gómez-Barrio, A.; Alvarez, A.; Montero, A.; Torrens, F.; Pérez-Giménez, F. Eur. J. Pharm. Sci. 2010, 39, 30.
- Marrero-Ponce, Y.; Castillo-Garit, J. A. J. Comput.-Aided Mol. Design 2005, 19, 369.
- Marrero-Ponce, Y.; Díaz, H. G.; Romero, V.; Torrens, F.; Castro, E. A. Bioorg. Med. Chem. 2004, 12, 5331.
- Castillo-Garit, J. A.; Marrero-Ponce, Y.; Torrens, F. Bioorg Med Chem 2006, 14, 2398.
- Castillo-Garit, J. A.; Marrero-Ponce, Y.; Torrens, F.; Rotondo, R. J Mol Graph Model 2007, 26, 32.
- Castillo-Garit, J. A.; Marrero-Ponce, Y.; Torrens, F.; García-Domenech, R.; Romero-Zaldivar, V. J. Comput. Chem. 2008, 29, 2500.
- Castillo-Garit, J. A.; Marrero-Ponce, Y.; Torrens, F.; García-Domenech, R.; Rodríguez-Borges, J. E. QSAR & Comb. Sci. 2009, 28, 1465.
- Axler, S. Linear Algebra Done Right.; New York: Springer-Verlag, 1996.
- Browder, A. Mathematical Analysis. An Introduction.; New York: Springer-Verlag, 1996.

-
36. Pauling, L. *The Nature of Chemical Bond*; Ithaca, NY: Cornell University Press, 1939.
 37. Todeschini, R.; Gramatica, P. *Persp. Drug Disc. Des* 1998, 9-11, 355.
 38. Consonni, V.; Todeschini, R.; Pavan, M. *J Chem Inf Comput Sci* 2002, 42, 682.
 39. Kier L., B.; Hall, L., H. *Molecular Connectivity in Structure-Activity Analysis*; Letchworth, U. K: Research Studies Press, 1986.
 40. Marrero-Ponce, Y.; Romero, V.: Central University of Las Villas., 2002.
 41. STATISTICA version. 6.0 Statsoft, I.: Tulsa, 2004.
 42. Belsey, D. A.; Kuh, E.; Welsch, R. E. *Regression Diagnostics*; New York: Wiley, 1980.
 43. Wold, S.; Erikson, L. In *Chemometric Methods in Molecular Design*; van de Waterbeemd, H., Ed.; VCH Publishers: Weinheim, 1995, 309.

Validación parcial de un método analítico para la determinación de bifenilos policlorados (PCBs) en aceites de transformadores usando la cromatografía gaseosa y Aroclor 1254

Margie Zorrilla Velazco^{a*}, Petra G. Velazco Pedroso^a, Gretel Villanueva Ramos^b, Herman Vanlangehove^c

^aCentro de Estudio de Química Aplicada. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 ½ Santa Clara. CP 54830, Villa Clara, Cuba. ^bDepartamento de Ingeniería Química. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 ½ Santa Clara. CP 54830, Villa Clara, Cuba.

^cLaboratorio EnVOC, Facultad de Bioingeniería, Universidad de Gante, Bélgica.

Partial validation of an analytical method for determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil using gas chromatography and Aroclor 1254

Validació parcial d'un mètode analític per a la determinació de bifenils policlorats (PCB) en olis de transformadors utilitzant la cromatografia gasosa i Aroclor 1254

Recibido: 29 de abril de 2011; aceptado: 19 de septiembre de 2011

RESUMEN

En el trabajo se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo y validación parcial de un método analítico para la determinación de Bifenilos Policlorados (PCBs) presentes en aceites de transformadores. El método consiste en una extracción líquido-líquido de los PCBs del aceite usando n-hexano como disolvente y la posterior determinación por cromatografía gaseosa con detección de ionización por llama. La validación se realizó utilizando un estándar secundario de Aroclor 1254, con el que se prepararon disoluciones a siete niveles de concentración comprendidos entre 10 y 1000 µg/mL para evaluar la linealidad del sistema y del método. La curva de calibración obtenida presenta un comportamiento lineal en todo el intervalo de concentraciones con un coeficiente de correlación R^2 igual a 0.9992. El método demostró buena precisión a través de la repetibilidad en la inyección, con coeficientes de variación inferiores al 5 %, buena exactitud y elevados porcentajes de recuperación. El límite de detección fue menor que 20 µg/mL. Finalmente, el método validado se utilizó en la determinación de la concentración de PCBs en muestras de aceite procedentes de transformadores en desuso.

Palabras clave: Bifenilos Policlorados, Cromatografía gaseosa, PCBs.

SUMMARY

In this paper are presented the obtained results in the development and partial validation of an analytical method for determination of PCBs present in transformer oils. The

method is based in the PCBs liquid-liquid extraction from oil transformer using n-hexane as solvent and the later determination of PCBs for gas chromatographic with flame ionization detector. Aroclor 1254 was used as secondary standard. To evaluate the linearity of the system and the method seven dissolutions between 10 and 1000 µg/mL of concentration were prepared. The resulting calibration curve presents a lineal behavior in the studied interval of concentration with a correlation coefficient R^2 of 0.9992. The method shows a good reproducibility in the injection with a variation coefficient smaller than 5%, good exactitude and high recuperation percent. The detection limit was smaller than 20 µg/mL. Finally, the method validated was used for the determination of PCBs concentration in oil samples from out of service transformers.

Keywords: Polychlorinated Biphenyls, Gas Chromatography, PCBs.

RESUM

En el treball es presenten els resultats obtinguts durant el desenvolupament i validació parcial d'un mètode analític per a la determinació de Bifenils Policlorats (PCB) presents en olis de transformadors. El mètode consisteix en una extracció líquid-líquid dels PCBs de l'oli usant n-hexà com disolvent, i la posterior determinació per cromatografia gasosa amb detecció per ionització de flama. La validació es va realitzar utilitzant un estàndard secundari de Aroclor 1254, amb el qual es van preparar dissolucions a set ni-

* Autor para la correspondencia: margiezv@uclv.edu.cu
Telf.: (53) (42)-281510. Fax: (53) (42)-81608

vells de concentració compresos entre 10 i 1000 mg / mL per a tal d'avaluar la linealitat del sistema i del mètode. La corba de calibratge obtinguda presenta un comportament lineal en tot l'interval de concentracions amb un coeficient de correlació R^2 igual a 0,9992. El mètode va demostrar bona precisió a través de la repetibilitat en la injecció, amb coeficients de variació inferiors al 5%, bona exactitud i elevats percentatges de recuperació. El límit de detecció va ser inferior a 20 $\mu\text{g} / \text{mL}$. Finalment, el mètode validat es va utilitzar en la determinació de la concentració de PCBs en mostres d'oli procedents de transformadors en desús.

Paraules clau: Bifenils Policlorats, Cromatografia gasosa, PCB.

INTRODUCCIÓN

El término bifenilos policlorados, o PCBs, hace referencia a una clase de productos químicos orgánicos de síntesis que, en gran medida, son químicamente inertes. La primera síntesis de PCBs fue realizada por Schmitt-Schulz en Alemania en 1881, y se inició la producción industrial para su uso comercial, por la empresa Monsanto en 1929. La molécula de PCB fue producida por medio de un proceso químico que liga los átomos de cloro a una molécula de bifenilo. (López y col, 2001)

Su fórmula química es $\text{C}_{12}\text{H}_{(10-n)}\text{Cl}_n$ en la que n representa el número de átomos de cloro entre uno y diez, que incluye a todos los compuestos con una estructura de bifenilo (es decir, dos anillos de benceno enlazados entre sí que están clorados en grados diversos). En teoría existe un total de 209 congéneres de PCBs posibles, pero de ellos solo unos 130 pueden encontrarse en productos comerciales. Los PCBs han tenido multitud de aplicaciones, muchas de las cuales aún se mantienen, por ejemplo: como líquidos dieléctricos de equipos eléctricos, líquidos de transferencia en operaciones mecánicas, plastificantes, lubricantes, tintas y revestimientos de superficies. Su presencia se manifiesta en sistemas cerrados, parcialmente cerrados y abiertos. Estas designaciones hacen referencia a la facilidad con que un producto que contenga PCBs puede pasar al entorno. (UNEP, 1999)

Actualmente, debido a los riesgos que presenta para el medio ambiente y la salud la utilización de los PCBs, está prohibida su fabricación y comercialización y sus usos han sido restringidos, permitiéndose sólo seguir utilizando transformadores y condensadores con PCBs hasta el final de su vida útil. A pesar de estas regulaciones, grandes cantidades de PCBs, materiales y residuos contaminados con los mismos, sobre todo transformadores y condensadores, se encuentran aún en muchos lugares de trabajo, generando un grave riesgo para la salud de los trabajadores y el medio ambiente.

Para la correcta gestión de estos residuos peligrosos el primer paso es la identificación del contenido de PCBs en los mismos. La determinación cuantitativa de los PCBs se lleva a cabo principalmente por técnicas cromatográficas, y para aceites de transformadores con bajo contenido de PCBs se requiere un tratamiento previo de la muestra, que consiste en un procedimiento de extracción a partir de la muestra de la parte lipófila, procedimiento que puede llevarse a cabo mediante microextracción en fase sólida, extracción sólido - líquido, Soxhlet, disco de fase sólida o microondas y posteriormente un proceso de limpieza para

eliminar las interferencias el que puede llevarse a cabo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), Florisil o ácido sulfúrico concentrado. Este análisis propiamente dicho se lleva a cabo mediante un cromatógrafo de gases con detector de captura electrónica (GC-ECD), con detector de masas (GC-MS) o HPLC. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp17-c7.pdf>. Para análisis de rutina de muestras de PCBs en diferentes matrices como suelo, agua y aceite se propone el método de determinación que usa la cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica. (Renan, 2002)

La EPA (Environmental Protection Agency, por sus siglas en inglés) registra dos métodos para la determinación de PCBs en aceites de transformadores:

1. EPA-600/4-81-045, 1982. The Determination of Polychlorinated Biphenyls in Transformer Fluid and Waste Oils.
2. EPA-SW-846 Method 9079, 1996. Screening Test Method for Polychlorinated Biphenyls in Transformer Oil.

Otros países, sin embargo, han editado sus propias normas para la determinación de PCBs en líquidos aislantes empleado la cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica un ejemplo es la Norma CISCOE 03/10/00, para Colombia.

Finch y Mahon (Finch, 1990; Mahon y col., 2002) proponen métodos más rápidos, sencillos y económicos para la determinación de PCBs en los aceites de transformadores, uno de ellos es el L2000 PCBs Analyzer, que puede ser usado en el campo o en el laboratorio y es efectivo en un intervalo de 5 a 5000 ppm de PCBs, aunque la determinación por esta vía puede dar un falso positivo debido a que junto con los PCBs a los aceites se le adicionan muchas veces otras sustancias que contienen cloro en su estructura, para disminuir su viscosidad.

Los métodos de determinación descritos anteriormente se utilizan para el análisis de muestras que poseen bajos contenidos de PCBs y requieren tratamientos previos empleando engorrosos procedimientos de separación, reactivos químicos costosos y la mayoría utiliza la cromatografía gaseosa acoplada a un detector de captura electrónica (detector más selectivo para compuestos clorados), detector de masas o la cromatografía líquida de alta eficacia, lo que representa una desventaja para su utilización en muestras que contienen altas concentraciones de PCBs que pueden ser determinadas con un procedimiento sencillo y un detector de ionización por llama (FID).

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo estuvo encaminado a implementar un método analítico para identificar y cuantificar los PCBs en muestras de aceites de transformadores y residuos de aceites con altos contenidos de PCBs usando la cromatografía gaseosa con detector de ionización por llama y el Aroclor 1254 como estándar.

MATERIALES Y MÉTODOS

Análisis de PCBs

Para la cuantificación de los PCBs se usó un cromatógrafo gaseoso Agilent 7890A equipado con un detector de ionización por llama (FID) y una columna de 5% fenilpolixilosano (HP-5) de 30 m de largo x 320 μm de ancho, con un diámetro interior de 0,25 μm . Las condiciones experimentales del cromatógrafo gaseoso fueron las siguientes: Nitrógeno como gas portador a 4 mL/min; temperatura

de inyección, 250°C y temperatura del detector, 300°C. El horno se programó de la siguiente manera: la temperatura inicial de 110°C se sostiene por 1 min.; después se aumenta hasta 180°C a razón de 5°C/min.; posteriormente se eleva a 230°C a razón de 2°C/min y por último a una velocidad de 5°C/min hasta 280°C. La inyección se realizó en modo de flujo sin división y se empleó 1µL de muestra.

Soluciones estándar

Fueron preparadas disoluciones en n-hexano (grado pesticida) a concentraciones de 5, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 µg/ mL a partir del estándar de Aroclor 1254 suministrado por Sigma-Aldrich.

El congéner 52 (2, 2', 5, 5'- tetraclorobifenilo) fue tomado como "estándar interno" para determinar el tiempo de retención relativo (RRT).

PCBs seleccionados para la calibración

Para la calibración se seleccionaron nueve picos cromatográficos que representan a los congéneres de PCBs más intensos y mejor resueltos en el estándar de Aroclor 1254. La integración se realiza de forma manual.

Control de la calidad del método

Los parámetros utilizados en la validación parcial del método analítico fueron: linealidad, límite de detección (LoD) y límite de cuantificación (LoQ), precisión (repetibilidad en la inyección) y reproducibilidad intermedia.

a) Linealidad: Para el estudio de la linealidad del método fue seleccionado el intervalo de concentración de 5 a 1000 (µg/mL) de Aroclor 1254. Al realizar la integración de los picos resultantes a estas concentraciones se obtiene como señal analítica el área bajo la curva, que se representa gráficamente en función de las concentraciones de cada disolución y se obtiene la curva de calibración con la que se determinan los parámetros de la ecuación de la recta de mejor ajuste.

b) El LoD y LoQ fueron calculados a partir de las ecuaciones de Vogelgesang y Hädrich (1) y (2) reportadas por Robles (Robles, H. y col., 2005), teniendo en cuenta los datos obtenidos en la curva de calibración.

$$(1) \text{LoD} = \frac{(y_{\text{crit}} - a)}{b} \quad y$$

$$y_{\text{crit}} = a + S_y t_{f;\alpha} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

Donde: (y_{crit}) señal de área crítica, (a) intercepto y (b) pendiente de la curva de calibración, ($t_{f;\alpha}$) distribución de t con $f = n - 2$ dl y $\alpha = 0,05$, valor medio de la concentración de todos los análisis y S_y error estándar del modelo de regresión.

$$(2) \text{LoQ} = \frac{(y_{\text{DMT}} - a)}{b} \quad y$$

$$y_{\text{DMT}} = \bar{y} + b[2\text{LoD} - \bar{x}] + S_y t_{f;\alpha} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{2\text{LoD} - \bar{x}}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

Donde y_{DMT} es el punto más bajo de la distribución gaussiana cercana a 2LoD y valor medio de los valores respuestas de los análisis.

c) Para estimar la estabilidad del tiempo de retención (TR) se evalúa la movilidad del tiempo de retención (MRT) mediante el coeficiente de variación del tiempo de retención (CV, %) tanto para el estándar interno (E. I) como para el resto de los nueve congéneres seleccionados. A cada una de las determinaciones se le realizaron tres réplicas. Storr-

Hansen, 1993 establece un valor de tolerancia permitida del coeficiente de variación para PCBs de 0.02% y del 1% para el estándar interno.

El tiempo de retención relativo (RRT) es definido como la relación entre el RT de cada congéner y el estándar de referencia (SR) según la ecuación 3.

$$(3) \text{RRT} = \frac{RT_c}{RT_{SR}}$$

donde: RT_c es el tiempo de retención del congéner y RT_{SR} el tiempo de retención del estándar de referencia.

El RRT obtenido de esta forma fue comparado con el promedio de cada una de las determinaciones (ecuación 4).

$$(4) \overline{\text{RRT}} = \sum_{i=1}^n \frac{\text{RRT}}{n}$$

La desviación del RRT se obtiene mediante la diferencia entre las ecuaciones 3 y 4. Van Hoof y Hsieh (Van Hoof y Hsieh, 1996) establecen que diferencias mayores de ± 0.02 implican que el congéner presenta gran movilidad y que además su cuantificación no es representativa.

d) Para la repetibilidad en la inyección se utiliza el punto de concentración 250 µg/mL y se inyecta la muestra tres veces para posteriormente determinar el promedio del área bajo la curva para los nueve picos cromatográficos integrados manualmente y referidos al tiempo de retención relativo del congéner 52 (2, 2', 5, 5'- tetraclorobifenilo) que aparece a los 15 minutos aproximadamente.

La repetibilidad en la inyección se evaluó mediante la determinación de la desviación estándar relativa (RSD) a partir del valor de la desviación estándar (S) y la media aritmética de cada una de las determinaciones (según la ecuación 5).

$$(5) \text{RSD} (\%) = \left(\frac{S}{\bar{x}}\right) \times 100$$

Como criterio de aceptación se adoptó un valor límite para la RSD de 5 %.

e) Precisión (*Reproducibilidad intermedia*). Para el estudio de reproducibilidad intermedia se realizaron 10 determinaciones de un punto de la curva de calibración (concentración de 500 µg/mL) en diferentes días, con el mismo instrumento y por el mismo analista. Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para determinar el efecto de cada uno de los días por separado y se calculó, para las n determinaciones en los dos días, la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación. A partir de este análisis se determinó si existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos para los dos días usando el criterio de Fisher, y la homogeneidad de la varianza en cada día por separado a partir del criterio de Cochran. (CEMCED, 2007), de la siguiente forma:

1. Si $F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$, se puede concluir que los resultados obtenidos en los diferentes días no difieren entre sí y el método es preciso.
2. Si $G_{\text{cal}} < G_{\text{tab}}$, la variación del método puede considerarse igual para los intervalos considerados y es un criterio a favor de la precisión del mismo.
3. Si el coeficiente de variación es menor del 5% hay reproducibilidad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presenta el cromatograma obtenido para la disolución de Aroclor 1254 de concentración igual a 500 $\mu\text{g/mL}$, donde se observa la elución de 40 picos cromatográficos, 21 de los cuales presentan una intensidad mayor que 1% del área total por tanto estos representan el área de integración del registro cromatográfico. Usando la biblioteca NIST02 del software Chemstation fueron identificados los compuestos de la mezcla estándar del Aroclor 1254.

a)Linealidad: Se realiza el cromatograma de cada uno de los patrones previamente preparados (5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 $\mu\text{g/mL}$) con tres réplicas para cada concentración. Para la obtención de la curva de calibración con el Aroclor 1254 se seleccionaron nueve picos los cuales fueron integrados manualmente. En la Figura 2 se muestran los picos seleccionados con sus respectivos tiempos de retención y áreas.

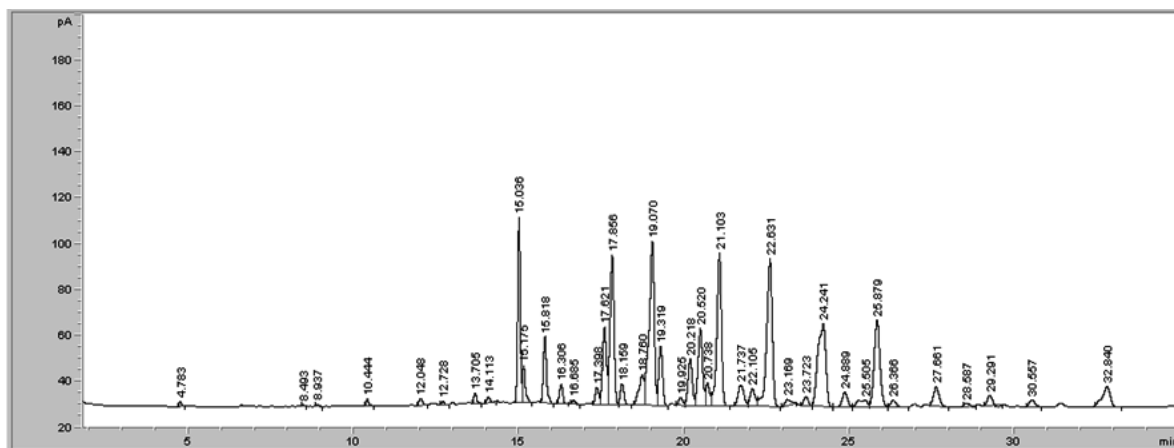


Figura 1. Cromatograma correspondiente al Aroclor 1254

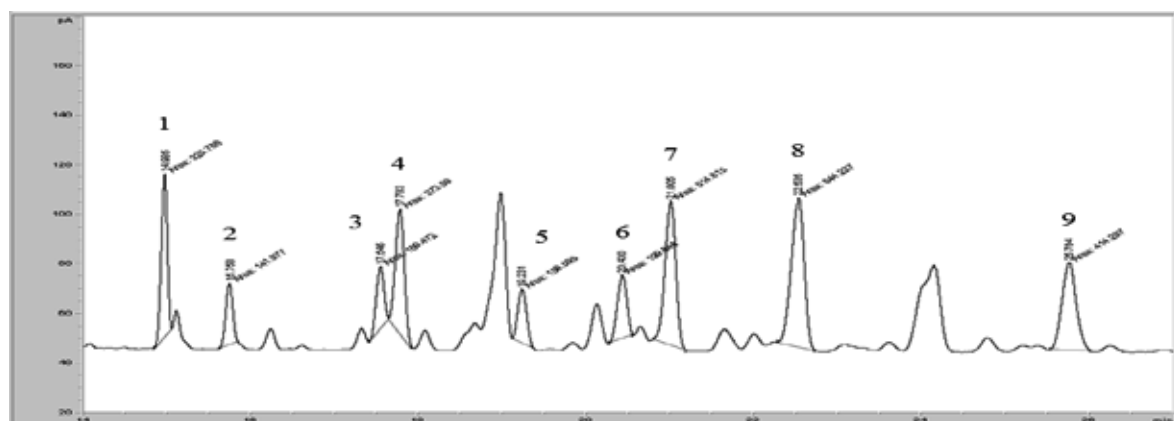


Figura 2. Los nueve picos usados para la calibración (Aroclor 1254, 500 $\mu\text{g/mL}$)

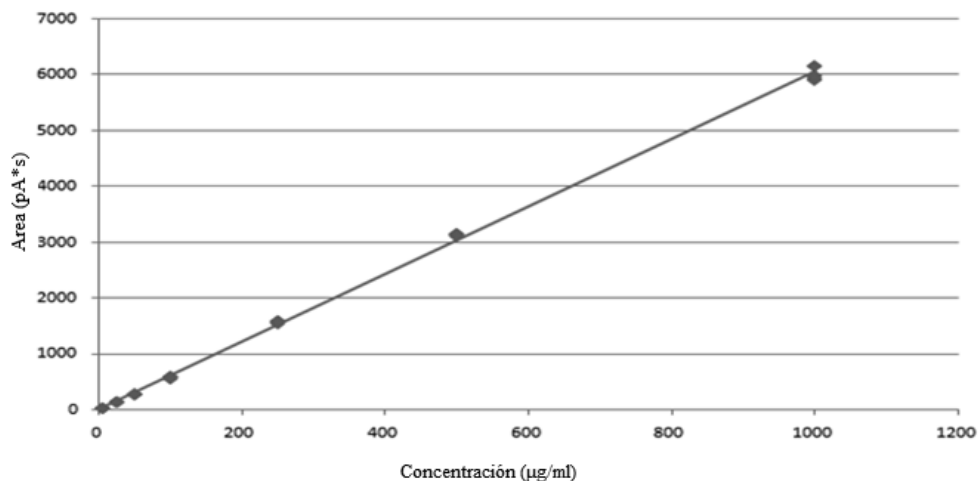


Figura 3. Curva de calibración para el Aroclor 1254.

La Figura 3 muestra la curva de calibración obtenida en función del área total de los picos frente a la concentración del patrón, la cual corresponde a una línea recta cuya ecuación es la siguiente: $y = 6.0916x + 0.0102$ con un coeficiente de correlación (R²) de 0,9992, lo cual es indicativo de que existe una fuerte relación entre las variables (área y concentración).

Para la verificación estadística de la linealidad de la curva de calibración, se realizó un análisis de los resultados el cual se muestra en la Tabla 1.

El intercepto es de 0.0102 con un error estándar de 12.2849 lo que hace que el intervalo de confianza sea de -24.9048 a 24.9251 que incluye el cero. Por otra parte, para la pendiente cuyo valor es de 6.0916, con un error estándar de 0.0294, el intervalo de confianza está entre 6.03198 a 6.15129, francamente a la derecha del cero, lo que indica que la pendiente es altamente significativa quedando demostrada la linealidad de la curva de calibración. El análisis de varianza demuestra que la regresión lineal es significativa siendo la ecuación del modelo ajustado:

Tabla 1. Valores de los coeficientes a y b de la curva de calibración.

	Coefficientes	Error estándar	T- Student	valor - P	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepto	0.0102	12.2849	0.0008269	0.9994	- 24.9048	24.9251
Pendiente	6.0916	0.0294	207.09969	0.0000	6.03198	6.15129

Tabla 2. Movilidad del tiempo de retención.

Congéneres	RTm	CV (%)
1	15.757	0.0037
2	17.547	0.0043
3	17.826	0.0034
4	19.288	0.0043
5	20.492	0.0044
6	21.067	0.0042
7	22.423	0.0042
8	25.850	0.0032
Estándar Interno	14.975	0.2000

Tabla 3. Desviación del RRT de los congéneres incluidos en la curva de calibrado.

Congéneres	Desviación del RRT para las diferentes concentraciones expresadas en µg/mL							
	5	10	25	50	100	250	500	1000
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.004
5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
7	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
8	0.004	-0.003	-0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Área = 0.0102 + 6.0916*concentración

b) Límite de Detección (LoD) y Límite de Cuantificación (LoQ): El límite de detección calculado fue de 17.0 µg/mL y el de cuantificación de 47.9 µg/mL. El primer valor indica que la presencia de los PCBs puede ser detectada por el método utilizado a niveles bajos de concentración y el LoQ indica que sólo hasta un límite de 47.9 µg/mL pueden

ser cuantificados los congéneres de PCBs con un alto nivel de confianza.

c) Estabilidad del tiempo de retención (RT): En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de la movilidad del tiempo de retención (MRT). El tiempo de retención medio (RTm) representa la media del RT a la cual eluyen los congéneres seleccionados para el análisis y se muestra el coeficien-

te de variación (CV) de cada una de las determinaciones, que para la mayoría de los congéneres se encuentra por debajo de 0.01% excepto para el pico correspondiente al estándar interno. Storr – Hansen (1993) establece un valor de tolerancia permitida para PCBs de 0.02% y de 1% para el estándar interno debido a la influencia que puedan tener sobre este los picos correspondientes a congéneres menos abundantes. Por tanto, puede decirse que la movilidad del tiempo de retención es estable en la columna. El CV para el estándar interno está por debajo del 1% por lo cual puede ser usado en la determinación de la desviación del RRT. La desviación del RRT debe ser cero o cercana a este valor, diferencias mayores que ± 0.02 implican que el congéner presenta gran movilidad y que además

su cuantificación no es representativa. (Van Hoof y Hsieh, 1996). La Tabla 3 muestra la desviación del RRT de los congéneres incluidos en la curva de calibrado.

A partir de los resultados obtenidos, la desviación del RRT cumple con el criterio fijado ya que los valores mostrados de la desviación son cero o lo suficientemente cercanos a este valor por lo cual se puede decir que la RRT es consistente y muestra una baja movilidad.

d) Precisión (*Repetibilidad en la inyección*). En la Tabla 4 se observa que los valores de cada uno de los picos tomados para la calibración son menores que el 5%, por lo que puede considerarse una buena repetibilidad en la inyección. Valores mayores implicarían serios errores en la determinación de PCBs.

Tabla 4. Resultados de la repetibilidad en la inyección.

TRR	Área, réplica 1 (pA*s)	Área, réplica 2 (pA*s)	Área, réplica 3 (pA*s)	Promedio	Desviación estándar	RSD (%)
1.00	195.2	202.8	192.4	196.8	5.38	2.73
1.05	82.2	83.9	82.4	82.8	0.93	1.12
1.17	86.5	86.7	85.9	86.4	0.42	0.48
1.19	224.3	225.4	212.6	220.8	7.09	3.21
1.28	86.7	93.1	89.5	89.8	3.21	3.57
1.36	115.9	120.7	117.5	118.0	2.44	2.07
1.40	278.0	295.1	277.7	283.6	9.96	3.51
1.50	333.3	355.1	331.8	340.1	13.04	3.83
1.72	196.9	219.4	211.6	209.3	11.42	5.46
Área total	1599.0	1682.2	1601.4	1627.5	47.36	2.91

Tabla 5 Resultados de la evaluación de precisión intermedia.

	Día 1		Día 2		CVtotal (%)
	Área	C (µg/mL)	Área	C (µg/mL)	
500 µg/mL	3107.0	510.18	3163.0	519.4	0.72
	3152.0	516.33	3115.0	511.5	
	3129.3	512.55	3151.5	517.5	
CV(%)	0.80		0.58		

e) Reproducibilidad intermedia. En la tabla 5 se muestran los resultados experimentales obtenidos para la precisión intermedia evaluados por un mismo analista en diferentes días. donde:

$$F_{\text{cal}} = 0.565848, F_{\text{tab}(2; 0.05)} = 4.303$$

$$G_{\text{cal}} = 0.6386, G_{\text{tab}(2; 0.05)} = 0.9750$$

Al comparar las medias correspondientes a cada uno de los días se aprecia que se cumple la hipótesis nula: media 1 = media 2

De la comparación de los valores de F obtenidos se evidencia que para un nivel de confianza de un 95% no existen diferencias significativas entre los factores estudiados y que no existe variación del método entre los días, lo que demuestra la buena precisión del mismo.

Teniendo en cuenta el cumplimiento de los criterios evaluados para la repetibilidad en la inyección y la precisión intermedia, la técnica analítica por GC- FID para la determinación de PCBs es precisa en las condiciones estudiadas.

Determinación de PCBs en muestras de aceite de transformador

Las muestras utilizadas para la determinación de PCBs en aceite de transformador fueron suministradas por el Centro de Investigaciones del Petróleo de Cuba (CEINPET). Las concentraciones fueron obtenidas a partir de la curva de calibración.

Las muestras fueron identificadas como Sovtol-10 y la concentración fue de 76.89 g/kg y 64.83 g/kg respectivamente.

CONCLUSIONES

1. Las condiciones cromatográficas establecidas para GC-FID permiten una separación eficiente de los congéneres seleccionados para la calibración, lo cual es corroborado por la poca variabilidad (± 0.003) en la desviación estándar relativa del tiempo de retención.
2. Las características analíticas de la calibración obtenida presenta una linealidad mayor que 99%, con un límite de detección y un límite de cuantificación que permite la identificación y cuantificación de PCBs a concentraciones menores que 17 $\mu\text{g/mL}$ y 47.9 $\mu\text{g/mL}$ respectivamente. El método muestra una buena repetibilidad en la inyección corroborada por una desviación estándar relativa RSD menor que 5 % lo que indica consistencia en las mediciones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al editor y a los árbitros por sus comentarios, al Proyecto Educación Ambiental y Tecnologías más limpias entre las universidades flamencas de Bélgica y la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Cuba, financiado por el VLIR, y muy especialmente al Dr. Herman Van Langenhove y a los técnicos del laboratorio Amberlab de la Facultad de Bioingeniería de la Universidad de Gante, Bélgica por su contribución en la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. LÓPEZ, E.; DÍEZ, F.; ORDÓNEZ, S. (2001). Contaminación por bifenilos policlorados. Problemática medioambiental y tratamiento. Dpto. De Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Oviedo.
2. UNEP (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME). (1999) Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs. Chemicals.
 1. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp17-c7.pdf> PCBs. Analytical Methods.
 2. RENAN, E., CARL AND GALLARDO, S. (2002). Analysis of Polychlorinated Biphenyls using Gas Chromatography-Electron Capture Detector. HWTM Newsletter, Vol. 4. Salle University, Manila, Philippines.
 3. EPA/600/4-81-045. (1982). Test Method: The Determination of Polychlorinated Biphenyls in Transformer Fluid and Waste Oils. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
 4. EPA METHOD 9079. (1996). Screening Test Method for Polychlorinated Biphenyls en transformer oil.
 5. Norma CISCOE 03/10/00. (2000). Determinación de Bifenilos Policlorados en Líquidos Aislantes.
 6. FINCH, S. (1990). Alternative Methods of PCB Analysis. <http://www.dexsil.com>
 7. MAHON, J.; BALOG, D.; LYNN, A., AND LYNN, T. (2002). In-field Screening Techniques for PCBs in Transformer Oil: US-EPA Field Trial Results for the L2000DX Analyzer. Dexsil Corporation, Hamden, CT, USA Presented at the 2002. Meeting of MY TRANSFO in Torino, Italy.
 8. ROBLES, H.; CUEVAS, G.; HERNÁNDEZ, D. (2005). Determination of PCBs in Transformers Oil Using Gas

Chromatography with Mass Spectroscopy and Aroclors (A1254:A1260). J. Mex. Chem. Soc. 49(3), 263-270.

9. VAN HOOFF, P.; HSIEH, J. L. (1996). Nat. Oc. Atmosph. Admin, Standard Operation Procedure GLERL-M-501-02.
10. CEMCED. (2007). Regulación No.41-2007. Validación de métodos analíticos, MINSAP. Cuba.
11. STORR-HANSEN, E. (1993). Environmental Analytical Chemistry of PCBs, Vol. 16, Albaigés J., Ed., Gordon and Breach Sci. Pub., Singapore. 24-38.

Role of phosphoric acid on the corrosion performance of Pb-1.7%Sb grid of lead-acid batteries

H.A. Abd El-Rahman*, S.A. Salih and A. A. Mokhtar
Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University, 12613 Giza, EGYPT.

Influencia del ácido fosfórico en el comportamiento frente a la corrosión de la malla de Pb-1,7%Sb en baterías de plomo-ácido

Influència de l'àcid fosfòric en el comportament enfront de la corrosió de la malla de Pb-1,7%Sb en bateries de plom-àcid

Recibido: 4 de agosto de 2011; revisado: 16 de noviembre de 2011; aceptado: 11 de enero de 2012

RESUMEN

El comportamiento frente a la corrosión de una malla comercial de Pb - 1,7% Sb en baterías de plomo-ácido en condiciones de circuito abierto en H₂SO₄ 5M y en presencia de ácido fosfórico, se ha estudiado por espectroscopia de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica. La dependencia de la corrosión de la aleación de la concentración de H₃PO₄ es débil hasta 0.7M. Después de días de corrosión, la velocidad de corrosión en presencia de H₃PO₄ es ligeramente más alta que en su ausencia, debido al retraso en el crecimiento de una capa aislante de PbSO₄ que actúa como una barrera eficaz para la difusión de la especie corrosiva. Las propiedades electrónicas y de difusión de la capa pasiva formada en presencia de H₃PO₄ son substancialmente inferiores. La voltametría cíclica indica una disminución en las cantidades de PbSO₄ y Sb₂O₃ formadas en presencia de concentraciones crecientes de H₃PO₄. Asimismo, la cantidad de PbO formada debajo de la capa de PbSO₄ crece con el aumento de la concentración de H₃PO₄ a expensas de la cantidad de PbSO₄.

Palabras clave: aleación plomo-antimonio; celda plomo-ácido; ácido fosfórico; corrosión ácida.

SUMMARY

The corrosion behavior of a commercial Pb-1.7%Sb grid of lead-acid batteries under open circuit conditions in 5 M H₂SO₄ in the presence of phosphoric acid is studied by electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. Dependence of corrodibility of the alloy on H₃PO₄ concentration is weak up to 0.7M. After days of corrosion, the corrosion rate in the presence of H₃PO₄ is slightly higher than in its absence, due to retardation of the growth of an insulating PbSO₄ layer that acts as an effective diffusion barrier of the corrosive species. The electronic and diffusion properties of the passive layer formed in the

presence of H₃PO₄ are substantially inferior. Cyclic voltammetry indicates a decrease in amounts of PbSO₄ and Sb₂O₃ formed in the presence of H₃PO₄ and with increasing its concentration. Also, the amount of PbO formed beneath the PbSO₄ layer increases with increasing H₃PO₄ concentration on the expense of the amount of PbSO₄.

Keywords: Lead-Antimony alloys; Lead-acid cell; Phosphoric acid; acid corrosion.

RESUM

El comportament enfront de la corrosió d'una malla comercial de Pb - 1,7% Sb en bateries de plom-àcid en condicions de circuit obert en H₂SO₄ 5M i en presència d'àcid fosfòric, s'ha estudiat per espectroscòpia d'impedància electroquímica i voltamperometria cíclica. La dependència de la corrosió de l'aliatge de la concentració d'H₃PO₄ és feble fins a 0.7M. Després de dies de corrosió, la velocitat de corrosió en presència d'H₃PO₄ és lleugerament més alta que en la seva absència, a causa del retard en el creixement d'una capa aïllant de PbSO₄ que actua com una barrera eficaz per a la difusió de l'espècie corrosiva. Les propietats electròniques i de difusió de la capa pasiva formada en presència d'H₃PO₄ son substancialment inferiors. La voltametría cíclica indica una disminució en les quantitats de PbSO₄ i Sb₂O₃ formades en presència de concentracions creixents d'H₃PO₄. Tanmateix, la quantitat de PbO formada sota la capa de PbSO₄ creix amb l'augment de la concentració d'H₃PO₄ a costa de la quantitat de PbSO₄.

Paraules clau: aliatge plom-antimoni; cel·la plom-àcid; àcid fosfòric; corrosió àcida.

*Corresponding author: abdelrahman_hamid@hotmail.com; Tel: +202-35676565; Fax: +202-35685799

1. INTRODUCTION

Of all the extensive efforts to improve lead-acid batteries, inorganic additives to sulphuric acid electrolyte are less successful and most controversial. Boric acid was proposed as an additive with positive effects [1-3]. Other electrolyte additives include metal ions [4-14] and organics [15,16]. However, phosphoric acid is by far the most widely studied additive for commercial uses to improve the Pb-acid battery performance [17-38]. H_3PO_4 addition was found to reduce the sulfation, especially after deep discharge [17, 23-26], increase the cycle life [17, 23, 24,31] and slowing down the discharge [30]. The serious disadvantage of addition of H_3PO_4 was found to be a loss in cell capacity [27]. In a study by Meissner [34], the loss in capacity was found to decrease as the discharge rate increased. There are conflicting reports on the effect of addition of H_3PO_4 on the formation of PbO_2 . Some reports have claimed improvement of PbO_2 formation [28,29] while others have found the opposite [21,23,27,30,38]. The presence of H_3PO_4 was found to increase the overpotential of both hydrogen and oxygen evolution reactions [30,32,33]. The effect of binary additives, such as phosphoric and boric acids, on the corrosion of the negative and the positive grids of a lead-acid battery were studied, and the results were explained in terms of H^+ ion transport and the morphological change of the $PbSO_4$ layer [38]. For Pb-Sb alloys, H_3PO_4 was found to decrease the negative effect of antimony in lead alloy [32].

The aim of the present work is to study the effect of H_3PO_4 on the corrosion of the grids of wet lead-acid batteries made of a commercial Pb-1.7%Sb alloy using impedance spectroscopy and cyclic voltammetry.

2. EXPERIMENTAL

The disc working electrodes were cut from rods of a commercial low-antimony cast alloy (nominal composition Pb-1.7%Sb). The cross sectional area of 0.11 cm² was only left to contact the test solution. The alloy is currently used in manufacturing the grids of wet lead-acid car batteries to hold the active paste materials and it is supplied by Chloride, Egypt for Batteries. The alloy has the following chemical composition: 97.68% Pb, 1.697% Sb, 0.149% As, 0.014% Se, 0.028% Cu, 0.013% Bi, 0.002% Ag. The electrodes were mechanically polished with successive grades of emery papers up to 1200 grit, then washed with acetone, double distilled water and finally with a fine tissue so that the surface appeared bright and free from defect. Chemically ultra-pure sulphuric acid 98% and phosphoric acid 85% stocks were used for preparation of solutions by appropriate dilution using a doubly distilled water.

Measurements were conducted in unstirred naturally aerated 5 M H_2SO_4 acid solutions in the absence and the presence of phosphoric acid (0.1M – 1.0M) at a constant temperature of $25 \pm 0.2^\circ C$. The different electrochemical measurements were carried using the electrochemical system IM6 Zahner electric, Meßtechink, Germany. The potential of the alloy electrode was measured versus a Hg/Hg₂SO₄/1MH₂SO₄ reference electrode (0.680V vs. SHE). Impedance measurements at a fixed frequency of 1.0 kHz were monitored using an ac potential of 3 mV peak to peak. The measurements revealed the impedance, Z (Ω), and the phase shift angle, q. The corresponding capaci-

tance, C (F) and resistance, R (Ω) values were extracted from Z and q values. Impedance data were averaged automatically for 10 times before recording to improve the sensitivity. Impedance spectra were recorded at the corrosion potential in the frequency range 0.1 Hz - 100 kHz. The experimental impedance spectra were fitted with the appropriate equivalent circuits using the "SIM" program included with the IM6 package. SIM allows the construction of the equivalent circuits, performs the fitting of the experimental data and outputs the values of the elements involved in the equivalent circuit. The suitability of the elements in the proposed equivalent circuit was judged by the error% of the fitting and comparing the calculated and the experimental impedance plots.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of H_3PO_4 concentration:

Fig. 1 shows the quasi-steady corrosion potential, E_{corr} , Capacitance, C, and Resistance, R, of Pb-1.7% Sb alloy in 5 M H_2SO_4 containing H_3PO_4 of different concentrations. The values were recorded after 3 hours of corrosion. As can be seen, E_{corr} decreases slightly as $[H_3PO_4]$ increases, ~ 7 mV per decade of concentration. E_{corr} values are close to the reversible electrode potential of the Pb/ $PbSO_4$ couple in 5 M H_2SO_4 solution and hence the alloy surface is assumed to be covered with a passive layer of $PbSO_4$ [39,40]. Changes in C and R can be used cautiously to probe the insulating properties of the passive layer. C increases rapidly up to 0.2 M H_3PO_4 then it starts to decrease slightly with H_3PO_4 concentration. The initial increase in C is attributed to a decrease in thickness of the passive $PbSO_4$ layer on the alloy surface [39]. The slight decrease in C at $[H_3PO_4] > 0.2$ M may be attributed to a competitive deposition of a porous $PbHPO_4$ layer together with the $PbSO_4$ layer, not possible at low H_3PO_4 concentrations [36,37]. In agreement with C behavior, the change in R indicates a growth of an insulating layer at $[H_3PO_4] > 0.2$ M and a decrease in thickness of an insulating layer at $[H_3PO_4] < 0.2$ M.

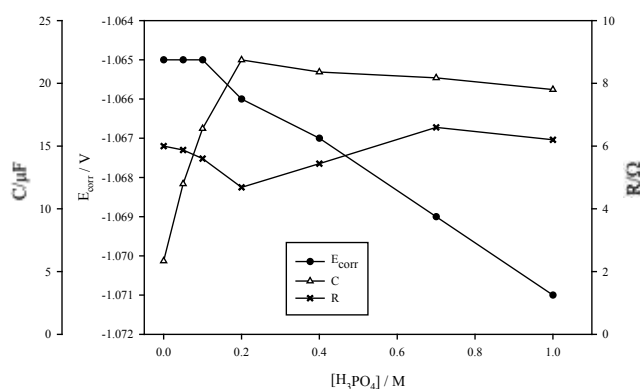


Fig. 1: Steady corrosion potential, E_{corr} , Capacitance, C, and Resistance, R, of Pb-1.7% Sb alloy with H_3PO_4 concentration in 5 M H_2SO_4 containing H_3PO_4 .

Impedance spectra were recorded after 3 hours at the E_{corr} of Pb-1.7% Sb alloy in 5 M H_2SO_4 containing H_3PO_4 of different concentrations. The impedance data were simulated with several proposed equivalent circuits to account for the various processes involved at the alloy/solution

interface, beside the solution resistance. The proposed equivalent circuits (Models 1 and 2) are shown in Fig. 2. Model 1 consists of two parallel connections of resistive and capacitive elements for the passive film (R_1 and CPE_2), the faradaic processes (R_3 and W_4) and the double layer capacitance, C_{dl} , of the alloy/solution interface (CPE_5). The solution resistance, R_{sol} (element R_6) is added in series to the previously described parallel connections. R_1 and CPE_2 are identified as the film resistance, R_f , and the film capacitance, C_f . Elements R_3 and W_4 are identified as the charge transfer resistance, R_{ct} , and the Warburg parameter, W , of the Warburg impedance, Z_W . Model 2 allows the nesting of the film properties in the traditional Randle's circuit of simple faradaic processes at metal/solution interface [41]. The constant phase elements, CPE_3 and CPE_5

are used instead of the conventional capacitances to account for the non-ideal capacitive behavior [42]. Each CPE is evaluated as a capacitance part and an exponential part, f . Other circuits without W or by replacing CPE with a conventional capacitance (i.e., with $f = 1$) were also examined. Fig. 3 shows the experimental and the simulated Bode plots with Models 1 and 2 for Pb-1.7%Sb alloy in 5 M H_2SO_4 . Most results in the absence and the presence of H_3PO_4 were fairly fitted according to Model 2. The parameters used to fit Bode plots are shown in Fig. 4 in relation to phosphoric acid concentration.

As can be seen, R_{sol} values reflect relatively slight changes in solution resistances as a result of addition of various $[H_3PO_4]$ to the more conductive 5 M H_2SO_4 . R_{ct} represents the corrosion resistance of the alloy and it is slightly lower

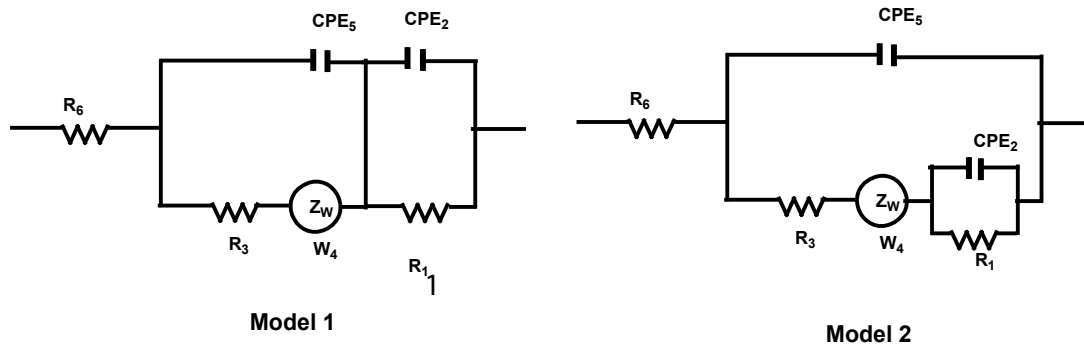


Fig. 2: The equivalent circuits used to simulate the impedance data in the study.

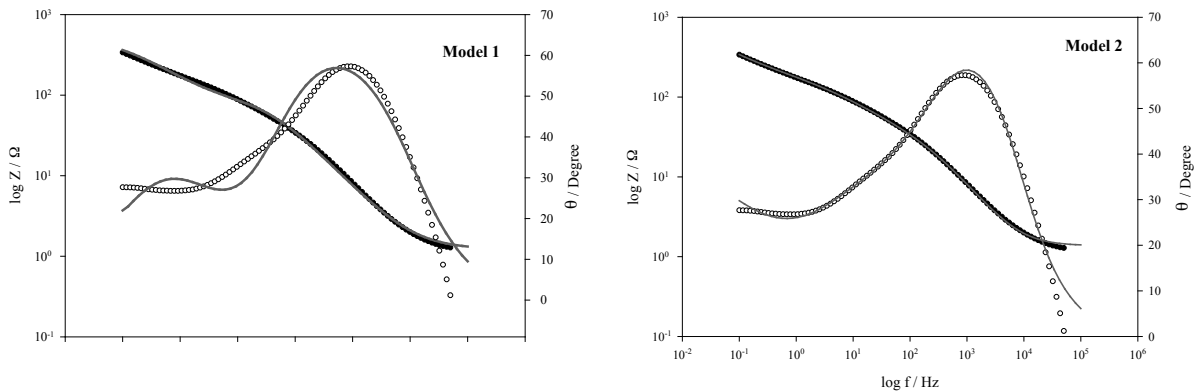


Fig. 3: Simulation of Bode plots of Pb-1.7% Sb alloy in 5M H_2SO_4 at E_{corr} with different Models. Symbols) Experimental and Solid lines) Simulation.

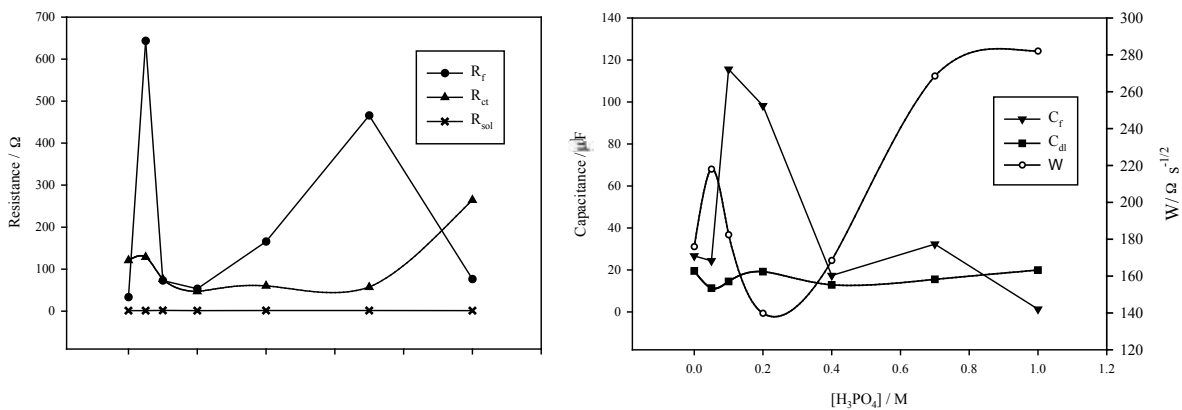
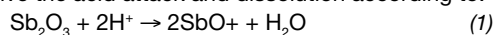


Fig. 4: Dependence of fitting parameters of Bode plots on H_3PO_4 concentration.

in the presence of H_3PO_4 , except at $[H_3PO_4] = 1M$. The decrease in R_{ct} in the presence of H_3PO_4 is consistent with a less effective (thinner) corrosion barrier as deduced from C and R behavior in Fig 1. The increase in R_{ct} in the presence of 1 M H_3PO_4 supports an improvement (thickening) of the corrosion barrier, probably by excessive deposition of $PbHPO_4$ beside $PbSO_4$. R_f is generally higher in the presence of H_3PO_4 and it shows a complex dependence on $[H_3PO_4]$. C_{dl} is practically independent on $[H_3PO_4]$. Both C_f and W show complex behaviors. At $0.2M [H_3PO_4]$, however, C_f sharply decreases with $[H_3PO_4]$ while W increases. This indicates substantial changes in the physical properties of the passive layer. Since W is inversely proportional to the diffusion coefficient(s) of the soluble species involved in corrosion of the alloy [41], one should deduce a decrease in the diffusion properties of the passive layer as $[H_3PO_4]$ increases, probably due to the presence of $PbHPO_4$ in the passive layer.

3.2. Effect of long corrosion time

Fig. 5 shows the variation of E_{corr} , C and R of Pb-1.7% Sb alloy with number of days of corrosion in 5 M H_2SO_4 in the absence and the presence of 0.4 M H_3PO_4 . As can be seen, E_{corr} shifts in both solutions towards more positive potentials to reach a quasi-steady value of ~ -0.51 V after 4 days of corrosion. The presence of H_3PO_4 leads to retardation of the potential shift in the anodic direction so that no steady E_{corr} could be reached after 4 days of corrosion. The quasi-steady E_{corr} value in the absence of H_3PO_4 is close to the reversible potential of Sb/ Sb_2O_3 electrode [39]. The electrode potential of Sb/ Sb_2O_3 is -0.50 V in 5 M H_2SO_4 [40]. Previous studies on Pb-Sb alloys, with 1.5%-5.6% Sb, in 5 M H_2SO_4 have reported comparable E_{corr} values to these of the present study, and the anodic E_{corr} shift was attributed to the formation and growth of Sb_2O_3 [43]. The formation of PbO , with a reversible electrode potential of $-0.426V$ in 5 M H_2SO_4 is assumed improbable. The reason for the induction period of several days before the formation of Sb_2O_3 seems to be related to nature and thickness of the $PbSO_4$ layer from one hand and the solubility of Sb_2O_3 in acidic solutions from the other hand. As the thickness of $PbSO_4$ layer increases a local environment beneath the layer, with less acidity, is formed and Sb_2O_3 can survive the acid attack and dissolution according to:



The results indicate that H_3PO_4 delays the Sb_2O_3 formation, most probably, by impeding the growth of the passive $PbSO_4$ layer. C and R behaviors shown in Fig. 6 support this opinion; where C decreases with time while R increases, in a clear indication of growth of the insulating passive $PbSO_4$ layer. At one and the same corrosion time, One can see the large difference in C or R between H_3PO_4 -free and H_3PO_4 -containing solutions, and a strong retardation of growth of $PbSO_4$ layer in the presence of H_3PO_4 is easy to deduce. The presence of H_3PO_4 is associated with higher C and lower R, i.e. a thinner insulating layer composed of $PbSO_4$ and Sb_2O_3 . Impedance spectra after different corrosion days in the absence and the presence of 0.4 M H_3PO_4 were recorded and fairly simulated with Model 2. Fig. 6 shows Bode plots recorded after 1 and 4 days of corrosion in the absence and the presence of 0.4 M H_3PO_4 . The corresponding simulated Bode plots are also shown in the figures. As can be seen, Bode plots change significantly with time and with addition of H_3PO_4 . The large increase in the impedance value with time is an indication of the thickening of the insulating layer

formed on the alloy surface. At intermediate frequencies, nearly linear $\log Z - \log f$ portions could be distinguished, with slope values ($dZ/d\log f$) of -0.5 and -0.6 in the absence and presence of H_3PO_4 , respectively. These slope values indicate ideal and non-ideal diffusion controls in the absence and the presence of H_3PO_4 , respectively [41].

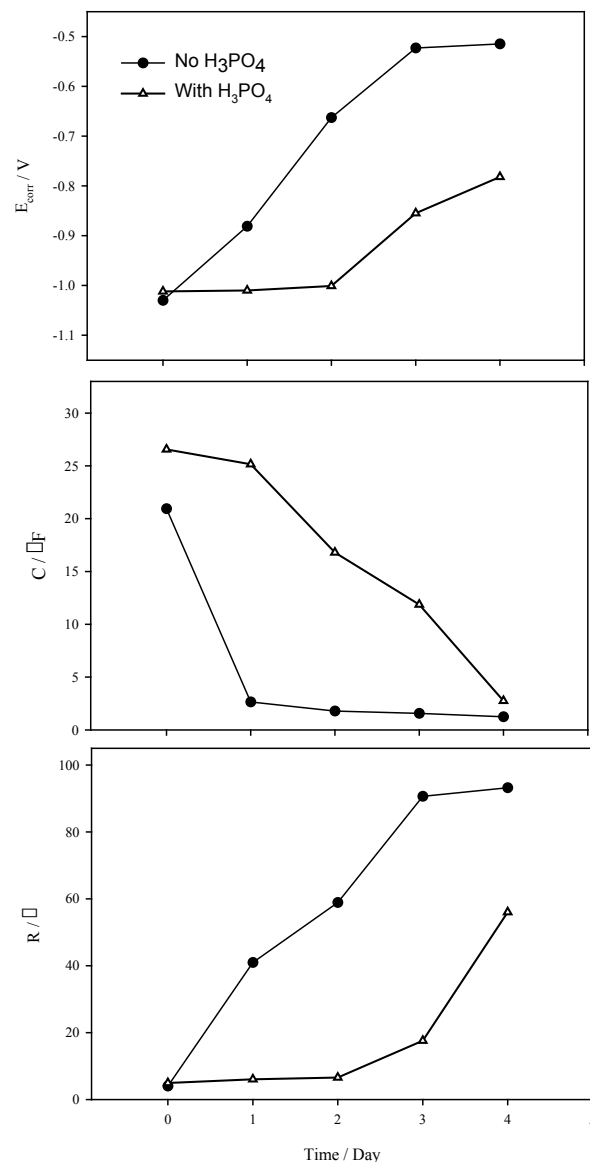


Fig. 5: Variation of corrosion potential, E_{corr} , capacitance, C, and resistance, R, of Pb-1.7% Sb alloy with time in 5 M H_2SO_4 in the absence and the presence of 0.4 M H_3PO_4 .

Dependence of some parameters used to fit Bode plots shown in Fig. 6 on corrosion time is shown in Fig. 7. R_f in the absence of H_3PO_4 is about 3 orders of magnitude higher than in the presence of H_3PO_4 , in a clear support of the previously discussed E_{corr} , C and R data and a strong indication of better insulating properties of the corrosion product layer formed in the absence of H_3PO_4 . Also, R_{ct} in the absence of H_3PO_4 is higher, i.e. corrosion rate is lower, though the difference narrows as corrosion time increases. The maximum R_{ct} in the absence of H_3PO_4 is reached after 2 days but could not be reached in the presence of H_3PO_4 even after 4 days. The delaying effect H_3PO_4 is also

reflected in Cdl values. The Cdl values in the absence of H_3PO_4 are lower than in its presence but the difference narrows with time. Cf values in both solutions run almost parallel, with higher Cf values in the absence of H_3PO_4 , though they become comparable after 4 days. It is interesting to see that the difference between the resistive properties of the passive layer (Rf values) in the absence and the presence of H_3PO_4 is huge, while the difference in the dielectric properties (Cf values) is slight. This may signify a compositional change of the passive layer in H_3PO_4 -containing solutions, probably as mentioned before, via deposition of $PbHPO_4$ together with $PbSO_4$ and Sb_2O_3 .

The most pronounced effect of addition of 0.4 M H_3PO_4 to 5 M H_2SO_4 on long period corrosion is reflected on the Warburg parameter, W. While W values after 3 hours corrosion in the absence and the presence of H_3PO_4 are comparable, large differences between W values in H_3PO_4 -free and H_3PO_4 -containing solutions after corrosion for several days are seen. After days of corrosion W becomes in the order of tens of $k\Omega s^{-1/2}$ in H_3PO_4 -free solution, but with addition of H_3PO_4 W decreases significantly to several $\Omega s^{-1/2}$ or much less. Thus, Warburg (diffusion) impedance decreases significantly in the presence of H_3PO_4 . In other words, the diffusion coefficients of species involved in corrosion of alloy in the H_3PO_4 -free solution are much lower than that in the H_3PO_4 -containing solution. This can be understood when we consider that corrosion occurs via mass transfer of the corrosive and the corroding soluble

species through the passive layer on the alloy surface. In H_2SO_4 alone the passive film is more protective, i.e. it retards effectively the transfer of soluble species, while in the presence of H_3PO_4 the passive film is less protective, i.e. it allows an easy transfer of soluble species.

3.3. Cyclic voltammetry

Fig. 8 shows ten consecutive cyclic voltammograms (CV's) for the oxidation of Pb-1.7%Sb alloy in 5 M H_2SO_4 at a scan rate of 50 mV s^{-1} . Peak A1 at -1.0 V is typical for formation of $PbSO_4$ layer and shoulder A1' is attributed to the formation of basic lead sulphate [42,44-46]. Peak A2 at -0.4 V is close to the redox potential of the couple Sb/Sb_2O_3 and formation of Sb_2O_3 under a porous $PbSO_4$ and basic $PbSO_4$ layer is assumed. The reactivation peak A3 at $\sim 1.87 \text{ V}$ occurs in region of PbO_2 formation and O_2 evolution. A corresponding peak for reduction of PbO_2 cannot be detected with the high scan rate used (50 mV s^{-1}). Peaks C2 and C1 are due to the reduction of basic $PbSO_4$ and $PbSO_4$, respectively [42,44-46]. Starting from the 2nd cycle, repeating the potential scan has a slight effect on position and magnitude of the peaks and consequently, thickening of the solid oxidation product layer is limited. Addition of H_3PO_4 has a pronounced effect on the redox peaks, as can be seen in Fig. 9, and it can be summarized as follows:

- There is a large increase in magnitude of the reactivation peak A3 at $[H_3PO_4] > 0.2 \text{ M}$.
- The shoulder A1' seems to disappear in the presence of H_3PO_4 (Part C in Fig. 9).

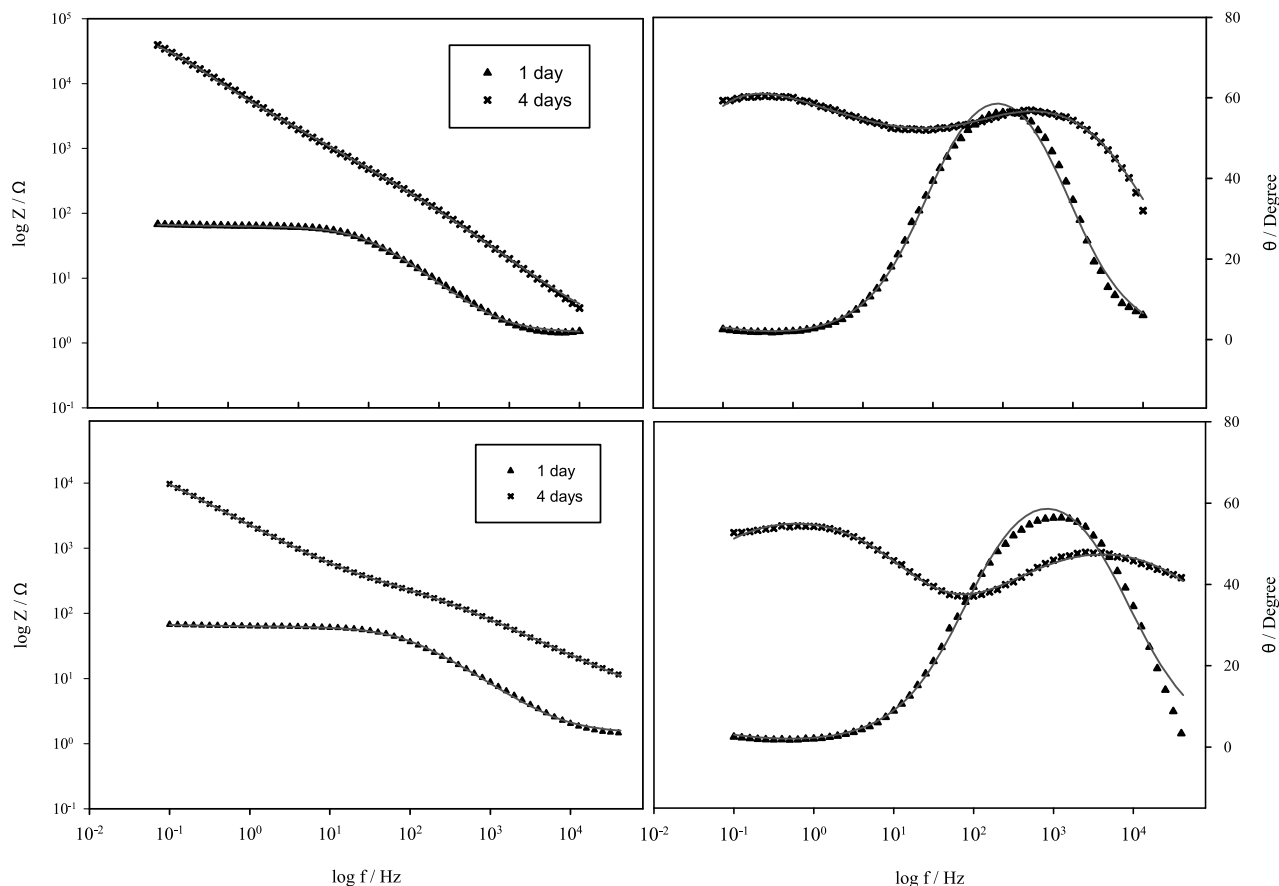


Fig. 6: Bode plots of Pb-1.7% Sb alloy recorded after different corrosion times at E_{cor} in 5 M H_2SO_4 in the absence (Upper) and presence of 0.4M H_3PO_4 (Lower). Solid lines are the simulations using Model 2.

- CV's do not show any oxidation peak (at $\sim -0.6\text{V}$) due to formation of PbHPO_4 [37].

- The presence of H_3PO_4 leads to a significant decrease in peak currents of peaks A1, A2 and C1 (Fig. 10), indicating the inhibitive action of H_3PO_4 toward the formation of both PbSO_4 and Sb_2SO_3 .

- In the presence of H_3PO_4 , the reduction peak C2 shifts to more positive potentials (-0.94V) compare to that in the H_3PO_4 -free solution (-1.01V) and its magnitude increases slightly with H_3PO_4 concentration. This may be explained by assuming the formation of small amounts of porous PbHPO_4 in the passive layer at high concentrations of H_3PO_4 [36,37]. The porosity of the passive layer at high concentrations of H_3PO_4 leads to an increase in the magnitude of the reactivation peak A3. The reduction of the insoluble Pb(II) species in both PbHPO_4 and basic PbSO_4 is assumed to be the reason of the positive shift of peak C2

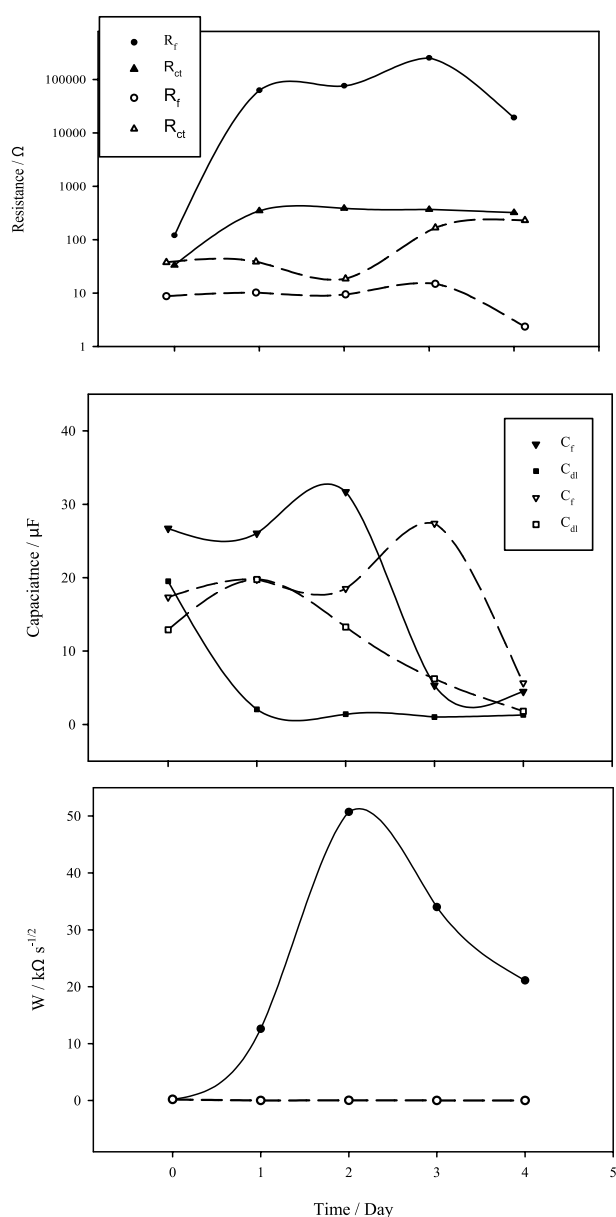


Fig. 7: Dependence of fitting parameters of Bode plots on corrosion time in $5\text{M H}_2\text{SO}_4$ in the absence (closed symbols, solid lines) and the presence of $0.4\text{M H}_3\text{PO}_4$ (opened symbols, dashed lines).

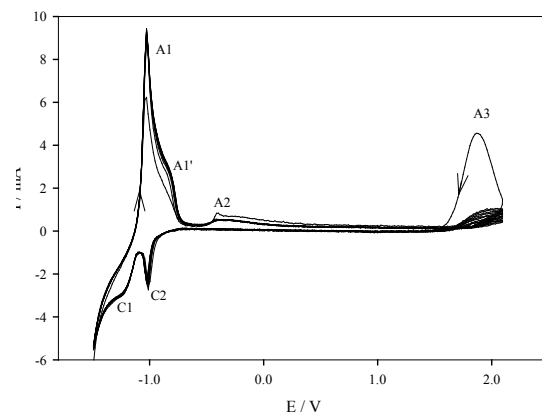


Fig. 8: Ten consecutive cyclic voltammograms of Pb-1.7\%Sb alloy in $5\text{M H}_2\text{SO}_4$ at a scan rate of 50 mVs^{-1} .

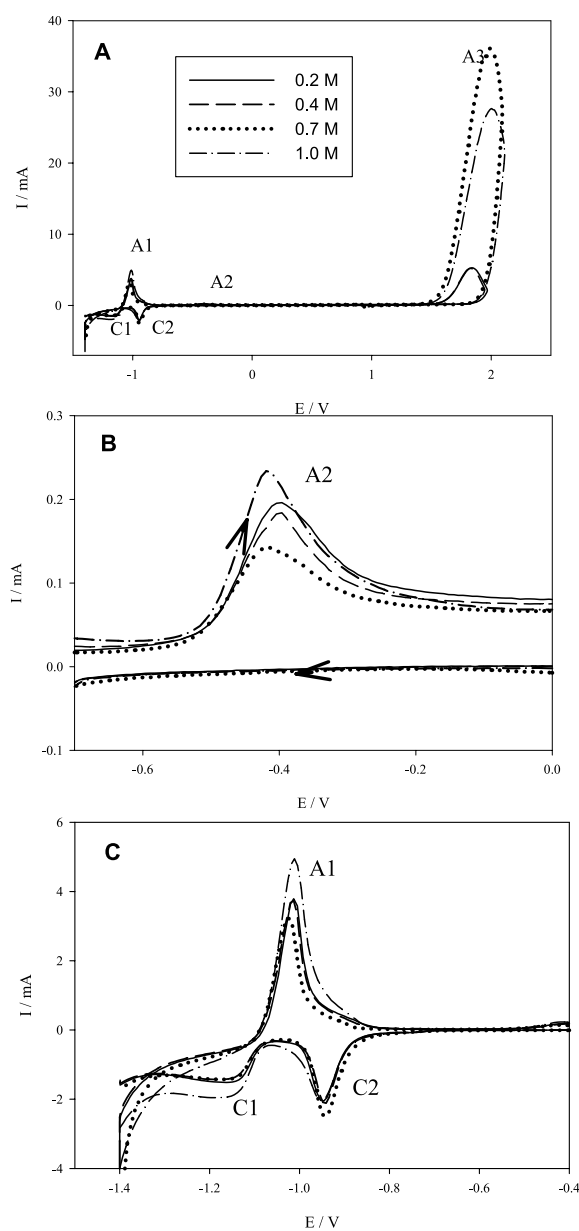


Fig. 9: Cyclic voltammograms of Pb-1.7\%Sb alloy in $5\text{M H}_2\text{SO}_4$ containing different concentrations of H_3PO_4 at a scan rate of 50 mVs^{-1} . Parts B & C are amplified Parts of the main voltammogram A.

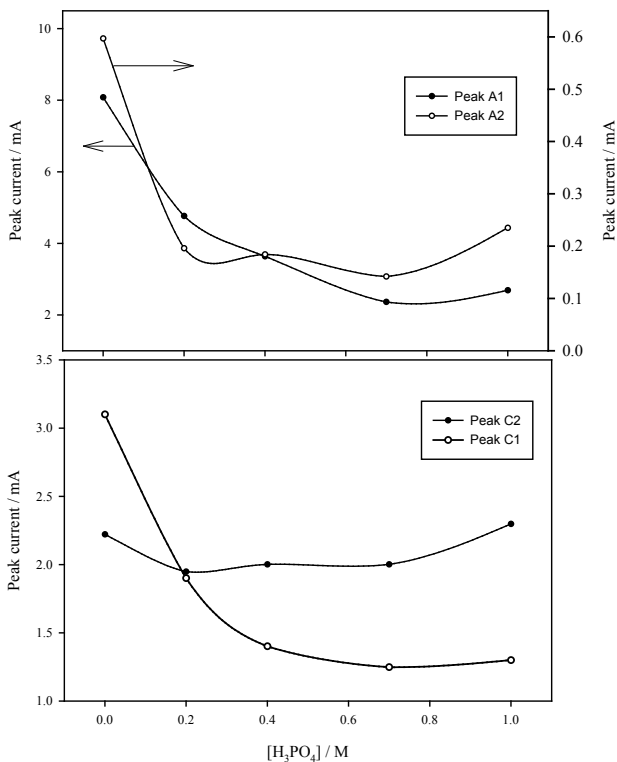


Fig. 10: Peak currents versus H_3PO_4 concentration. Values were estimated from CVs in Fig. 9.

4. CONCLUSION

The presence of H_3PO_4 up to 0.7M has a slight effect on the corrodibility after a few hours of corrosion while it has a pronounced effect on the composition of the passive $PbSO_4$ layer at concentrations > 0.2M.

The addition of 0.4 M H_3PO_4 leads, after a few days of corrosion, to a pronounced decrease in the passivation and insulating properties of the corrosion product layer via deposition of $PbHPO_4$ in the passive layer on the alloy surface, leading to delay of growth of the passive $PbSO_4$ layer. The apparent diffusion coefficients of the soluble species involved in controlling the corrosion rate increase in the presence of H_3PO_4 and consequently corrodibility of the alloy increases.

Addition of H_3PO_4 to 5 M H_2SO_4 solutions inhibits the formation of both $PbSO_4$ and Sb_2O_3 on Pb-1.7%Sb alloy, and leads to formation of small amounts of $PbHPO_4$ that change the composition and properties of the passive layer.

5. BIBLIOGRAPHY

1. I.M. Ismail, A.H. El Abd, Chem. Age India, 34 (1983) 393.
2. Yu.A. Zinchenko, O.L. Aleksandrova, M.R. Biegul, A.1. Petrukhova and V.D. Bar'Sukov, Tovarnye Znaki 48 (1971) 1194.
3. W.A. Badawy, S.S. El-Egamy, J. Power Sources 55 (1995) 11-17
4. B.K. Mahato, W.H. Tiedemann, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 2139.
5. L.T. Lam, J.D. Douglas, R. Pilling, D.A.J. Rand, J. Power Sources 48 (1994) 219.

6. H. Sanchez, Y. Meas, I. Gonzalez, M.A. Quiroz, J. Power Sources 32 (1990) 43.
7. M. Maja, N. Penazzi, J. Power Sources 22 (1988) 1.
8. K. Mc Gregor, J. Power Sources 59 (1996) 31.
9. D. Pavlov, J. Power Sources 33 (1991) 221.
10. D. Pavlov, A. Dakhouche, T. Rogachev, J. Power Sources 42 (1993) 71.
11. D. Pavlov, J. Power Sources 46 (1993) 171.
12. T. Rogachev, D. Pavlov, J. of Power Sources 64 (1997) 51-56
13. [N. Chahmanaa, M. Matrakovab, L. Zerroual, D. Pavlov, J. Power Sources 191 (2009) 51-57.
14. N. Chahmana, L. Zerroual, M. Matrakova, J. Power Sources 191 (2009) 144-148.
15. L. Torcheux, C. Rouvet, J.P. Vaurijoux, J. Power Sources 78 (1999) 147-155.
16. M. Ghaemi, E. Ghafouri, J. Neshati, J. Power Sources 157 (2006) 550-562.
17. S. Tudor, A. Weisstuch, S.H. Davang, Electrochem. Technol. 5 (1967) 21.
18. J. Burbank, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1112.
19. B.K. Mahato, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 369.
20. E. Voss, J. Power Sources, 24 (1988) 171.
21. H.A. Laitinen, N. Walkins, Anal. Chem. 47 (1975) 1353.
22. K.R. Bullock, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 1848.
23. S. Tudor, A. Weisstuch, S.H. Davang, Electrochem. Technol., 4 (1966) 406.
24. S. Tudor, A. Weisstuch, S.H. Davang, Electrochem. Technol., 3 (1965) 90.
25. K.R. Bullock, D.H. McClelland, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1478.
26. K.R. Bullock, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 360.
27. S. Sternberg, A. Mateescu, V. Branzoi, L. Apateanu, Electrochim. Acta 32 (1987) 349.
28. W. Visscher, J. Power Sources, 1 (1976/77) 257.
29. H. Doring, K. Wiesener, J. Garche, Pl. Fischer, J. Power Sources, 38 (1992) 261.
30. S. Sternberg, V. Branzoi, L. Apateanu, J. Power Sources, 30 (1990) 177.
31. J. Garche, H. Doring, K. Wiesener, J. Power Sources, 33 (1991) 213.
32. S. Venugopalan, J. Power Sources 46 (1993) 1.
33. S. Venugopalan, J. Power Sources 48 (1994) 371.
34. E. Meissner, J. Power Sources 67 (1997) 135-150.
35. A. Bhattacharya, I. N. Basumallick, J. Power Sources 113 (2003) 382-387.
36. I. Paleskaa, R. Pruszkowska-Drachala, J. Kotowska, A. Dziudzia, J.D. Milewskic, M. Kopczykc, A. Czerwinska, J. Power Sources 113 (2003) 308-317.
37. S. Li, H.Y. Chen, M.C. Tang, W.W. Wei, Z.W. Xia, Y.M. Wu, W.S. Li, X. Jiang, J. Power Sources 158 (2006) 914-919.
38. K. Saminathan, N. Jayaprakash, B. Rajeswari, T. Vasudevan, J. Power Sources, 160 (2006)1410-1413.
39. [A.G. Gad-Allah, H.A. Abd El-Rahman, S.A. Salih, M. Abd El-Galil, Thin Solid Films 213 (1992) 244-250.
40. A.G. Gad-Allah, H.A. Abd El-Rahman, S.A. Salih, M. Abd El-Galil, J Appl. Electrochem. 22 (1997) 571-756.
41. A.J. Bard L.R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 2nd Ed., Wiley, New York, 2001, pp. 368-387.
42. M. Metikos-Hukovic, R. Babic, S. Brinic, J. Power Sources 157 (2006) 563-570.
43. A.G. Gad-Allah, H.A. Abd El-Rahman, M. Abd El-Galil, A. Al-Nadim, Hungarian J. Industrial chem., 25 (1997) 195-201.

-
44. Q. Sun, Y. Guo, J. Electroanal. Chem. 493 (2000) 123–129.
 45. [E.N. Codaro, J.R. Vilche, Electrochim. Acta, 42 (1997) 549-55; 979-984.
 46. E. Rocca, J. Steinmetz, J. Electroanal. Chem., 543 (2003) 153-160.

Síntesis, caracterización estructural y determinación de parámetros superficiales de un tensoactivo derivado de amonio acetoalquilenilamida

Brahile Planas Tomas^{1*}, Yahima Oliva Cuan¹, Jorge Luis Tobella Sabater³, Juan Enrique Tacoronte Morales², Olinka Tiomno Tiomnova², Jorge Lázaro Leyva Simeón²

¹Centro de Investigaciones del Petróleo CEINPET. UCTB-Ingeniería de Yacimiento. Grupo de Evaluación y Desarrollo de Tecnología. Washington No. 169 esquina Churruca. Cerro. CP 12000. Ciudad de la Habana. Cuba
²Centro de Ingeniería e Investigaciones Químicas. CIQ. QUIMEFA-MINBAS. Vía Blanca y Palatino. Cerro. Ciudad de la Habana, Cuba. ³Laboratorios MedSol. QUIMEFA-MINBAS. 250, Lisa. Ciudad de la Habana, Cuba.

Synthesis, structural characterization and determination of superficial parameters of a surfactant derived of ammonium Acetoalkylolelylamide

Síntesi, caracterització estructural i determinació de paràmetres superficials d'un tensoactiu derivat d'amoni acetoalquilenilamida.

Recibido: 10 de marzo de 2011; revisado: 31 de agosto de 2011; aceptado: 3 de octubre de 2011

RESUMEN

Se sintetiza un surfactante anfotérico basado en amonio acetoalquilenilamida, vía homogénea, mediante la obtención de la amida por calentamiento de una mezcla de ácido oléico/etilendiamina y cuaternarización de la amina primaria, por sustitución nucleofílica acílica, con cloro acetato de sodio. La tensión interfacial y los parámetros superficiales se determinaron mediante el método del anillo, utilizando concentraciones entre 0.01-0.1 molL⁻¹. La estructura química propuesta se confirmó vía FTIR, RMN-¹H y ¹³C-. La conversión fue de 89 %, la formación de productos colaterales resultó disminuida por las condiciones experimentales del sistema. La tensión interfacial $\sigma = 15.4 \text{ mNm}^{-1}$ para una concentración micelar crítica de 0.04 molL⁻¹, concentración de tensoactivo adsorbido en la interfase en exceso $\Gamma_{\text{max}} = 3.02 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$, área/molécula $A_m = 55 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ y la energía libre estándar de micelización $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} = -8.024 \text{ KJmol}^{-1}$.

Palabras claves: surfactante, síntesis, tensión interfacial.

SUMMARY

An amphoteric surfactant has been synthesized based on ammonium acetoalkylolelylamide, via homogeneous phase, by means of obtaining of the amide, heating the mixture of oleic acid and ethylenediamine plus quaternization of the primary amine by nucleophilic acyl substitution, with sodium chloroacetate. The interface tension and the surface parameters were determined by means of the method of the ring, using concentrations among 0.01-0.1 molL⁻¹. The proposed chemical structure was confirmed by FTIR, NMR ¹H and ¹³C. The yield was 89% and the for-

mation of collateral products is diminished by the experimental conditions of the system. The interface tension $\sigma = 15.4 \text{ mNm}^{-1}$ for a critique micellar concentration of 0.04 molL⁻¹, adsorbed surfactant concentration on the interface in excess $\Gamma_{\text{max}} = 3.02 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$, area/molecule $A_m = 55 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ and the free standard energy of micellar formation $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} = -8.024 \text{ KJmol}^{-1}$.

Keywords: surfactant, synthesis, interface tension

RESUM

Es sintetitzat un tensoactiu amfòter basat en amoni acetoalquilenilamida, via homogènia, mitjançant l'obtenció de l'amida per escalfament d'una barreja d'àcid oleic / etilendiamina i quaternarització de l'amina primària, per substitució nucleofílica acílica, amb clor-acetat de sodi. La tensió interfacial i els paràmetres superficials es van determinar mitjançant el mètode de l'anell, utilitzant concentracions entre 0,01-0,1 molL⁻¹. L'estructura química proposada es va confirmar via FTIR, RMN ¹H i ¹³C. La conversió va ser del 89%, la formació de productes col·laterals es va veure disminuïda per les condicions experimentals del sistema. La tensió interfacial $\sigma = 15,4 \text{ mNm}^{-1}$ per a una concentració micel·lar crítica de 0,04 MolL⁻¹, concentració de tensoactiu adsorbit en la interfase en excés $\Gamma_{\text{max}} = 3,02 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$, àrea/mol·l·cula $A_m = 55 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ i l'energia lliure estàndard de micel·lització $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} = 8.024 \text{ kJmol}^{-1}$.

Paraules clau: tensoactiu, síntesi, tensió interfacial .

*Autor para la correspondencia: brahile@ceinpet.cupet.cu; brahile@yahoo.com

INTRODUCCIÓN

En la industria petrolera los surfactantes tienen innumerables aplicaciones, en los procesos de recuperación mejorada (RMP),¹ procedimientos de facturación, control de fluidos y estimulación ácida. La gran variedad de estas aplicaciones son atribuidas a las propiedades tanto físicas como químicas de estos materiales. En los procesos de estimulación ácida, en depósitos carbonatados y silíceos, el uso de agentes divergentes viscoelásticos (ADV) se ha incrementado en la última década. Dependiendo de la naturaleza química de los surfactantes y de sus propiedades, tales como, excelente solubilidad en agua, insensibles a la presencia de sales y la temperatura, biodegradabilidad y sinergismo con una amplia variedad de productos y otros surfactantes,^{2,3} se utilizan como: dispersantes,⁴ blanqueadores,⁵ emulsificadores,⁶ solubilizantes de compuestos orgánicos e inorgánicos,⁷ entre otras aplicaciones.^{8,9}

Los tratamientos con ácidos incrementan la permeabilidad del depósito, mejorando el flujo de hidrocarburos en el yacimiento al incrementar la producción desde la formación. La acidificación causa la disolución de material indeseable existente en la formación producida durante la perforación y/o por causas naturales, abriendo nuevos canales alrededor del reservorio. Se ha comprobado que la inyección de ácido en cualquier tipo de yacimiento es ineficiente debido a su rápida reacción, o consumo, y esto conlleva una penetración ineficiente dentro de la formación lo que limita la efectividad del tratamiento,¹⁰ además las formaciones subterráneas presentan permeabilidad variable y cuando el ácido es inyectado éste penetra rápidamente en las secciones de mayor permeabilidad. Como resultado, los intervalos de mayor permeabilidad o zonas no dañadas reciben la mayor parte del fluido de estimulación mientras las zonas dañadas o de baja permeabilidad apenas reciben tratamiento.¹¹

Los fluidos viscoelásticos son agentes químicos capaces de incrementar la viscosidad o inducir la formación de un gel tanto en fluidos acuosos como oleosos.¹² Los ADV o surfactantes viscoelásticos, llamados también agentes desviadores de flujo, pueden ser de diferentes tipos: (I) Surfactantes Catiónicos, (II) Surfactantes Anfóteros, (III), Surfactantes Aniónicos, (IV) Surfactantes No iónicos, éstos garantizan realizar los tratamientos de estimulación ácida en las zonas de interés dentro de la formación geológica eficientemente, bloqueando, mediante el incremento de su viscosidad, las zonas de mayor permeabilidad o zonas no dañadas.¹³

En el presente trabajo se reporta la obtención de ADV del tipo sal de amonio acetoalquilenilamida, el cual se emplea en la Industria del Petróleo como agente bloqueador de flujo, específicamente en tratamientos de estimulación ácida. En la actualidad existen tantos procesos de síntesis de surfactantes como variables son su naturaleza, estructuras y usos de los mismos. Todo ello depende de la estructura y funcionalidad de los grupos activos de la molécula; estos procesos son mayoritariamente complejos, costosos y toman largos periodos de tiempo, entre 8, 10, 12 y hasta 24 horas de realización.^{2,14-17} En este trabajo nosotros ofrecemos un método simple, económico y eco-sostenible para la obtención de un surfactante anfotérico partiendo de ácido oleico y etilendiamina así como su caracterización espectral FTIR y RMN.

MATERIALES Y MÉTODOS

En el proceso de obtención se emplean, ácido oléico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, MM = 282.49 g mol^{-1}) y ácido monocloroacético (CH_2ClCOOH , MM = 94.50 g mol^{-1}) procedentes de BDH Chemicals Ltd Poole England. La etilendiamina ($\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, MM = 60.10 g mol^{-1}), metanol (CH_3OH , MM = 32.00 g mol^{-1}), éter dietílico ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, MM = 74.12 g mol^{-1}), hidróxido de sodio (NaOH , MM = 40.00 g mol^{-1}); suministrados por MERCK.

El control del proceso de reacción se realiza mediante cromatografía de capa fina (CCF), empleándose cromatoplasmas de sílica gel 60F₂₅₄ MERCK de 5cm de ancho por 10 cm de largo y 0.25 mm de espesor, como fase móvil se utiliza una mezcla de butanol/agua/metanol 1:0.5:2 (v/v). El revelado se realiza sobre vapores de I_2/SiO_2 .

Las temperaturas de fusión se determinaron en un equipo Electrothermal modelo IA6304 y no fueron corregidas. Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrofotómetro JASCO Canvas FT/IR 460-plus (técnica ATR), en un rango espectral 4000 y 400 cm^{-1} y las muestras se prepararon en pastillas de bromuro de potasio KBr (300 mg). Los espectros RMN- ^1H y RMN- ^{13}C se registraron en un equipo BRUKER AC-250F a 27°C, δ ppm; frecuencia de resonancia de 250.13 MHz y 62.90 MHz, utilizando como disolvente CDCl_3 y el tetrametilsilano como referencia interna.

La tensión interfacial de las soluciones del tensoactivo se determinaron por el método del anillo con un equipo KRUSS Digital Tensiometer K10ST en un rango de concentración desde 0.01 hasta 0.1 mol/L a 27 °C. La concentración micelar crítica (cmc) se determinó de la correlación entre la tensión interfacial frente a la concentración de las muestras.

Preparación de cloroacetato de sodio

A una disolución acuosa de ácido monocloroacético al 80% en peso (0.18 moles), se adiciona lentamente otra disolución de hidróxido de sodio al 25% en peso (0.18 moles), sin exceder los 35 °C. La mezcla obtenida (relación molar 1:1 ($\text{CH}_2\text{ClCOOH}/\text{NaOH}$)), se agita durante 1h en un rango de pH entre 5.5 y 7.0.

Síntesis de alquilenilaminamida:

En un matraz de fondo redondo (250ml), se añaden 22.25 g (0.37 moles) de etilendiamina y se calienta a reflujo. Luego se adiciona ácido oléico (12 g, 0.039 moles). La mezcla de reacción se agita durante 90 min, posteriormente se rotoevapora ($T = 75^\circ\text{C}$) a vacío con mezcla 1:2 (v/v) cloroformo/metanol, el sólido formado de alquilenilaminamida ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{ON}_2$) se lava con éter (Figura 1).

La pureza del producto, se confirmó por CCF, utilizándose como disolvente butanol/agua/metanol y vapores de Yodo como agente visualizador; $R_f = 0.76$.

En el espectro IR, 3383 cm^{-1} (N-H) amina, 3008 cm^{-1} (C-H) cis-trans, 2921 $\text{cm}^{-1}/2854 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2/CH_3), 2375 cm^{-1} (CH_2), 1642 cm^{-1} (C=O) amida, 1561 cm^{-1} (N-H) amina y 1260 cm^{-1} (C-N) amida. RMN; δ_{H} (250 MHz, CDCl_3 , TMS); 0.92 (t, 3H, J 6.6 Hz, CH_3); 5.22 (m, 2H, J 14.2 Hz y 6.3 Hz -CH=CH-); 1.97 (t, 2H, J 7.26 Hz, CH_2 -CON); 4.83 (m, H, CONH); 4.54 (m, 2H, H_2CNH_2); 3.45 (t, 2H, J 6.53 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 2.87 (t, 2H, J 14. Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). δ_{C} (62 MHz, CDCl_3); 173.8 (C, CONH); 129.9 y 129.8 (C, C=C); 42.6 (C, H_2CNH_2) y 13.9 (C, CH_3).

Síntesis de sal de amonio acetoalquilenilaminamida:

Una disolución de cloroacetato de sodio previamente preparada (20 g, 0.17 mol) se agrega a la disolución de alquilenilaminamida ($C_{20}H_{40}ON_2$, 55.0 g, 0.17 mol) en metanol y se deja reaccionar ($T = 60^\circ C$) con agitación durante 2 h. La mezcla de reacción se enfría, se filtra a vacío y al filtrado resultante se le añaden 50 mL éter y cloroformo, 1:2 (v/v), se rotoevapora a vacío ($T = 80^\circ C$). El sólido obtenido se lava con éter/acetato de etilo 1:3 (v/v) y se seca en flujo de aire durante 24 h (Figura 1).

FTIR; 2958 cm^{-1} CH (ν_{C-H}); $2922\text{ cm}^{-1}/2853\text{ cm}^{-1}$ CH₂ ν_{as} (CH)/ ν_s (CH); 1407 cm^{-1} δ_s CH₃; 1638 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) amida; 1561 cm^{-1} (ν_{N-H}) amida; $1500\text{ cm}^{-1}/1425\text{ cm}^{-1}$ ν_{as} (COO⁻)/ ν_s (COO⁻). RMN; δ_H (250 MHz, CDCl₃, TMS), 0.92 (t, 3H, J 6.3 Hz, CH₃); 5.25 y 5.20 (m, 2H, J 14.0 Hz y 6.8 Hz HC=CH); 9.15 (m, 1H, -CONH); 3.84 (s, 2H, J 13.1 Hz, CH₂COO⁻) 3.77 (m, 2H, J 9.0 Hz, -CONHCH₂); 2.98 (m, 2H, J 6.5 Hz, -CH₂CH₂N⁺H₂). δ_C (62 MHz, CDCl₃); 173.8 (C, CONH); 129.8 y 129.9 (C, C=C); 44.2 (C, H₂CNH₂); 169.2 (C, H₂CCOO⁻) y 13.9 (C, CH₃).

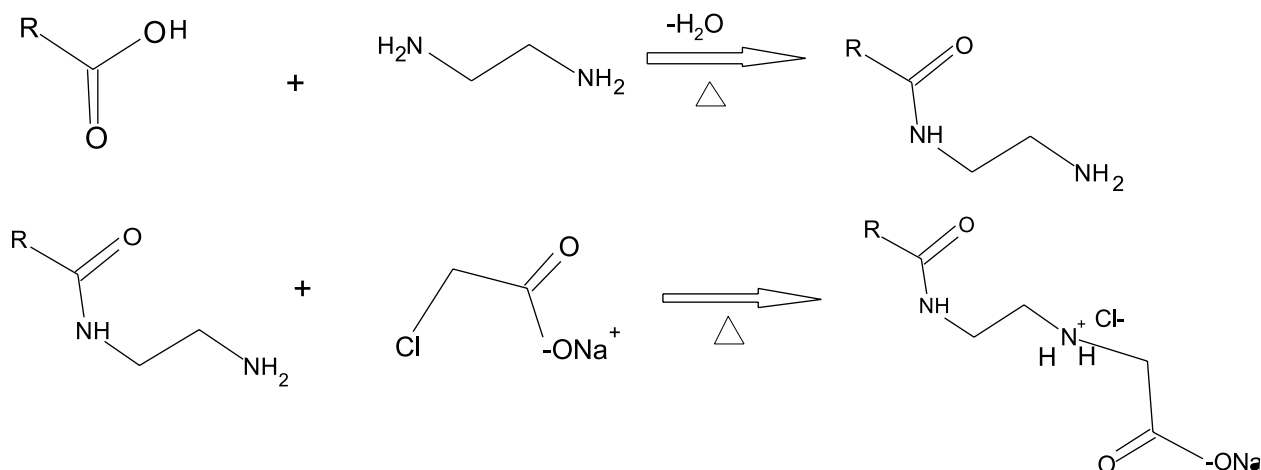


Fig. 1. Esquema general de síntesis, R ($C_{17}H_{34}$)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis

La obtención de la sal de amonio acetoalquilenilaminamida se realizó a través de una reacción de sustitución nucleofílica acílica, en la cual la utilización de metanol como disolvente facilita el incremento del porcentaje de conversión debido a que la polaridad del disolvente facilita el estado de transición de la carga en las reacciones de S_N2 . El orden de adición, la temperatura y el tiempo de reacción y la relación molar de los reactivos garantizaron la mono-sustitución de la etilendiamina. Sin embargo, con el producto obtenido pudieran coexistir diamidas, sales de aminas y estero amidas. Estas últimas se minimizan por el empleo de largos tiempos de reacción.¹⁸ Las diamidas están limitadas por la relación molar de los reaccionantes. El progreso de las reacciones para la obtención del surfactante se controló mediante cromatografía de capa fina, observándose para el producto obtenido un cromatograma con una mancha de mayor Rf que la del ácido oleico de partida Rf (0.32), lo que indica que la conversión del ácido al producto final tuvo

lugar sin la formación de productos colaterales. Se obtuvo un rendimiento de 9.93 g para un 89 % y temperatura de fusión entre $412-415^\circ C$. El resultado de la temperatura de fusión confirma lo reportado por Bilyk et al. (1992).¹⁹

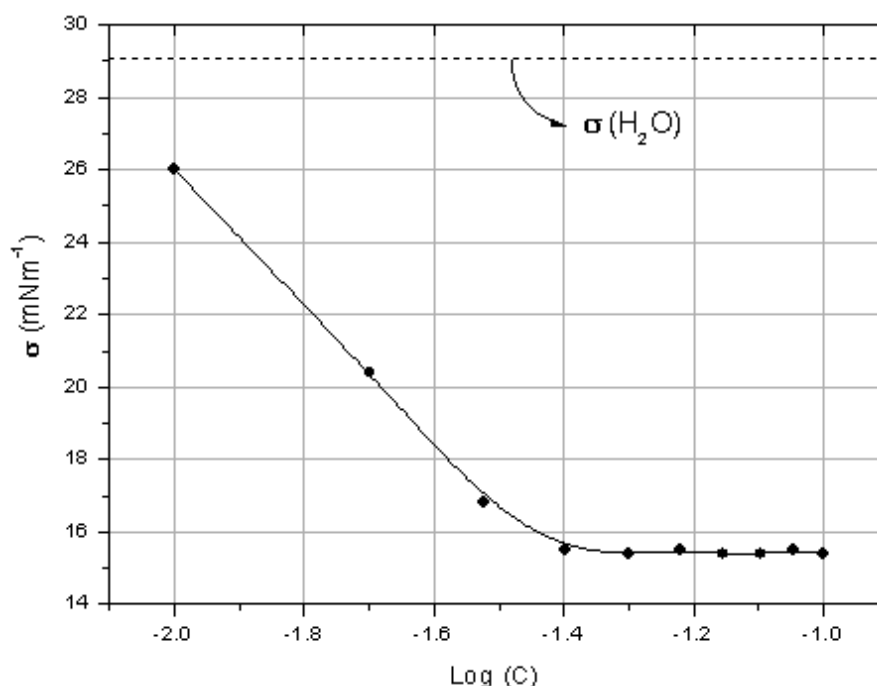
El estudio FTIR reveló la existencias de señales que corroboran la presencia de los grupos funcionales de interés, (CH_3 , C=C, O=C-N, N-H, H₂C-N, H₂C-COO⁻) así como la no presencia de las señales de aminas secundarias o terciarias, diamidas o sales de amina secundarias o terciarias. Por otra parte, el análisis de RMN-¹H y ¹³C corrobora la información obtenida mediante la espectrometría infrarroja; la presencia de señales de protones olefínicos que aparecen como multipletes en 5.20 y 5.25 ppm y con constantes de acoplamiento $J = 14.0$ y 6.8 Hz muestra que el método de síntesis no provoca isomerización, ni modificación conformacional trans-cis, además muestra la presencia de protones de amida y amina primaria; mediante RMN-¹³C, la existencia de una señal en 173.8 ppm perteneciente al carbonilo de amida, otra en 169.2 ppm perteneciente al

carbonilo de ácido, ambos carbonos cuaternarios y por una variación en la magnitud de los corrimientos químicos de los átomos de carbonos vecinales, se corroboró la presencia de los principales grupos funcionales. Se observó la intensificación del efecto α , que provoca un desblindaje de los carbonos enlazados directamente a los grupos amida y ácido y un incremento del blindaje en carbonos vecinos al disminuir el efecto β . Este blindaje, se basa en una interacción adicional γ -gauche de la amida con el carbono β . Deben destacarse las señales en 129.9 ppm y 129.8 ppm perteneciente a los carbonos olefínicos y la existencia de una señal en 13.9 ppm atribuida al CH₃ terminal.

El producto obtenido muestra la actividad superficial semejante a la referida para surfactantes de polisacáridos,²⁰ derivados anfífilos naturales o sintéticos²¹ y surfactantes poliméricos derivados de alginato.²² La Grafica 1, muestra la disminución de la tensión interfacial con diferentes concentraciones de surfactante. El valor más bajo de la tensión interfacial del surfactante fue 15.4 mNm^{-1} para una concentración micelar crítica de 0.04 molL^{-1} .

Tabla 1. Parámetros termodinámicos a 25 °C para el surfactante obtenido y otros surfactantes de similar estructura.

Tensoactivos	$10^6 \Gamma_{max}$ (molm ⁻²)	$10^{20} A_m$ (m ²)	Π_{cmc} (mNm ⁻¹)	ΔG_{mic}^0 (KJmol ⁻¹)	ΔG_{ads}^0 (KJmol ⁻¹)
C ₁₇ H ₃₄ CONHC ₂ H ₄ N ⁺ H ₂ CH ₂ COO ⁻	3.02	55	13.7	-8.024	-5.676
*C ₁₀ H ₂₁ CHN ⁺ (CH ₂) ₂ COO ⁻	3.10	53	-	-22.3	-
*C ₁₀ H ₂₁ CHN ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₂ COO ⁻	4.15	40	-	-17.6	-
*C ₁₆ H ₃₃ CHN ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₂ COO ⁻	4.13	40	-	-10.3	-



Gráfica 1. Isoterma de tensión interfacial a 27 °C del surfactante obtenido, $\sigma(H_2O)$ 29.1 mNm⁻¹; solvente (C₈-C₁₂); C(molL⁻¹).

Utilizando la CMC y la tensión interfacial se determina la concentración de tensoactivo adsorbido en la interface en exceso respecto de la que existe en el líquido (Γ_{max}), el área por molécula (A_m), la presión superficial (Π_{cmc}), la energía libre estándar de micelización (ΔG_{mic}^0) según la ecuación de adsorción de Gibbs,²³ y la energía libre de adsorción en la interface (ΔG_{ads}).

$$\Gamma_{max} = -\frac{1}{2.303nRT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \log C} \right)$$

$$A_m = (N_a * \Gamma_{max})^{-1}$$

$$\Pi_{cmc} = \sigma_o - \sigma_{cmc}$$

$$\Delta G_{mic}^0 = nRT * \ln(Q * C_{cmc})$$

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{mic}^0 - \Pi_{cmc}$$

Donde R es la constante de los gases, N_a es el número de Avogadro y Q parámetro estequiométrico para una sal, donde n = 1 y Q = 1.^{23, 24, 25} Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Obsérvese que la adsorción máxima del surfactante coincide con otros tipos de surfactantes reportados (*).^{25, 26} Los valores de las energía libre de micelización y energía libre de

adsorción nos indica que los procesos ocurren de manera espontánea, favoreciéndose la formación micelar por encima de la adsorción en la superficie, lo cual es lo requerido para los compuestos desviadores de fluido.

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales muestran que la síntesis de la sal de amino alquilenilamida (surfactante anfótero), a través de reacciones de alquilación del tipo sustitución nucleofílica acílica permite alcanzar un rendimiento 89% en condiciones experimentales y metodológicas sencillas. El surfactante obtenido presenta características estructurales y propiedades similares a los utilizados como agentes divergentes en los tratamientos de estimulación ácida en la industria petrolera mundial. Los datos espectroscópicos de IR, RMN-¹H y RMN-¹³C, permitieron caracterizar el surfactante, demostrando la efectividad de los métodos de síntesis y la formación de las entidades moleculares propuestas. Se determinaron los parámetros superficiales y se calcularon sus energías libre de micelización y de adsorción sobre la superficie, corroborando con ello sus propiedades tensoactivas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Salager J.L (2005) Recuperación Mejorada de Petróleo, FIRP S357C, Edit. Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES, Mérida 5101 VENEZUELA.
2. Shehata HA, Abd El-wahab AA, Hafis AA, Aiad I and Hegazy MA (2008) Syntheses and Characterization of Some Cationic Surfactants, *J Surfact Deterg* 11:139-144.
3. Qi L, Fang Y, Wang Z, Ma N, Jiang L, Wang Y (2008) Synthesis and Physicochemical Investigation of Long Alkylchain Betaine Zwitterionic Surfactant, *J Surfact Deterg* 11: 55-59.
4. Kolomeits BS, Palei GP, Devidov VO, Kobesheva NI, Kalinina TI, Arsirii OI, Smirnova EN, Zhukova VA (1992) Method of preparing foaming and/or dispersing agent for synthetic detergents. USSR Pat 1 712 354.
5. Gosselink EP, Miraclea GS, Willey D, Burns ME, Koti KLS, Mark R, Taylor LF (1995) Multiple-substituted bleach activators. US Pat 5 460 707.
6. Sanders LH (1984) Emulsifier system. US Pat 4 464 288.
7. Jia G, Bi C, Wang Q, Qiu J, Zhou W and Zhou Z (2006) Determination of Etofenprox in environmental samples by HPLC after anionic surfactant micelle-mediated extraction (coacervation extraction), *Anal Bioanal Chem* 384: 1423-1427.
8. Yamamura M, Inokoshi J (1991) Softening agents for imparting improved softness and resiliency to laundered cotton and synthetic fabrics. Japan Pat 04 333 668.
9. Lambert PM, Joseph GM, Marcel GA, Enrique PBE, Eugene WH, Pauline BG (1990) (Hydroxyethyl) imidazoline derivatives as antistatic agents in laundry detergents. Eur Pat 351 769.
10. Cawiezel K.E. and Devine C.S, Acidizing stimulation method using viscoelastic gelling agent, US Patent 2005/0137095, Jun 23th, 2005.
11. Qu Qi and Alleman D, Method of using viscoelastic vesicular fluids to enhance productivity of formations. US Patent 7,144,844, Dec 5th, 2006.
12. Subramanian S et al., Quaternary ammonium salts as thickening agents for aqueous systems. US Patent 2007/0167332, Jul 19th, 2007.
13. Colaco et al., Viscoelastic Surfactant Fluids Having Enhanced Shear Recovery, Rheology and Stability Performance. US Patent 7.279.446, Oct 9th, 2007.
14. Zhanfeng Xie & Yujun Feng (2009) Synthesis and Properties of Alkylbetaine Zwitterionic Gemini Surfactants, *J Surfact Deterg* 13: 51-57.
15. Hyun-Ah K, Gyu-Jong J, Moo-Yeal L and Ji-Won Y (2002) Effectiveness test of alginate-derived polymeric surfactants, *J Chem Technol Biotechnol* 77: 205-210.
16. DivyaBajpai, Tyagi VK (2008) Microwave Synthesis of Cationic Fatty Imidazolines and their Characterization, *J Surfact Deterg* 11:79-87.
17. Liyun Qi, Yun Fang, Zeyun Wang, Na Ma, Liangyu Jiang, Yiyu Wang (2008) Synthesis and Physicochemical Investigation of Long Alkylchain Betaine Zwitterionic Surfactant, *J Surfact Deterg* 11: 55-59.
18. Awang R, Kok Whye C, Basri M, Ismail R, Ghazali R and Ahmad S (2006) Alknoamides from 9,10-Dihydroxystearic Acid, *Journal of Oil Palm Research* 18: 231-238.
19. Bilyk A, Bistline R G, Piazza G J, Fearheller S H and Haas M J (1992) A novel technique for the preparation of secondary fatty amide. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 69: 488-491.
20. Talába P, Sroková I, Ebringerová A, Hodul P and Marcincin A (1997) Cellulose-based biodegradable polymeric surfactants. *J Carbohydrate Chemistry* 16 (4&5): 573-582.
21. Ebringerová A, Sroková I, Talába P, Kacurakova M and Hromadkova Z (1998) Amphiphilic beechwood glucuronoxylan derivatives. *J Appl Polym Sci* 67: 1523-1530.
22. Hyun-Ah K, Gyu-Jong J, Moo-Yeal L and Ji-Won Y (2002) Effectiveness test of alginate-derived polymeric surfactants. *J Chem Technol Biotechnol* 77: 205-210.
23. Blandamer MJ, Cullis PM, Soldi LG, Engberts JBFN, Kacperska A, Van Os NM, Subha MCS (1995) Thermodynamics of micellar system: comparison of mass action and phase equilibrium models for the calculation of standard Gibbs energies of micelle formation. *Adv Coll Int Sci* 58:171-209.
24. Seredyuk V, Alami E, Nyde M, Holmberg K (2001) Micellization and adsorption properties of novel zwitterionic surfactants, *Langmuir* 17:5160-5165.
25. Chevalier Y, Storet Y, Pourchet S, Perchec PL (1991) Tensioactive properties of zwitterionic carboxybetaine amphiphiles. *Langmuir* 7:848-853.
26. Liyun Q, Yun F, Zeyun W, Na M, Liangyu J, Yiyu W. (2008) Synthesis and Physicochemical Investigation of Long Alkylchain Betaine Zwitterionic Surfactant. *J Surfact Deterg* 11: 55-59.

Calorimetría de Adsorción: Estudio de la oxidación de alcoholes primarios mediante catalizadores metal/espuma cerámica

Liliana Giraldo^a, Juan Carlos Moreno-Piraján^{*b}

^a Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.

^b Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría, Universidad de Los Andes, Bogotá, Colombia.

Adsorption Calorimetry: A study of the oxidation of primary alcohols by catalytic metal / ceramic foam

Calorimetria de Adsorció: Estudi de l'oxidació d'alcohols primaris mitjançant catalitzadors metall / escuma ceràmica

Recibido: 9 de mayo de 2011; revisado: 10 de octubre de 2011; aceptado: 19 de octubre de 2011

RESUMEN

Los catalizadores basados en cobre soportados sobre espumas cerámicas sintetizadas a partir de alúmina, las cuales fueron modificadas adicionando óxidos de Rh y Pd para estudiar el proceso de oxidación parcial alcoholes C1-C3 lineales para la obtención de los respectivos aldehídos. Los sistemas metal-espuma muestran altas propiedades catalíticas, y características mecánicas y fluido-dinámicas mejores a las que presentan muestras convencionales con sistemas similares que emplean otros metales. La modificación con óxidos de Rh y Pd afectan y mejoran la actividad y selectividad de los catalizadores Cu/espuma cerámica, así como su estabilidad durante el funcionamiento prolongado. Los óxidos modificadores cambian el estado de electrónico y propiedades redox del cobre, la dispersión de metal, la difusión superficial y la agregación del cobre durante el servicio de uso a largo plazo. Las medidas de calorimetría se adsorción muestran el efecto de la adsorción de los agente modificadores en la el proceso de oxidación de los alcoholes tipo C1-C3 lineales.

Palabras clave: Catalizador, espumas cerámicas, Calorimetría de adsorción, oxidación, alcoholes.

SUMMARY

Copper-based catalysts supported on ceramic foams synthesized from alumina which is modified by adding oxides of Rh and Pd have been studied in the partial oxidation process C1-C3 lineal alcohols to obtain the corresponding aldehydes. Metal-foam systems exhibit high catalytic properties, and mechanical properties and fluid better than what is presented in conventional samples with similar systems used by other metals. The modification with Rh and Pd oxides affect and improve the activity and selectiv-

ity of the catalysts Cu/ceramic foam and its stability during prolonged operation. Modifying oxides change the state of electronic and redox properties of copper, the metal dispersion, surface diffusion and aggregation of copper in the service of long-term use. The measures are adsorption calorimetry show the effect of the adsorption of modifying agent in the process of oxidation of alcohols C1-C3 linear.

Key words: Catalyst, ceramic foams, adsorption calorimetry, oxidation, alcohol.

RESUM

Els catalitzadors basats en coure suportats sobre escumes ceràmiques sintetitzades a partir d'alúmina, les quals van ser modificades addicionant òxids de Rh i Pd per estudiar el procés d'oxidació parcial d'alcohols C1-C3 lineals per a l'obtenció dels respectius aldehids. Els sistemes metall-escuma mostren altes propietats catalítiques, i característiques mecàniques i fluido-dinàmiques millors que a les que presenten mostres convencionals amb sistemes similars que utilitzen altres metalls. La modificació amb òxids de Rh i Pd afecten i milloren l'activitat i selectivitat dels catalitzadors Cu/escuma ceràmica, així com la seva estabilitat durant el funcionament prolongat. Els òxids modificadors canvien l'estat de electrònic i les propietats redox del coure, la dispersió de metall, la difusió superficial i l'agregació del coure durant la funció d'ús a llarg termini. Les mesures de calorimetria d'adsorció mostren l'efecte de l'adsorció dels agents modificadors en la el procés d'oxidació dels alcoholes tipus C1-C3 lineals.

Paraules clau: Catalitzador, escumes ceràmiques, calorimetria d'adsorció, oxidació, alcoholes.

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

INTRODUCCION

Los catalizadores que utilizan espumas metálicas y espumas cerámicas exhiben una alta eficiencia en procesos de oxidación parcial y completa de los diferentes compuestos orgánicos [1-7]. Algunos autores han mostrado que los materiales cuya estructura es una espuma tienen una estructura celular uniforme con la anisotropía de propiedades mecánicas y fluido-dinámicas: un diámetro promedio de celda elemental 0.5-5.0 mm; porosidad 80-98%; densidad 0,1-0,5 g/cm³ [8]. Los últimos parámetros son importantes para la producción de catalizadores basados metales soportados sobre espumas (en especial, metales nobles) ya que permiten obtener sistemas que se ajusten a las necesidades de los procesos a estudiar y, en consecuencia, el costo de producción se reduce considerablemente [8]. Se ha demostrado que los catalizadores que utilizan espumas son muy prometedores para la oxidación parcial de alcoholes a aldehídos ya que este es uno de los procesos industriales más importantes [9-12]. Uno de los metales que más se ha utilizado es la plata soportada sobre espumas cerámicas, catalizador que mostró propiedades fisicoquímicas y catalíticas muy superiores a las que presenta la tradicional plata cristalina y la Ag soportada sobre piedra pómez bajo las mismas condiciones de operación [13-17], en el proceso de la oxidación del metanol al formaldehído, por ejemplo. Los estudios de espumas de plata tienen alta permeabilidad a los gases, resistencia mecánica, bajo peso específico; éstas no se sinterizan durante las reacciones que ocurren a altas temperaturas debido a su estructura celular en tres dimensiones [8]. De acuerdo a los resultados de la actividad en los ensayos del laboratorio y de la selectividad de las espumas catalíticas, éstas superan a los catalizadores de la industria de un 3-7%. Los catalizadores de Ag/cerámica tienen menos porcentaje de plata (y, en consecuencia, el precio es más bajo) en comparación con espuma de plata a granel, sin embargo, después de la operación prolongada parte se desactiva debido a la agregación de metal y la carbonización del soporte. Sin embargo, las características fisico-químicas de los catalizadores de espuma se pueden mejorar mediante métodos especiales [8]. El objetivo de la presente investigación es preparar una espuma cerámica de alúmina y sobre ella depositar cobre y utilizarla posteriormente como soporte para los óxidos de Rh y Pt como aditivos para su modificación y utilizarlos en para la oxidación parcial de alcoholes primarios y analizar la influencia de los aditivos del catalizador cobre-espuma cerámica. Adicionalmente nos proponemos utilizar la calorimetría de

adsorción como una herramienta de carácter termodinámico para comprobar el efecto de los óxidos adicionados.

METODOLOGIA

Preparación de la espuma cerámica mediante la técnica de sacrificio de la plantilla

Las espumas de alúmina son preparadas siguiendo un procedimiento muy similar a los reportados en la literatura [4,5,16,17], por impregnación de poliéster en la base de espumas de poliuretano (PU) producida en Colombia con 35 ppi (poros por pulgada). Las espumas se cortaron en cubos para que éstas den la forma final a la espuma. Las mezclas de alúmina fueron preparadas por dispersión comercial de alúmina CT3000SG® en polvo (Alcoa Industrial Productos químicos, Pittsburg, EE.UU.) con una pureza del 99.7% en agua. Los aditivos orgánicos se utilizan para estabilizar la mezcla, para favorecer el uniforme recubrimiento de la plantilla, para aumentar la adherencia de la mezcla de la plantilla o para evitar el bloqueo de los poros por la formación de "ventanas" [5,6]. Los aditivos utilizados son agentes de dispersión (polimetacrilato de amonio), enlazantes (polivinilacetatos), agentes humectantes, (octan-1-ol, docan-1-ol) y agentes antiespumantes (polieter siloxano). Un diagrama de bloques que describe la preparación proceso se presenta la Figura. 1. Espumas de poliuretano son impregnadas por inmersión en la mezcla. La mezcla es suficientemente líquida para que ésta fluya y drene al interior de la espuma por gravedad sin necesidad de someterla a una fuerza externa. La impregnación se repite varias veces unida a un secado en el aire a temperatura ambiente entre dos etapas sucesivas de impregnación. Con este tipo de procedimiento se logró una buena humectación de la espuma de poliuretano logrando aceptables las tasas de cobertura. Las espumas impregnadas luego se calcinaron en dos pasos. El primer paso consiste en una pirólisis de los aditivos orgánicos y la plantilla de la PU (sacrificio), y el segundo paso corresponde a la sinterización del cuerpo de alúmina en el 1600 °C durante 2 h. Las espumas cerámicas a base de alúmina así obtenidas presentan puntales hueco resultante de la pirólisis del soporte de sacrificio, PU, que puede disminuir sus propiedades mecánicas. Para fortalecer estas propiedades mecánicas, una impregnación posterior a la proceso ha sido desarrollado por CTTC (CTTC, Limoges, Francia) de acuerdo a lo sugerido en la literatura, y dicho procedimiento fue también seguido en nuestra investigación [8]. La mezcla usada para la primera serie de impregnaciones descrito anteriormente es diluida dos veces. Una post-



Figura 1. Esquema de síntesis de la espuma que se utiliza como soporte.

impregnación con la mezcla muy fluida permite aumentar el diámetro y puntales para llenar parcialmente los huecos. La post-impregnación se realiza sobre las espumas cerámicas que luego son pre-sinterizadas a una temperatura moderada (1200 °C). La sinterización a baja temperatura es necesaria para mantener una porosidad residual en espuma cerámica, con el fin de permitir a la mezcla entrar en las costillas y puntales para llenar huecos. Después de post-impregnación, las espumas son sinterizadas a 1600 °C durante 1 h para la consolidación.

Preparación y caracterización de las espumas catalíticas.

Las muestras de los catalizadores fueron preparadas soportando cobre (5 % p/p) sobre la espuma cerámica desde una solución acuosa que contenía nitratos del metal mediante reducción química con sulfato de hidrazina [18-23]. La modificación con los aditivos (0.5 % p/p) óxidos de Rh y Pt (Rh_2O_3 , PtO_2) fueron soportados desde su estado puro por impregnación a partir de soluciones de los respectivos nitratos del metal seguido de una descomposición térmica de los nitratos a óxidos a 375 °C durante 6 h. Los catalizadores fueron evaluados en la oxidación catalítica de metanol, etanol y propanol en condiciones muy similares a las que se suelen utilizar en la industria: $T = 570$ a 670 °C, concentración de alcohol al 75%, relación O_2 /Alcohol = 0.40, carga de alcohol de $100 \text{ g}/(\text{cm}^2 \text{ h})$, velocidad del flujo del aire $3,2 \text{ mL/s}$, composición de la mezcla aire-vapor de 32,0% alcohol, el 12,5% de O_2 , 51% de N_2 . Las medidas de error del catalizador fueron del 0,5-1,0 % abs. Para realizar una comparación, el catalizador de cobre-espuma cerámica fue ensayado bajo las mismas condiciones. Los productos gaseosos y los aldehídos correspondientes se analizaron mediante cromatografía y métodos volumétricos, respectivamente. La superficie específica de la espuma cerámica fue de $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$, y de la espuma de cobre a granel fue $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$. La diferencia en la superficie específica de las muestras no influye significa-

tivamente sus propiedades catalíticas, ya que el proceso se produce a través de un proceso de difusión hacia el exterior [18-23]. Espectros de reflectancia difusa UV-VIS se tomaron en un espectrómetro Varian Cary 300 (Aligent®) equipado con una esfera usando $BaSO_4$ como referencia.

Descripción del microcalorímetro de Adsorción y toma de medidas

El calor diferencial de adsorción de los alcoholes primarios (previamente vaporizados) se midió utilizando un microcalorímetro de adsorción de calor Tian-Calvet construido en nuestro laboratorio [24-28]. Antes de la adsorción de los alcoholes, los catalizadores se redujeron a 490 °C con H_2 (presión ordinaria, la tasa de flujo de $30 \text{ mL}/\text{min}$) durante 1h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la muestra del catalizador fue transferido al calorímetro, el sistema fue evacuado a 10^{-5} Pa , y se deja entrar H_2 al sistema a $6,6 \times 10^4 \text{ Pa}$. La celda calorimétrica se calentó a 480 °C durante un período de 2 h para reducir el catalizador. El gas en la celda fue evacuado y reemplazado por hidrógeno fresco dos veces durante la reducción. Tras la reducción, el catalizador fue desgasificado a 480 °C durante 2 h. Después de enfriar la celda a la temperatura ambiente, el bloque térmico del calorímetro se elevó posteriormente alrededor de la celda y el sistema se deja equilibrar durante la noche. Un diagrama esquemático del sistema microcalorimétrico se muestra en la figura 2. El microcalorímetro puede funcionar a temperaturas desde -196 hasta 650 °C. Este micro-calorímetro está conectado, mediante un diseño especial que poseen las celdas del calorímetro, a un sistema volumétrico equipado con un sistema de vacío (vacío dinámico de 10^{-5} Pa), un sistema de tratamiento de gas con depósito de moléculas sonda, y un volumen de dosificación calibrado empleando transductores de presión Pfeiffer ($\pm 1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$). La tasa de fugas del sistema volumétrico es $3.10 \text{ Pa}/\text{min}$ en un volumen del sistema de aproximadamente 70 cm^3 (es decir, $0.4\text{-}10^{-1} \text{ } \mu\text{mol}/\text{min}$).

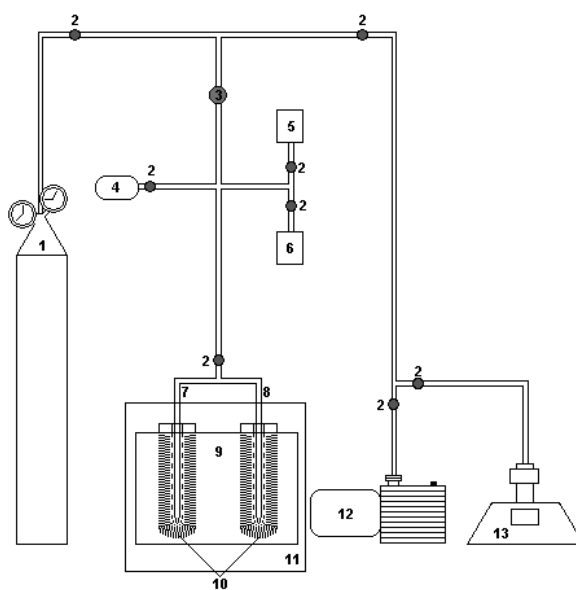


Figura 2. Esquema del microcalorímetro de adsorción empleado. 1. Suministro de gas inerte. 2. Válvulas de control de precisión. 3. Válvula micrométrica. 4. Volumen de calibración. 5 y 6. Transductores de presión. 7 y 8. Sistemas que acoplan las celdas calorimétricas. 9. Bloque calorimétrico. 10. Sensores en 3D. 11. Criostato. 12. Bomba de vacío mecánica. 13. Bomba de vacío turbo molecular.

Las celdas microcalorimétricas se construyen en acero inoxidable del tipo AISI 316 y miden unos 30 cm de largo y unos 5 mm de ancho. Dos recipientes idénticos del mismo material se elaboran y se conectan a los extremos de las celdas utilizando materiales que permitan cierres totalmente herméticos. Una longitud (10 cm), diámetro (5 mm), y una distancia de separación (12 cm) de estos recipientes fueron elegidas para que coincida con la profundidad, el diámetro y el espaciado de los pozos del transductor en el microcalorímetro (Fig. 2). La celda calorimétrica que contiene la muestra, así como los dos difusores, se colocan a lo largo de cada una de las celdas para reducir al mínimo las corrientes de convección del aire dentro del transductor. Un soporte de acero inoxidable en la parte superior de las celdas, esta equipado con juntas o-rings en Viton, que le proporciona un sello entre las soportes de las celdas y los transductores, y sirven para aislar a la celda del calorímetro. La parte superior de las celdas están equipadas con fuelles que les fijan en su posición dentro del calorímetro. Un sistema de válvulas de precisión permite la dosificación de las cantidades respectivas de los gases.

En un experimento típico, una masa del catalizador a ser medido (normalmente 0,5-2,0 g) se carga en la celda de cuarzo, seguido por los siguientes tratamientos que consisten en la calcinación con oxígeno y la reducción al estado metálico con hidrógeno a temperaturas elevadas (por ejemplo 450 °C). Después de la finalización el ciclo de tratamiento, la muestra se purga con helio (aprox. 4 horas) a una temperatura elevada para eliminar los gases adsorbidos, se enfría a temperatura ambiente en presencia de una corriente de helio, y posteriormente son evacuados a 1×10^{-4} Pa. La muestra se transfiere a la celda de acero inoxidable, que posteriormente es colocada dentro del

bloque isotérmico, del microcalorímetro. Las celdas son evacuadas a 10^{-4} Pa y se deja que alcance el equilibrio térmico con el calorímetro (alrededor de 6.5 h), y en ese momento una respuesta diferencial de calor estable (de la línea base) se logra. Las mediciones microcalorimétricas se inicia cuando las dosis del adsorbente (dosis. 10-30 μmol) son admitidos de forma secuencial a los catalizadores hasta que se saturan. La respuesta como el efecto térmico generado por cada dosis se registra como función del tiempo y, posteriormente es integrada para determinar la cantidad de calor generado (mJ). La cantidad de gas adsorbido ($\mu\text{mol g}^{-1}$) se determina volumétricamente a partir de dosis y las presiones iniciales y en el equilibrio, y adicionalmente de los volúmenes y temperaturas. El calor diferencial (kJ mol^{-1}), definido como la variación de entalpía de adsorción por mol de gas, se calcula para cada dosis dividiendo el calor generado por la cantidad de gas adsorbido.

RESULTADOS Y DISCUSION

La estructura macroporosa obtenida en la espuma cerámica (Figura 3) sintetizada en este trabajo fue producto fundamentalmente de la plantilla utilizada durante el proceso. En la microfotografía se pueden observar claramente las celdillas amplias que se obtuvieron y que se esperaban para poder ser utilizadas como soporte para los metales a ser empleados y conformar los catalizadores para la oxidación de los alcoholes. Las propiedades catalíticas de las espumas de cobre al igual que otras reportadas en la literatura [12,14,17] dependen fuertemente del diámetro de las celdas.

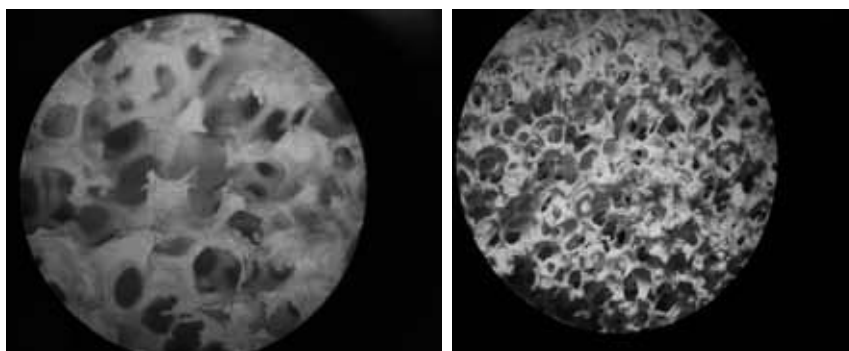


Figura 3. Microfotografías del soporte de los metales para obtener los catalizadores.

En experimentos adicionales (que no mostramos aquí) sintetizamos espumas cerámicas, utilizando PU con diferente tamaño de poro. Para poder comparar con algunos resultados de la literatura, estos ensayos lo llevamos a cabo oxidando Metanol. Los resultados muestran que sobre las celdillas grandes de las espumas catalíticas, en el fondo se generan los productos de oxidación llevándose a cabo en el volumen vacío de dichas celdillas de las espumas, lo que resulta la disminución de la selectividad, figura 4. Por otra parte, los grandes bloques de la espuma catalítica que contiene los metales (Cu, Rh, Pt) no tienen una capacidad calorífica suficiente para el mantener el carácter adiabático durante el proceso. Sin embargo, muestras soportadas sobre celdillas muy finas no poseen tan buenas propiedades catalíticas cuando se comparan con

los catalizadores a granel, efecto que fue ya discutido por algunos autores en la literatura científica [1-8]. Este efecto es causado por el aumento en el tamaño de los puentes de la estructura celular de la espuma cerámica que lleva a menor permeabilidad de gases. Así, la espuma catalítica soportada con los metales bajo estudio presenta un diámetro óptimo de funcionamiento en sus celdilla de 0,7 a 1,6 mm, diámetro que es similar al obtenido con espumas catalíticas con otros metales como la plata. [8]. La modificación química de los catalizadores con diferentes compuestos es uno de los métodos más eficaces para mejorar sus características. Las propiedades catalíticas de la espuma cerámica con cobre y las modificadas se presentan en la figura. 5a, 5b y 5c. Los experimentos demostraron que al adicionar los óxidos de Rh y Pt aumentó la activi-

dad y selectividad de los catalizadores de cobre para las respectivas oxidaciones parciales de metanol, etanol y propanol. Sin embargo la muestra modificada por el óxido de Pt mostró menos selectividad en comparación con los demás catalizadores preparados.

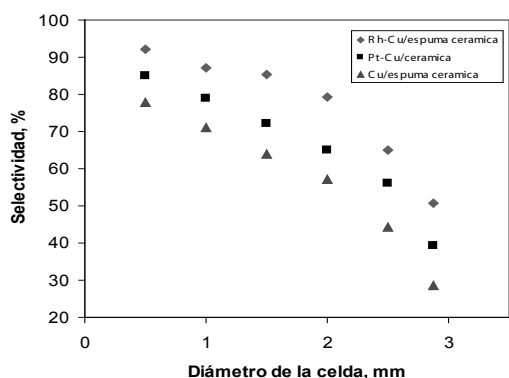


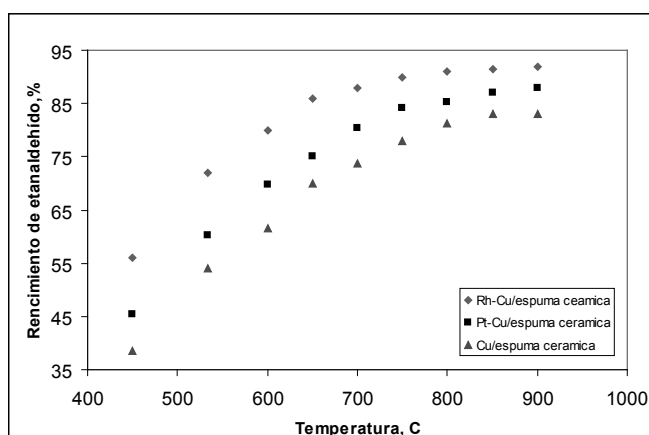
Figura 4. Selectividad del catalizador Cu/espuma cerámica, utilizando diferentes tamaños de celdillas.

Ensayos sobre el soporte, es decir la espuma no modificada, (sin cobre) reveló que ésta por sí misma no es una

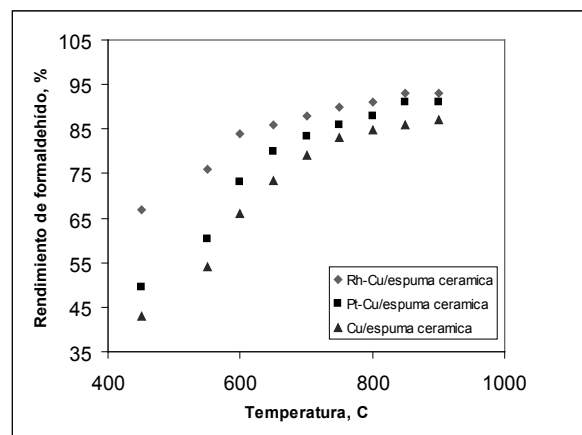
especie activa para el proceso de oxidación parcial de los alcoholes, por lo que las propiedades catalíticas intrínsecas de la espuma cerámica no pueden explicar los efectos observados cuando se obtienen los sistemas catalíticos.

Nuestra investigación parece mostrar que los cambios en la dispersión del metal sobre la superficie de la espuma cerámica modificada parece ser una de las razones de los efectos observados. Catalizadores soportados para la síntesis de los respectivos formaldehídos tienen baja área superficial (1,5-3,0 m²/g) y alto porcentaje de metal, por lo tanto, el tamaño medio de las partículas de metal es bastante más grande a 1500 nm. Altos contenidos de cobre en una parte importante de la superficie del soporte (30-45%) no está cubierta con la película del metal y grandes agregados, pero contiene alta dispersión Cu⁺ y partículas Cu^{nδ+} [29-31].

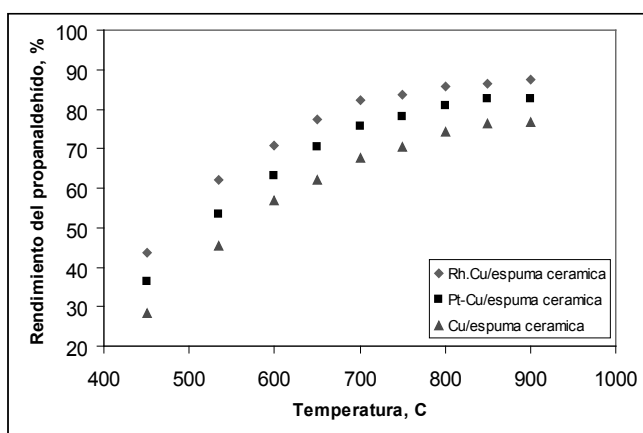
De hecho, microfotografías y medidas de adsorción de oxígeno muestran que parte de la dispersión de los estados de cobre en la superficie de la espuma cerámica es 2.0-2.5 veces mayor que en la muestra sin modificar. Esto se asocia con la fuerte interacción metal-soporte. La alta carga de iones Rh²⁺, Pt²⁺, generan una gran cantidad de sitios para la estabilización del cobre sobre la superficie de la espuma cerámica. También estos sitios retrasan la difusión superficial y la agregación del metal durante el proceso de oxidación de los respectivos alcoholes. Efec-



a.



b.



c.

Figura 5. Propiedades catalíticas de los catalizadores metal/espuma cerámica en la oxidación parcial de alcoholes lineales entre C1-C3. a. Oxidación parcial del metanol. b. Oxidación parcial del etanol. c. Oxidación parcial del propanol.

tos similares se han observado anteriormente, empleando como sistema catalítico Ag/piedra pómez [29,31]. Se realizaron ensayos en función del tiempo de los catalizadores sintetizados y soportados sobre la espuma cerámica y éstos mostraron que las muestras modificadas con los óxidos de Rh y Pt presentan una actividad notable que luego de 100 horas de uso, su comportamiento se estabiliza. El catalizador de Rh-Cu/espuma presenta el mejor comportamiento catalítico frente a la oxidación parcial del metanol (figura 6) el cual alcanzó un rendimiento del 85%. Es indudable que el rendimiento está relacionado con la dispersión del metal sobre el soporte cerámico; el lograr durante la síntesis una buena y adecuada dispersión del metal eso afectará el rendimiento del alcohol. Es de resaltar que el catalizador Cu/espuma cerámica respecto a los demás es el que menor rendimiento presentó (75%), debido probablemente a que a pesar que el soporte cerámico es estable, a la temperatura del ensayo se generó una agregación de las partículas de cobre y a la carbonización de la superficie del soporte descubierto taponaron las celdillas del soporte y ello hizo que disminuyera su efectividad (Figura 6). Experimentos adicionales se llevaron a cabo para etanol y propanol, y los resultados fueron similares. Sin embargo, las variaciones en la dispersión del metal en las muestras modificadas no son la única razón de las diferencias en sus propiedades catalíticas. En primer lugar, este proceso es conocido por ser poco sensible desde el punto de vista de la estructura misma [8,9,12]. A altas temperaturas (400-900 °C) la difusión de moléculas de gas son las que controlan la velocidad del proceso, mientras que el tamaño de las partículas del metal y el área superficial influye sólo en de la velocidad de reacción a los rangos de cinéticos de las temperaturas (<350 °C). En nuestro proceso de desaceleración de la difusión superficial de las partículas de cobre durante la reacción juega un papel más importante que la dispersión del metal. En segundo lugar, la adición del óxido de platino también aumenta la dispersión del metal, sin embargo, la selectividad de Cu-Pt/espuma cerámica es baja como se muestra en la muestra (Fig. 5).

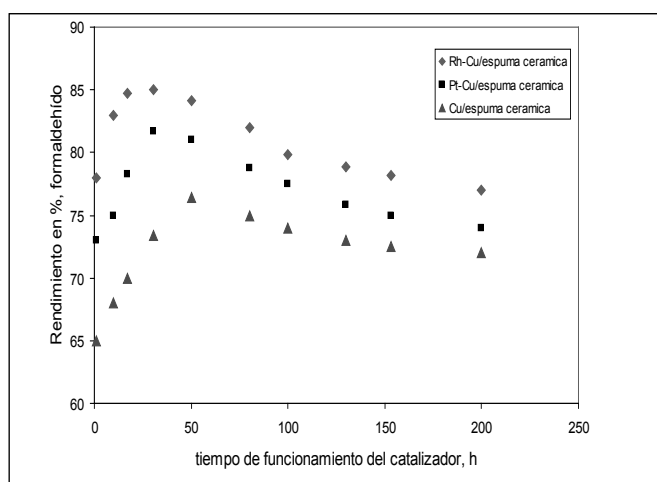


Figura 6. Propiedades catalíticas del sistema metal/espuma cerámica en ensayos a 850°C para la oxidación parcial de metanol.

Esto significa que los agentes modificadores ejercen un efecto directo sobre el estado de los sitios del cobre. Por el contrario, al adicionar óxido de rodio, se redujeron la

cantidad de iones y su carga efectiva. Nosotros basados en otros planteamientos de la literatura [8,14] planteamos iones univalentes de $Cu_n^{δ+}$ que pueden ser estados activos de cobre en la oxidación parcial de los alcoholes [29,30]. Los estados electrónicos de la superficie del cobre pueden influir de forma específica en el oxígeno adsorbido (superficie, sub-capas), el cual es responsable (de acuerdo con Refs. [31-34]) para diferentes direcciones de los procesos de oxidación del cobre. Es obvio que la adición de los óxidos de Rh y Pt estabilizan los estados iónicos del cobre soportado en la espuma cerámica. Esto se confirma mediante el método de espectroscopia UV-VIS con reflectancia difusa. El espectro de reflectancia difusa de Cu / espuma cerámica contiene cinco bandas de absorción pronunciadas. 250, 310, 425, 430 y 500 nm (Figura 7a).

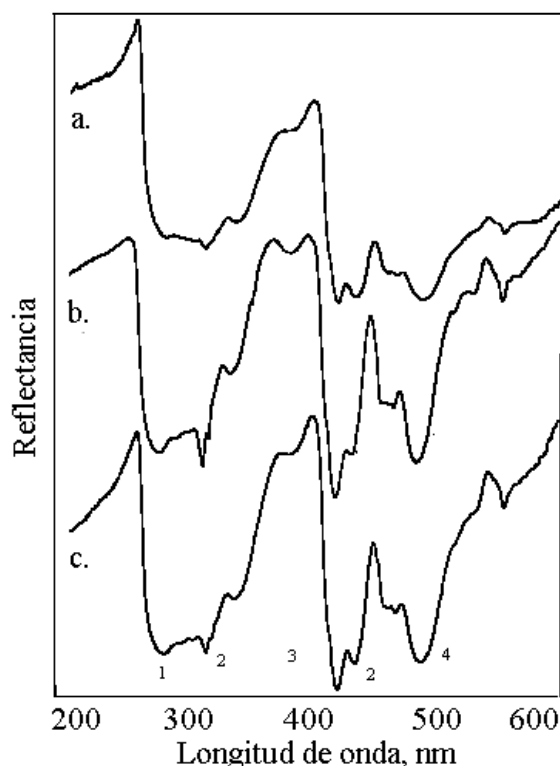
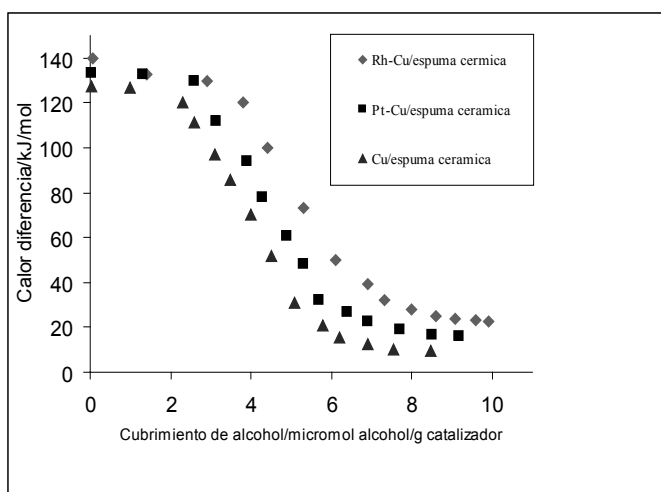


Figura 7. Espectro de reflectancia difusa UV-VIS de los catalizadores preparados metal/espuma cerámica usados en la oxidación parcial de alcoholes C1-C3.

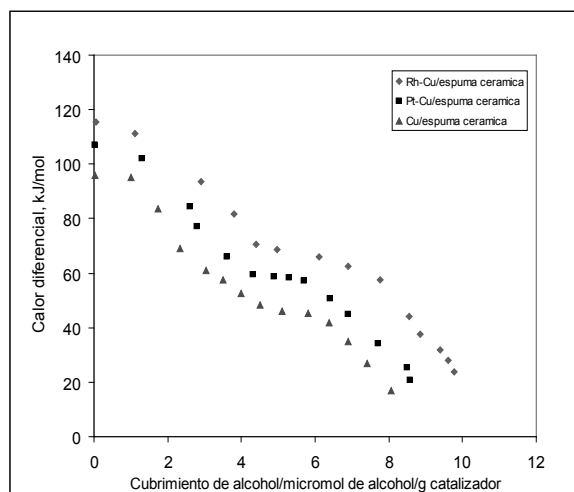
Si se realiza una comparación de cómo se interpretan éstos espectros en la literatura con metales soportados sobre espumas cerámicas como la Ag, [8,19,21] y los mismos datos referenciados [35-37], nosotros interpretamos las señales en 250, 310 y 425 nm a vibraciones que corresponden a la transferencia de carga bandas de los iones Cu^+ (señal (1) en la figura 7b) y pequeños grupos de carga $Cu_n^{δ+}$ ($n < 10$) (señal 2 en la Figura 7c). La señal fuerte a 415 nm (señal 3, en la figura 7c) se atribuye a un fotoefecto intrínseco en las películas del cobre en las partículas grandes. La banda de absorción a 500 nm (señal 4, en la figura 7c) corresponde a los plasmones de resonancia en partículas de Cu_m . En los espectros de las muestras Cu-Rh y Cu-Pt, las señales correspondientes a los iones de cobre y grupos $Cu_n^{δ+}$ son mucho más intensos. En el espectro de Cu-Pt las bandas son similares a las de la muestra sin modificaciones. Sin embargo, la señal a 500 nm es mucho más pronunciada. Es significa que el catalizador de

Cu-Pt esta mas disperso, pero sin estados con del cobre. Por lo tanto, los óxidos adicionados en la estabilización iónica estados de plata mejoran sus propiedades catalíticas en la oxidación parcial de los alcoholes estudiados, metanol, etanol y propanol. Se había sugerido en literatura para catalizadores similares utilizando piedra poméz como soporte, que el mecanismo de la acción de algunos óxidos era mediante una interacción electrónica donador-aceptor de átomos de plata soportados sobre y iones de ácidos de Lewis del soporte modificado [17,19]. Debemos subrayar el carácter indirecto de la modificación acción de los aditivos en el proceso (a través de la cambiar el estado de electrónico, propiedades redox del cobre). El efecto catalítico es observado sólo cuando los modificadores (Óxidos de Rh y Pt) se ubican sobre la superficie del soporte bajo la capa de metal (Cu). Si los aditivos son soportados sobre el cobre, la actividad y selectividad de catalizadores disminuyen debido al bloqueo mecánico de la superficie activa. La adsorción intrínseca y propiedades catalíticas de los modificadores no influyen sobre el proceso catalítico.

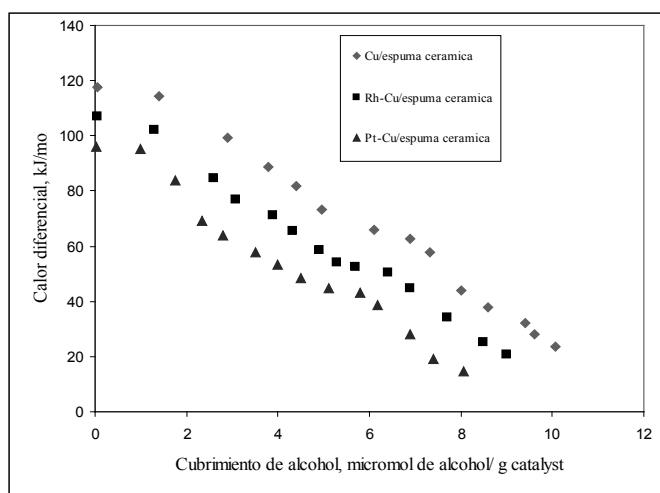
Las medidas de calorimetría de adsorción muestran resultados interesantes que se relacionan con el análisis anteriormente realizado. En figura 8 se muestran los calores diferenciales obtenidos al realizar consecutivos recubrimientos de cada uno de los alcoholes con los respectivos catalizadores sintetizados en este trabajo. La figura 8a ilustra los calores de cada una de los catalizadores en función del cubrimiento de metanol; se observa que los calores de adsorción se encuentran entre el rango de 140 a 15 kJ/mol. Los tres catalizadores (Cu, Rh-Cu y Pt-Cu) presentan comportamientos muy similares, donde al comienzo se genera una cantidad apreciable de energía pero luego de 3.0 μ moles cae de manera abrupta. Esto lo interpretamos nosotros como una saturación y desactivación del catalizador. Si comparamos estos resultados con las figuras 8b y 8c se observa que para el etanol y propanol, respectivamente, la forma de las gráficas cambian drásticamente. Los calores de adsorción en ambas varían y su rango es inferior al obtenido con el sistema catalizador-metanol. Esto está asociado con la difusión de los vapores



a.



b.



c.

Figura 8. Calores diferenciales de adsorción de los diferentes alcoholes estudiados sobre el sistema metal/espuma cerámica. a. Cubrimiento con metanol. b. Cubrimiento con etanol. c. Cubrimiento con propanol.

de alcohol al interior de la estructura del catalizador metal-espuma cerámica; las moléculas de etanol y propanol poseen un diámetro más grande que el del metanol razón por la cual rápidamente la reacción ocurre y la oxidación parcial de estos alcoholes se presenta y adicionalmente también producen sub-productos que taponan la estructura celular de la espuma, por lo que los calores de adsorción caen rápidamente. Además de la difusión otro aspecto importante para éste comportamiento es la cinética misma de la oxidación parcial. Este es un aspecto que la calorimetría de adsorción permite observar de manera clara. En el caso del etanol se presenta un semi-estado estacionario a un cubrimiento de 3 μ moles, para luego caer su valor de calor diferencial. Vale resaltar que los calores de adsorción son mayores en todos los casos cuando se ha realizado la adición de los respectivos óxidos de Rh y Pt.

CONCLUSIONES

Los catalizadores a base de cobre soportados sobre espuma cerámica sintetizada a partir de alúmina presentan un uso que de acuerdo a nuestros resultados parecen ser muy prometedores en la oxidación parcial a aldehídos de los alcoholes aquí ensayados a sus respectivos aldehídos. La modificación con los óxidos de Rh y Pt aumentan la actividad y la selectividad del catalizador formado por cobre/espuma cerámica, así como su estabilidad durante el funcionamiento prolongado. El efecto de los agentes modificadores en el catalizador de cobre es muy versátil e incluye las variaciones en el estado de electrónica y propiedades redox del cobre, el cambio de la dispersión del metal, difusión sobre la superficie y la agregación del cobre durante un uso prolongado.

El trabajo demuestra que la calorimetría de adsorción es una técnica que permite realizar un seguimiento detallado a los procesos de oxidación parcial de alcoholes tipo C1-C3 lineales y asociando los calores diferenciales a la velocidad de difusión de los alcoholes al interior del sistema celular del soporte y al tamaño mismo de las moléculas de los vapores de alcohol.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio marco establecido entre las Universidades Nacional de Colombia y Universidad de los Andes (Colombia), bajo el cual se llevo a cabo ésta investigación. Adicionalmente los autores agradecen especialmente al "Proyecto Semilla" de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, por su financiación parcial de ésta investigación.

BIBLIOGRAFIA

1. P.S. Liu; K.M. Liang, Review Functional materials of porous metals made by P/M, electroplating and some other techniques, *J. Mater. Sci.* 36, 5059-5064 (2001).
2. J. Banhart, Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams *Prog. Mater. Sci.* ,46, 559-565 (2001).
3. C.S.Y. Jee; N. Ozguven; Z.X. Guo; J.R.G. Evans, Preparation of high porosity metal foams, *Metall. Mater. Trans. B*, 31, 1345-1352 (2000).
4. A.N. Pestryakov; A.A. Fyodorov; M.S. Gaisinovich; V.P. Shurov; I.V. Fyodorova; T.A. Gubaydulina, Foam metal catalysts with intermediate support for deep oxidation of hydrocarbons, *React. Kinet. Catal. Lett.* 54, 167-173 (1995).
5. A.N. Pestryakov; E.N. Yurchenko; A.E. Feofilov, Catalysts Based on Foam Metals for Processes of Partial and Deep Oxidation, *Catal. Today*, 29, 67-73 (1996).
6. A.N. Pestryakov; A.A. Fyodorov; V.A. Shurov; M.S. Gaisinovich; I.V. Fyodorova, Foam metal catalysts with intermediate support for deep oxidation of hydrocarbons, *React. Kinet. Catal. Lett.* 53, 347-356 (1994).
7. O.Y. Podyacheva; A.A. Ketov; Z.R. Ismagilov; V.A. Ushakov; A.Bos; H.J. Veringa, Metal foam supported perovskite catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 60, 243-255 (1997).
8. A.N. Pestryakov; N.E. Bogdanchikova; A.Knop-Gericke, Alcohol selective oxidation over modified foam-silver catalysts, *Catalysis Today* 91, 49-52 (2004).
9. G. Reuss; W. Disteldorf; A.O. Gamer; A. Hilt, Formaldehyde, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A11, 6th ed., VCH, Weinheim, 2001, p. 619.
10. B.A.J. Fischer, Formaldehyde, in: *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 11, 4th ed., Wiley, New York, 1992, p. 929.
11. S. Ruf ; A. May; G. Emig, Anhydrous formaldehyde by sodium catalysis, *Appl. Catal. A* ,213, 203-211 (2001).
12. M. Qian; M.A. Liauw; G. Emig, Formaldehyde synthesis from methanol over silver catalysts, *Appl. Catal. A*, 238, 211-221 (2003).
13. A.N. Pestryakov; V.V. Lunin; N.E. Bogdanchikova; V.P. Petranovskii; A. Knop-Gericke, Supported foam-silver catalysts for alcohol partial oxidation, *Catal. Commun.* 4, 327-338 (2003).
14. A.N. Pestryakov; V.V. Lunin; A.N. Devochkin; L.A. Petrov; N.E. Bogdanchikova; V.P. Petranovskii, Anhydrous formaldehyde by sodium catalysis, *Appl. Catal. A*, 227, 127-138 (2002).
15. A.N. Pestryakov; A.N. Devochkin, Catalysts Based on Foam Metals for Processes of Partial and Deep Oxidation, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 52, 429-439 (1994).
16. A.N. Devochkin; A.N. Pestryakov; L.N. Kurina, Variations in electronic state of silver catalysts for methanol oxidation, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 47, 13-22 (1992).
17. A.N. Pestryakov; A.A. Fyodorov; A.N. Devochkin, Active electronic states of silver catalysts for methanol selective oxidation, *J. Adv. Mater.*, 5, 471-485 (1994).
18. P. Colombo; E. Bernardo; L. Bissetto, "Novel Microcellular Ceramics from a Silicone Resin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [1] 152-4 (2004).
19. O. Lyckfeldt; J. M. F. Ferreira, "Processing of Porous Ceramics by Starch Consolidation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 [2] 131-40 (1998).
20. T. J. Fitzgerald; V. J. Michaud; A. Mortensen, "Processing of Microcellular
21. Sic Foams. 2. Ceramic Foam Production," *J. Mater. Sci.*, 30 [4] 1037-45 (1995).
22. R. A. Lopes; A.M. Segadaes, "Microstructure, Permeability and Mechanical
23. Behaviour of Ceramic Foams," *Mater. Sci. Eng. A—Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, 209 [1-2] 149-55 (1996).
24. B. P. Kumar; H. H. Kumar; D. K. Kharat, "Study on Pore-Forming Agents in Processing of Porous Piezo-

-
- ceramics," *J. Mater. Sci. Mater. Electronics*, 16 [10] 681–6 (2005).
25. Y. Hotta; P. C. A. Alberius; L. Bergstrom, "Coated Polystyrene Particles as Templates for Ordered Macroporous Silica Structures with Controlled Wall Thickness," *J. Mater. Chem.*, 13 [3] 496–501 (2003).
 26. J.C. Moreno-Piraján; L. Giraldo; K. Sapag; G. Zgrablich; V.S. Garcia-Cuello Adsorption Microcalorimeter Design and electric calibration, *J Therm Anal Calorim* 97(2):711–715 (2009).
 27. J.C. Moreno-Piraján; L. Giraldo; K. Sapag; G. Zgrablich; V.S. Garcia-Cuello M , Variation of the noise levels in the baseline of an adsorption microcalorimeter, *J Therm Anal Calorim* 97(2):705–709 (2009).
 28. J.C. Moreno-Piraján; L. Giraldo; K. Sapag; G. Zgrablich; V.S. Garcia-Cuello, A new microcalorimeter of adsorption for the determination of differential enthalpies, *Microporous Mesoporous Mater.*120:1387–1811(2009).
 29. J.C. Moreno-Piraján; L. Giraldo; K. Sapag; G. Zgrablich; V.S. Garcia-Cuello, *International Review of Chemical Engineering* 1(3):250–262 (2009).
 30. J.C. Moreno-Piraján; L. Giraldo; V.S. Garcia-Cuello., Characterization of Mordenite-Supported Pd, Pt, and Ir, Determined by CO Adsorption Microcalorimetry
 31. and the Dehydrogenation Reaction of C3 Alkanes, *Top Catal.*, 54:146–152 (2011).
 32. A.N. Pestryakov; A.A. Davydov, Active electronic states of silver catalysts for methanol selective oxidation *Appl. Catal. A* ,120, 7-15 (1994).
 33. A.N. Pestryakov, Modification of silver catalysts for oxidation of methanol to formaldehyde,,*Catal. Today* 28, 239-246 (1996).
 34. A.N. Pestryakov; A.A. Davydov, Supported foam-silver catalysts for alcohol partial oxidation, *Kinet. Catal.* 37, 923-935 (1996).
 35. A.N. Pestryakov; A.A. Davydov, Study of supported silver states by the method of electron spectroscopy of diffuse reflectance, *J. Electron Spectr.* 74, 195-205(1995).
 36. V.I. Bukhtiyarov; M. Hävecker; V.V. Kaichev; A. Knop-Gericke; R.M. Mayer, R. Schlögl, Alcohol selective oxidation over modified foam-silver catalysts, *Nucl. Instrum. Meth. A* 470, 302-305 (2001).
 37. V.I. Bukhtiyarov; M. Hävecker; V.V. Kaichev; A. Knop-Gericke; R.W. Mayer, R. Schlögl, Atomic oxygen species on silver: Photoelectron spectroscopy and x-ray absorption studies, *Catal. Lett.*, 74, 121-125 (2001).
 38. N.E. Bogdanchikova; M.N. Dulin; A.A. Davydov; V.F. Anufrienko, Selective oxidation of alcohols over foam-metal catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 41,73-81 (1990).
 39. N.E. Bogdanchikova; A.I. Boronin; V.I. Buhtiyarov, Supported foam-silver catalysts for alcohol partial oxidation, *Kinet. Catal.* 31,145-157 (1990).
 40. Ye.Yu. Batyan; G.A. Branitskii; N.E. Bogdanchikova; M.N. Dulin, Supported foam-silver catalysts for alcohol partial oxidation, *Russ. J. Phys. Chem.* 68, 448-459 (1994).

Modificación superficial de (MWCNT) con H_2SO_4/HNO_3 mediante ultrasonido

Christian Javier Cabello Alvarado¹, Aidé Sáenz Galindo^{1*}, Lluvia López López¹, Carlos Ávila Orta²

¹Universidad Autónoma de Coahuila. Facultad de Ciencias Químicas.

Depto. de Química Orgánica. Blvd. V. Carranza s/n, Col. República Oriente, Saltillo,

Coahuila México, C.P.25280. ²Centro de Investigación en Química Aplicada,

Depto. de Materiales Avanzados, Blvd. Enrique Reyna Herosillo No.140, Saltillo, Coahuila México. C.P.25250

Surface modification of (MWCNT) with ultrasound H_2SO_4/HNO_3

Modificació superficial de (MWCNT) amb H_2SO_4/HNO_3 mitjançant ultrasons

Recibido: 13 de mayo de 2011; revisado: 11 de octubre de 2011; aceptado: 19 de octubre de 2011

RESUMEN

La modificación de nanotubos de carbono (CN's) ha tomado gran importancia debido a que al modificar los CN's se abre un gran abanico de aplicaciones, en este estudio se realiza la modificación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's) mediante ultrasonido utilizando una mezcla ácida de H_2SO_4 y HNO_3 , caracterizándolos mediante FT-IR(ATR) y microscopía electrónica de barrido (SEM), los resultados nos dan a conocer las modificaciones superficiales que sufrieron los MWCNT's, al emplear condiciones suaves, temperaturas de 60°C, mediante radiación ultrasónica, además de favorecer notablemente la dispersión de los mismos.

Palabras clave: Dispersión, modificación superficial, MWCNT's, ultrasonido

SUMMARY

The modification of carbon nanotubes (CN's) has become very important because the CN's change opens a wide range of applications, in this study performs the modification of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT's) by ultrasound using an acid mixture of H_2SO_4 and HNO_3 , characterizing by FT-IR (ATR) and scanning electron microscopy (SEM), the results enable us to know the surface modifica-

tions suffered by the MWCNT's, by employing mild conditions temperatures of 60°C by ultrasonic radiation and would enhance significantly the dispersion of the same.

Keywords: Dispersion, MWNTC's, Surface modification, ultrasound

RESUM

La modificació de nanotubs de carboni (CN's) ha esdevingut de gran importància pel fet que en modificar els CN's s'obre un gran ventall d'aplicacions, en aquest estudi es realitza la modificació de nanotubs de carboni de paret múltiple (MWCNT's) mitjançant ultrasons utilitzant una barreja àcida de H_2SO_4 i HNO_3 , i caracteritzant-los mitjançant FT-IR (ATR) i microscòpia electrònica d'escombrat (SEM), els resultats ens permeten conèixer les modificacions superficiales que pateixen els MWCNT's, quan s'utilitzen condicions suaus, temperatures de 60 ° C, mitjançant radiació ultrasònica, a més d'afavorir notablement la seva dispersió.

Paraules clau: Dispersió, modificació superficial, MWCNT 's, ultrasò

Autor para la correspondència: aidesaenz@uadec.edu.mx; Tel. [52] (844) 41692131; Tel. [52] (844) 43898302

INTRODUCCION

La nanotecnología nos permite elaborar o fabricar materiales, dispositivos o sistemas, mediante el control de su materia a escala nanométrica, de esta forma, sus propiedades físicas y químicas pueden ser moduladas sistemáticamente por la variación del tamaño de partícula, facilitando el diseño de nuevos materiales con un menor consumo de recursos naturales. El estudio de esta nueva tecnología permitirá atenuar los impactos ambientales que genera la industria. Estos parámetros de sostenibilidad facilitarán que los materiales de construcción del futuro tengan un perfil medioambiental [1].

Los nanotubos de carbono (CNT's) han atraído gran atención debido a sus características únicas y versátiles, existen nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's) y de pared sencilla (SWCNT's). Fueron descubiertos por Iijima en 1991 y 1993, respectivamente [2].

Los CNT's en general, poseen pobre solubilidad en disolventes polares y no polares, lo que ocasiona para aplicaciones prácticas una limitación debido a las fuertes interacciones entre los CNT's, ya que no es fácil obtener una buena y estable dispersión [3-5].

En la actualidad existen diversos reportes donde se han estudiado diversas modificaciones superficiales de CNT's empleando distintos ácidos como oxidantes: mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico utilizando ultrasonido y trabajando a elevadas temperaturas para pruebas de dispersión [6-9] además se cuenta con reportes donde se han utilizado diferentes tipos de oxidantes como, el ácido esteárico, [10] otras mezclas ácidas como del H_2SO_4 y $KMnO_4$ asistido por ultrasonido [11,12] también se ha utilizado una mezcla de $KMnO_4$ -ácido acético [13] y modificaciones de MWNTC's utilizando algunos peróxidos [14]. Particularmente para la mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 se han reportado modificaciones de MWCNT's empleando técnicas que recurren al uso de elevadas temperaturas hasta llegar al reflujo de la mezcla de H_2SO_4/HNO_3 (3:1 en volumen) asistido mediante ultrasonido presentando importantes aplicaciones en la elaboración de compositos [15]. Los MWCNT's modificados con mezcla ácida de H_2SO_4/HNO_3 forman enlaces covalentes y esto abre un amplio mundo de aplicaciones para los MWCNT's ya que pueden disolverse y dispersarse con mayor facilidad [16-19] mejorando así su procesabilidad.

La modificación de los MWCNT's, agranda el número de aplicaciones principalmente en el área médica y de los materiales, ya que aunado a sus propiedades derivadas de su estructura "original" se suman las producidas por la modificación superficial [20].

La principal característica que se favorece con la modificación superficial es la solubilidad. La solubilidad de los MWCNT's, permite la interacción molecular de éstos con diversas moléculas o nanoestructura. Esta situación permite que de manera covalente, o no covalente la pared del MWCNT's interaccione con moléculas o partículas metálicas, semiconductoras, poliméricas, entre otras [21].

Recientemente, se ha propuesto el empleo de métodos menos severos para la incorporación de grupos funcionales en la superficie de MWCNT's, donde uno de los métodos más prometedores es la sonoquímica [22], el uso del ultrasonido. Actualmente se ha reportado la modificación de MWCNT's mediante ultrasonido para aplicaciones específicas: pilas de combustible, soportes de catalizadores debido a que admiten una densidad de potencia elevada, al ser comparada con los electrodos comunes [23], entre otras.

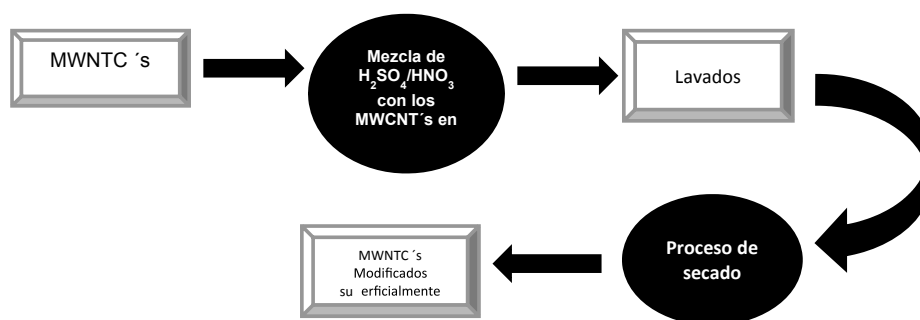
Para mejorar una buena dispersión de las partículas nanométricas se recurre al uso del ultrasonido. Se encontró que los MWCNT's tratados mediante ultrasonido dan lugar a una dispersión uniforme [24].

El uso de la radiación ultrasónica en la manipulación de los MWCNT's ha representado una gran herramienta para diferentes aplicaciones tal es el caso en polimerización In Situ, ya que ayuda a activar los enlaces para promover una modificación más rápida [25].

En este artículo se presenta un método que involucra condiciones suaves, "temperaturas bajas" empleando ultrasonido para la modificación superficial de MWCNT's. El estudio tiene como objetivo la modificación superficial de los MWCNT's empleando grupos COOH, evidenciando los resultados mediante espectroscopia de infrarrojo FT-IR (ATR) y microscopia electrónica de barrido, observando diferencias considerables en los MWCNT's solos y MWCNT's modificados que permiten sustentar la modificación superficial de los mismos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los MWNTC's grado industrial fueron obtenidos por la técnica de deposición química de vapor. Para llevar a cabo esta modificación, se emplearon matraces bola de fondo redondo, donde se realizaron las mezclas de los MWCNT's con los ácidos H_2SO_4/HNO_3 (3:1). El matraz se introdujo en un baño de ultrasonido (Branson 5510), trabajando a una temperatura de $60^\circ C$ por 8 horas. Transcurrido este tiempo las mezclas de ácidos con MWCNT's se filtraron a vacío (Watman No.1) y se realizaron lavados con agua destilada hasta obtener un pH cercano a 7, pos-



Esquema 1.-Esquema de la ruta para la modificación superficial de MWCNT's asistido por ultrasonido.

teriormente los MWCNT's modificados fueron secados en la estufa de vacío a una temperatura de 40°C por 48 horas. En el esquema 1 se presentan los pasos seguidos para la modificación superficial de los MWCNT's utilizando energía ultrasónica

Las muestras se caracterizaron por FT-IR (ATR) para lo cual se recurrió a un espectrofotómetro Perkin-Elmer GX00, con aditamento de punta de diamante utilizando Reflectancia Total Atenuada (ATR) y espectroscopia electrónica de barrido (SEM) de alta resolución Titan, marca FEI, rango de 80 a 300kv.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran los resultados de FT-IR (ATR) de los MWCNT's sin modificar donde no se aprecia ninguna señal característica y por otra parte en la figura 2 se muestran los MWCNT's modificados con la mezcla ácida, se puede observar la presencia de las bandas correspondientes a los estiramientos C=O, O-H, características de los ácidos carboxílicos, en 1750 y 3000 cm^{-1} respectivamente. En la tabla 1 se muestran los estiramientos y asignaciones correspondientes que presentaron los MWCNT's modificados con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. En la literatura se ha reportado la funcionalización de SWCNT's donde hacen énfasis en las señales correspondientes a grupos OH presentes en el COOH en 3100 cm^{-1} , consideran una evidencia lógica y fiable la presencia de este enlace al oxidar los MWCNT's, en este tipo de ensayos emplean mezclas de peróxidos orgánicos. [26]

Tabla 1. Bandas de desplazamiento y estiramiento presente en el FT-IR (ATR) de los MWCNT's-modificados con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$.

Estiramientos	Número de onda (cm^{-1})
O-H	3600
C=O	1750
C=C	1470-1500

Resultados similares se han reportado por Yubing Wang y colaboradores en el 2005, asistiendo el proceso de oxidación con microondas para la modificación de SWCNT's [27]. Así mismo T. Ramanatha y colaboradores reportaron la caracterización espectroscópica mediante FT-IR de SWNTC's al ser sometido a tratamiento ácido con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ empleando temperaturas de reflujo, observando bandas características en 1750 cm^{-1} enlace C=O y en 3450 cm^{-1} enlace O-H [28].

Otra caracterización importante para evidenciar la oxidación de los MWCNT's es mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). En la figura 3 se muestran las microfografías por SEM de MWNTC's sin modificar las cuales presentan una superficie limpia y sin ningún recubrimiento, por otra parte en la figura 4 se muestran las microscopia por SEM de MWCNT's modificados, evidenciando el recubrimiento de los grupos ácidos COOH. Además los MWCNT's sin modificación presentan aglomeración

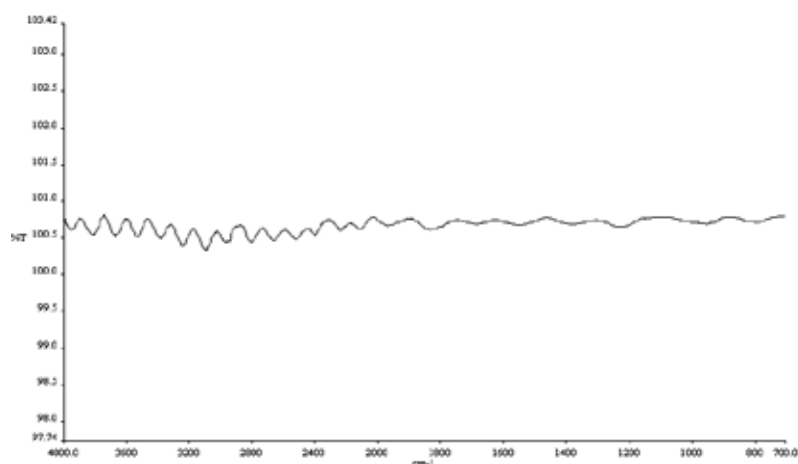


Figura 1. Espectro de FT-IR (ATR) de MWCNT's sin modificar.

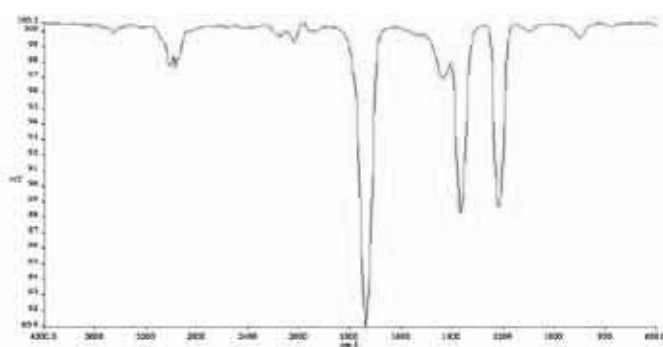


Figura 2. Espectro de FT-IR (ATR) de MWCNT's modificados con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$.

y poca dispersión, este comportamiento es típico de los MWCNT's cuando no han recibido ningún tipo de tratamiento previo que facilite la dispersión [29]. En contraste los MWNTC's modificados presentan poca aglomeración y buena dispersión, este tipo de recubrimiento se ha reportado mediante radiación de microondas [30]. Otra técnica novedosa que se ha reportado para la modificación de los MWCNT's mediante tratamiento ácido a altas

temperaturas es la ozonólisis, presentando como inconveniente la disminución del largo de los MWCNT's [31]. Una de las propiedades importantes que presentan los MWCNT's sin modificar es la pobre dispersión, en la actualidad se han reportado la evaluación de este tipo de nanopartículas en diferentes solventes como: aceite mineral, agua, etc. [32-34], demostrando que para obtener una buena dispersión se tiene que recurrir a la modificación

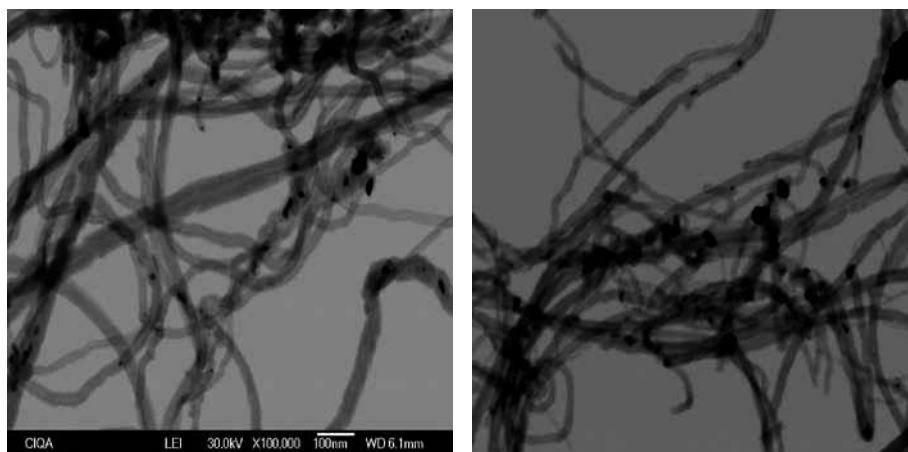


Figura 3. Micrografía por SEM de los MWNTC's tomadas a 100 nm.

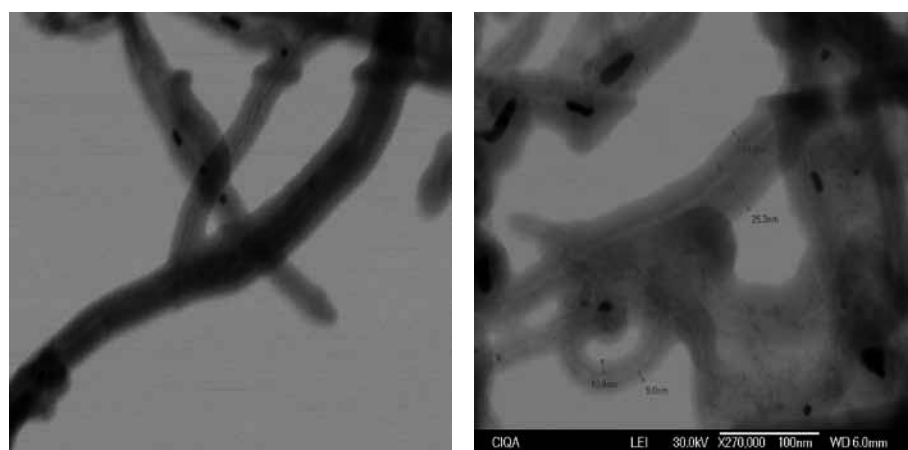


Figura 4. Micrografía por SEM de los MWNTC's- H_2SO_4/HNO_3 , asistido por ultrasonido, tomadas a 100 nm.

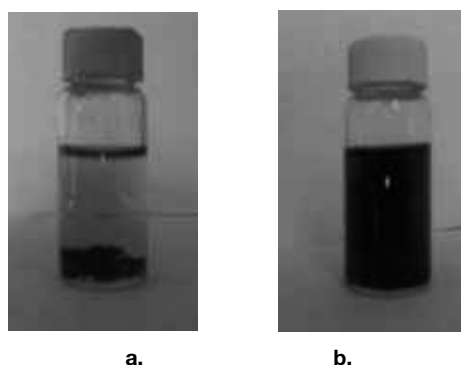


Figura 5. Comportamiento de los MWNTC's frente a solvente polar "agua"
a) MWNTC's sin modificación y b) MWNTC's- H_2SO_4/HNO_3

superficial, funcionalización o bien a metodologías físicas como lo es el uso del ultrasonido.

En el presente estudio se realizaron pruebas de dispersión de los MWNTC's modificados y sin modificar, empleando agua destilada como solvente polar, en la figura 5 a) se observa que los MWCNT's sin modificar se depositan en el fondo del vial, mientras que en los MWCNT's modificados presentan una buena dispersión, (figura 5 b). Lo que comprueba que la modificación superficial de los MWCNT's empleando grupos COOH, ayudan en gran medida a favorecer la dispersión de los MWCNT's en agua, debido a las interacciones que pueden estar presentes entre el agua y los grupos COOH.

CONCLUSIONES

En el presente estudio se reporta la modificación ácida de MWNTC's usando una mezcla de H_2SO_4/HNO_3 (3:1) la cual permite incorporar grupos COOH, mediante enlaces covalentes en la superficie del MWCNT's. Esta aceveración la podemos concluir en base a los resultados que se presentan en el análisis mediante FT-IR (ATR) observando los enlaces: C=O y O-H. Mediante SEM, se demostró que los MWCNT's sufrieron modificación superficial al ser sometidos al tratamiento mediante ultrasonido. Esta modificación superficial afecto de manera directa la propiedades físicas de los MWCNT's en función de su solubilidad frente a solventes polares como es el caso del agua, facilitando la procesabilidad de los mismos. Esta propiedad presenta gran incidencia en diferentes áreas de aplicaciones de los MWCNT's.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Centro de Investigación en Química Aplicada por proporcionarnos los MWNTC's, al Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de doctorado otorgada No. 290952.

BIBLIOGRAFÍA

1. Arenas Cabello F. J., Internet Electron. J. Nanocs. Moletrón, 5(2), 1101-1111 (2007).
2. Iijima, S. Nature, 354, 56-58, (1991).
3. Hyuck Chang W., Cheong I. W., Macromolecular Research, 14 (5), 545-551 (2006).
4. Nadagouda M.N., Varma R.S. Macromolecules Rapid Commun, 28, 842-847, (2007).
5. Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., and Prato, M., Chem. Rev. 106, 1105-1113, (2006)
6. Chang W. H., Cheong I. W., Macromolecular Research, Vol. 14, No. 5, pp 545-551 (2006)
7. Y. Xing., L. Li, Chusuei C. C., Hull R.V., Langmuir 2005, 21, 4185-4190
8. Liu Y., Gao L., Sun J., Wang Y., Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 11, No. 1, pp. 120-122 (2010)
9. T. Kim, H. Kim, Rheology Journal. Vol. 22, No. 3, pp. 205-210, (2010)
10. Romero I., Ramírez R., Velasco C., Gualito M.A., Interconnection of Nanostructures using Nanotubes. Physica B, 323,122-123, (2002).
11. Balandrán Quintana R., Romero Rillegas. G. I., Mendoza Wilson A. M., Rogerio R., Revista de Ciencia y Tecnología das Américas, 331-336, (2008).
12. Okada A., Kawasumi M., Chem. Soc., Polym Chem., 28, 447-448, (1987).
13. Kim M., Hong C. K., Choe S., Shim S. E. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer. Chemistry, Vol. 45, 4413-4420 (2007)
14. Méndez Y., Zúñiga C, Gómez F., Duarte Á., Revista de ingeniería de Colombia, IJSSSN.,112211-449933., (2009).
15. Wang Z. C., Zhao D. D., Zhao G.Y., Li H. L., J Solid State Electrochem, 13:371-376,(2009)
16. Liu Y., Gao L., Sun J., Wang Y., Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 11, No. 1, pp. 120-122 (2010)
17. Cruz-Delgado V. J., Esparza-Juárez M. E., España-Sánchez B. L., Rodríguez-Hernández M. T., Ávila-Orta C. A., Superficies y Vacío Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, (2007)
18. González E., González F., Centro de ciencia y tecnología nanoescalar, (2009).
19. Bonduel D., Alexandre M., Monteverde F., Dubois P., ChemComm, 181-183, (2005).
20. Arutyunyan N. R., Baklashev D. V., Obratsova E. D., J. Eur. Phys. B 75, 163-166 (2010)
21. Rouse J. H., Langmuir, 21, 1055 (2005).
22. Zhang K., Park B. J., Fang F. F., Choi H. J., Molecules, 14, 2095-2110, (2009)
23. Wu G., Chen Y.S., Xu B.Q., Electrochem. Commun., 7, 1237-1243. (2005)
24. Xing, Y. J. Phys. Chem. B., 108, 19255, (2004).
25. D. Voiry, O. Roubeau, A. Penicaudab, Journal of Materials Chemistry, 20, 4385-4391, (2010)
26. Wang X., Li S., Tian R., Li, M., Cheng, J., Chinese Journal of Chemistry, 27, 359-364, (2009).
27. Wang Y., Iqbal Z., Mitra S., Science Carbon, 43, 1015-1020, (2005)
28. Ramanathan T., Fisher F. T., Ruoff R. S., L. Brinson C., Research Letters in Nanotechnology, 1-4,(2008).
29. Vossoughi M., Gojgini S., Kazemi A., Alemzadeha I., Zeinali M., Egeniering Letters, 17, 4-12, (2009),
30. Talemi P. H., Cervini R., Simon G., J Nanopart Res 12:393-403, (2010).
31. Lau C. H., Cervini R., Clarke S. R., Markovic M. G., Matisons J. G., Hawkins S. C., Huynh C. P., Simon G. P., J Nanopart Res, 10,77-88, (2008)
32. D'Souza N. A., Yang Z., Journal of Nano Research, Vol. 1, 40-49, (2008).
33. Caneba G.T., Dutta C., Agrawal V., Rao M., Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 9, No.3, 165-181, (2010).
34. Nakashima N., Science and Technology of Advanced Materials, 7, 609-616, (2006)
35. Liu Y. T., Hao W. Z., Huang Z. Y., Gao Y. F., Xie X.-M., Wang X. H., Ye X. Y., Carbon, 44,1581-1616, (2006).

Comparative study of the gum exudates from two *Citrus* spp. (Rutaceae) located in Venezuela (*Citrus* spp. gum exudates)

Maritza Martínez^a, Antonio Vera^b, Juan Parra^a, Maria Isabel Bozo de González^a Gladys León de Pinto^a, Adriana Bravo^c and Julio Herrera^d

^aCentro de Investigaciones en Química de los Productos Naturales, Facultad de Humanidades y Educación, Apartado 526 Maracaibo 4001-A, Estado Zulia, Venezuela. ^bLaboratorio de Ecología, Centro de Investigaciones Biológicas, Facultad de Humanidades y Educación, Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4001-A, Estado Zulia, Venezuela. ^cLaboratorio de Soporte Científico, Centro Tecnológico Polar, Empresas Polar, Caracas, Venezuela. ^dDepartamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 8900, Caracas, 1030A, Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Simón Bolívar

Estudio comparativo de los exudados gomosos de dos especies de Citrus spp. (Rutaceae) localizadas en Venezuela (Citrus spp. gum exudates)

Estudi comparatiu dels exsudats gomosos de dues espècies de Citrus spp. (Rutaceae) localitzades a Veneçuela (Citrus spp. Gum exudates)

Recibido: 24 de junio de 2011; revisado: 16 de octubre de 2011; aceptado: 19 de octubre de 2011

RESUMEN

La familia Rutaceae se encuentra representada en Venezuela por 26 géneros y 84 especies. Se han reportado pocos estudios sobre las gomas de esta familia. *Citrus aurantiifolia* Swings y *Citrus paradisi* MacFayden (Rutaceae) y exudan gomas, claras y muy solubles en agua. La caracterización de las gomas se llevó a cabo mediante metodología clásica para carbohidratos y espectroscopía de Carbono-13. La goma de *C. aurantiifolia* tiene una estructura más compleja, contiene galactosa, arabinosa, xilosa, ramnosa y ácidos urónicos, mientras que la goma de *C. paradisi* presenta únicamente galactosa, arabinosa y ácidos urónicos. La ausencia de xilosa y ramnosa y de residuos α -L arabinofuranosos se confirmó por espectroscopía de Carbono-13 de la goma de *C. paradisi* y la de residuos α -L arabinofuranosos. Ambas gomas son polisacáridos, predominantemente, pero también contienen aminoácidos y ácidos grasos en su estructura. Los estudios químicos y espectroscópicos revelaron semejanzas y diferencias importantes relacionadas con los rasgos estructurales de las gomas de *C. aurantiifolia* y *C. paradisi*.

Palabras clave: Espectroscopía de RMN de Carbono-13, *Citrus aurantiifolia*, *Citrus paradisi*, exudados gomosos, Rutaceae

SUMMARY

The Rutaceae family is represented in Venezuela by 26 genera and 84 species. Few studies have been published about Rutaceae gums. *Citrus aurantiifolia* Swing. and *Citrus paradisi* MacFayden (Rutaceae) exudate, a clear, highly water-soluble gums. The characterization of their gum exudates was done by classical analytical methods and Car-

bon-13 NMR spectroscopy. *C. aurantiifolia* gum has the most complex structure, containing galactose, arabinose, xylose, rhamnase and uronic acids. This sugar composition differs from that of the *C. paradisi* gum, which contains only galactose, arabinose and uronic acids. *C. paradisi* Carbon-13 NMR spectrum confirmed the absence of xylose and rhamnase and in contrast to *C. aurantiifolia* gum, showed no evidence of α -L-arabinofuranose residues in its structure. Both gums are predominantly polysaccharides but they also contain amino acids and fatty acids. Chemical and spectroscopic studies showed important similarities and differences in the structural features of the *C. aurantiifolia* and *C. paradisi* gums.

Key words: Carbon-13 NMR spectroscopy, *Citrus aurantiifolia*, *Citrus paradisi*, gum exudates, Rutaceae

RESUM

La familia Rutaceae es troba representada a Veneçuela per 26 gèneres i 84 espècies. S'han publicat pocs estudis sobre les gomes d'aquesta família. *Citrus aurantiifolia* Swings i *Citrus paradisi* MacFayden (Rutaceae) exsuden gomes clares, molt solubles en aigua. La caracterització de les gomes es va dur a terme mitjançant la metodologia clàssica per carbohidrats i espectroscòpia de Carboni-13. La goma de *C. aurantiifolia* té una estructura més complexa, i conté galactosa, arabinosa, xilosa, ramnosa i àcids urònics, mentre que la goma de *C. paradisi* presenta únicament galactosa, arabinosa i àcids urònics. L'absència de xilosa i ramnosa es va confirmar en l'espectre de Carboni-13 de la goma de *C. paradisi* així com en l'absència de residus α -L-arabinofuranosos. Les dues gomes són predominantment polisacàrids, però també tenen aminoàcids

*Corresponding author: mmartinez.luz@gmail.com

i àcids grassos en la seva estructura. Els estudis químics i espectroscòpics van revelar semblances i diferències importants relacionades amb els trets estructurals de les gomes de *C. aurantiifolia* i *C. paradisi*.

Paraules clau: Espectroscòpia de RMN de Carboni-13, *Citrus aurantiifolia*, *Citrus paradisi*, exsudats gomosos, Rutaceae

INTRODUCTION

Rutaceae, is a wide family which contains about 150 – 160 genera, and 1,600 species in tropical and subtropical countries (Badillo *et al.* 1985). About 84 species, in 26 genera, have been reported for Venezuela (Hokche *et al.* 2008).

Few studies have been published about Rutaceae gums. The structural features for *Feronia elephantum* Correa 1800 (Mathur and Mukherjee 1952) and *Citrus limonia* Osbeck 1765 gum exudates (Stoddart and Jones 1968) have been investigated. Also, the isolation and characterization of five oligosaccharides from *Aegles marmelos* (L.) Correa 1800 (bael gum) (Roy *et al.* 1975) have been described. The analytical data for the gum from *Chloroxylon swietenia* DC. 1824 (Anderson *et al.* 1986) as well as the physicochemical, rheological characteristics and emulsification activity of *Zanthoxylum tessmanii* (Engl.) J. F. Ayafor (syn. *Fagara melanorhachis* Hoyle 1933) have been reported (Orafidiya 1989, Orafidiya *et al.* 1992a, 1992b). The application of Carbon-13 NMR to *Amyris elemifera* L. 1759 exudate (Mexican elemi) confirmed its kinos-resinous character (Lambert *et al.* 2005).

Today, there is a growing interest in the study of polysaccharides from sources different to that of the arabic gum (*Acacia senegal* Willd. 1806) (Anderson *et al.* 1990). The analytical parameters of these polymers are regarded as a fingerprint of chemo-taxonomic importance (Anderson and Dea 1969).

Citrus aurantiifolia (Christm) Swingle 1913 and *Citrus paradisi* Macfad 1830, species cultivated in Venezuela, excrete a clear, highly water-soluble gums. To date, there are no documented published reports on the gum exudates from these two species. This analysis compares the physicochemical properties and spectroscopic features of the gums from these two *Citrus* species.

MATERIALS AND METHODS

Origin and purification of gum samples

Gum samples were collected in Maracaibo, Venezuela, during January-March, 2010, from cultivated trees of *C. aurantiifolia* ("limón criollo") and *C. paradisi* ("grapefruit", "toronja roja").

The exudates were collected three weeks after incisions were made on the trunk, to obtain the appropriate yield. The identification of voucher specimens was confirmed by José Grande, plant taxonomist at the Fundación La Salle, Venezuela.

Gum samples were purified using methods described previously (León de Pinto 1991).

Analytical methods

The nitrogen content was determined by Kjeldahl method

and the ash cationic composition by atomic absorption spectroscopy. Optical rotation, at equilibrium, was measured at room temperature in a Perkin-Elmer 241 polarimeter, using water diluted (1%) samples. Neutral sugar composition was estimated by the phenol - H₂SO₄ method (Dubois *et al.* 1956) and by HPLC, and the uronic acid content by the m-hydroxybiphenyl method (Blumenkrantz and Asboe-Hansen 1973). Absence of D-galacturonic acid was demonstrated by an appropriate solvent system (Kinsley 1967) and a quantitative colorimetric method was used to show presence of tannins (Abed *et al.* 2003). Intrinsic viscosities were determined by the isoionic method, using an Ubbelode viscosimeter, and amino acid composition by HPLC. The fatty acids contents were determined by GC, after derivatization to methyl esters.

NMR Spectroscopy:

Carbon-13 NMR and DEPT-135, for both gums, were recorded with a ¹³C-NMR (Bruker AM 400) spectrometer. Data points (6,000-7,000) were accumulated overnight at 30°C and with complete proton decoupling. Samples (50 mg) were dissolved completely in D₂O (1 mL). Inverted signals in DEPT-135 corresponded to the free or linked hydroxyl primary groups of the sugar residues present in the structure.

RESULTS AND DISCUSSION

The sugar composition of *C. aurantiifolia* gum, Table 1, differs from that of *C. paradisi* gum, which contains only galactose, arabinose and uronic acids. Absence of xylose and rhamnose has also been reported for *C. swietenia* gum (Rutaceae) (Stoddart and Jones 1968). The galactose : arabinose ratio (2 : 1), in both cases, was higher than that reported for other Rutaceae (Stoddart and Jones 1968, Anderson *et al.* 1986) but lower than that described for Meliaceae gums, a related family (Rutales order) (León de Pinto *et al.* 1996).

The acidity content of the *C. paradisi* gum is higher (37%) than that of *C. aurantiifolia*., Table 1. The high acidity content has also been reported for gums from Caesalpinaceae (León de Pinto *et al.* 1993), Combretaceae (León de Pinto *et al.*, 1998) and Sterculiaceae (Larrazábal *et al.* 2006). The ash contents, Table 2, suggest that these uronic acids are partly neutralized by metals, calcium and sodium predominantly.

The low positive specific rotation values shown by both *Citrus* gums, Table 1, suggest the presence of β- D sugar residues, predominantly in their structure (León de Pinto 1991). The specific rotation is an important commercial parameter used for gum identity and purity criteria (Williams and Phillips 2000).

The intrinsic viscosity value for *C. paradisi* gum was relatively low, Table 1, as it has been reported for Venezuelan *Acacia* gums, and it may be related to a possible compact structure (Dror *et al.* 2006). On the other hand, the intrinsic viscosity value for *C. aurantiifolia* gum was similar to that of *A. senegal* gum, a hydrocolloid of wide industrial application (Dror *et al.* 2006).

The gum nitrogen content, and therefore the protein content, was very similar for both *Citrus* species, Table 1, although, their amino acid composition was different, Table 3. Phenylalanine was the main amino acid in *C. aurantiifolia* gum, Table 3, while hydroxyproline is the major component in *C. paradisi* gum, as has been reported for many *Acacia* gums (Beltrán *et al.* 2005). The participation of the last amino acid in the carbohydrate-protein linkage of a

Table 1. Analytical data of *C. aurantiifolia* and *C. paradisi* gum exudates

Parameter	<i>C. aurantiifolia</i>	<i>C. paradisi</i>
Moisture, %	6.86	3.10
Ash, % ^a	5.10	7.74
Nitrogen, % ^a	0.68	0.54
Hence Protein (%N x 6.25) ^a	4.25	3.40
Specific rotation, ° ^b	+9	+24
η (mL/g) ^b	22	11
Acidity, % ^{b,c}	15	37
Neutral sugar composition, % ^b		
Galactose	54	46
Arabinose	25	17
Xylose	2	-
Rhamnose	3	-

^a Average ^bCorrected for moisture ^c The acidity is represented by uronic acid residues.

Table 2. Cationic composition of *C. aurantiifolia* and *C. paradisi* gum exudates.

Cations	Concentration (ppm)	
	<i>C. aurantiifolia</i>	<i>C. paradisi</i>
Calcium	23498	22154
Sodium	22334	12112
Magnesium	1727	4088
Potassium	3875	2809
Aluminium	831	902
Vanadium	406	116
Copper	78	45

Lead was detected as traces.

Table 3. Amino acid composition of *C. aurantiifolia* and *C. paradisi* gum exudates^a

Amino acid	<i>C. aurantiifolia</i>	<i>C. paradisi</i>
Asp	0.13	0.05
Glu	0.17	0.06
Hyp	0.62	1.36
Ser	0.18	0.11
Gly	0.10	0.07
His	n.d.	0.12
Arg + thre	0.13	0.12
Ala	0.14	0.15
Pro	0.15	0.28
Tyr	0.21	0.20
Val	0.12	0.20
Met	0.22	0.11
Cys	Nd	Nd
Ileu	0.07	0.11
Leu	0.13	0.17
Phe	1.74	0.18
Lys	0.13	0.11
% protein	4.26	3.40

^a mg of amino acid/ mg of total sample

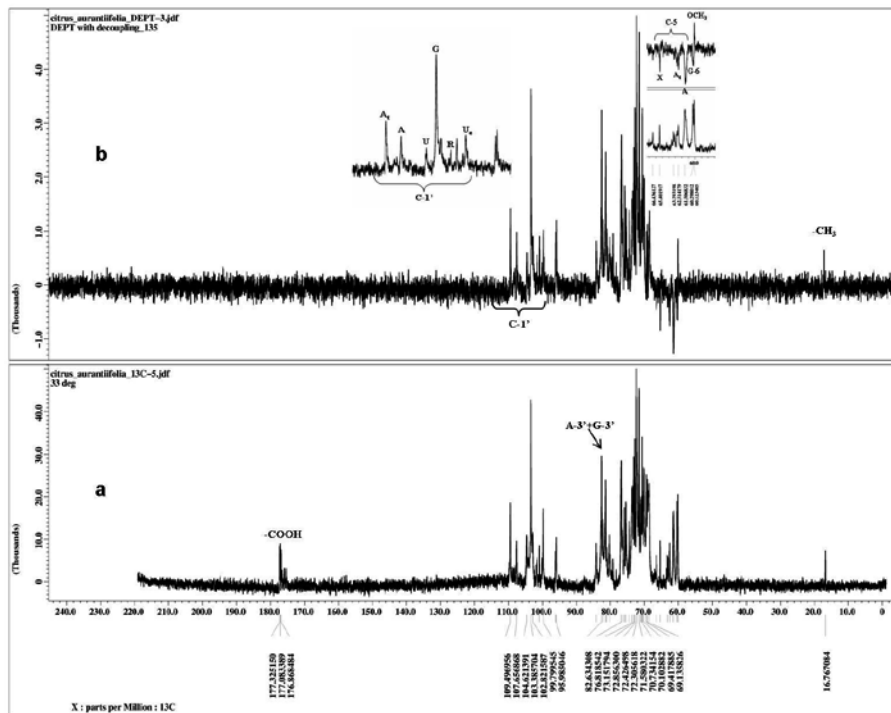


Figure 1. a) Carbon-13 NMR b) DEPT-135 of *C. aurantiifolia* gum. At = terminal α -L-arabinofuranose A = 3-O- α -L-arabinofuranose G = 3-O- β -D-galactopyranose R = rhamnose Ue = 4-OMe- α -D-glucuronic acid U = β -D-glucuronic acid X = β -D-xylopyranose . ' = carbon involucrated in a linkage

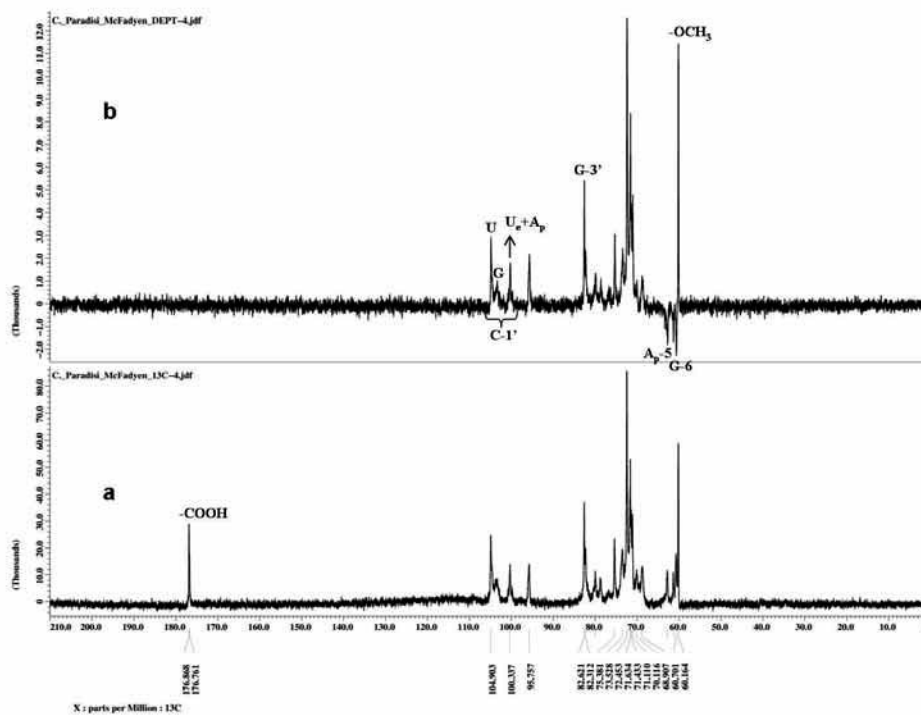


Figure 2. a) Carbon-13 NMR b) DEPT-135 of *C. paradisi* gum. Ap= β -L-arabinopyranose G=3-O- β -D-galactopyranose Ue= 4-OMe- α -D-glucuronic acid. U= β -D-glucuronic acid. ' = carbon involucrated in a linkage

complex arabinogalactan-protein has been described for other gum exudates (Beltrán *et al.* 2005).

Fatty acids were similar for the two *Citrus* gums, Table 4: palmitic acid was the main component. Linoleic and linolenic acids were also present in *C. aurantiifolia* gum. However, the high proportion of saturated fatty acids may confer low nutritional value to these gums.

The NMR Carbon-13 and DEPT-135 spectra, for the gum samples, Figures 1 and 2, are according with the chemical data.

The DEPT-135 spectrum of *C. aurantiifolia*, Fig. 1b, showed, at high field, the non-inverted signal (16.76 ppm)

due to a methyl group of rhamnose (Larrazábal *et al.* 2006) and two inverted signals (65.40 and 66.40 ppm) assignable probably to C-5 of β -D-xylopyranose residues (Añez *et al.* 2007). In the anomeric region (99.00 to 109.49 ppm) there are seven signals which correspond to seven types of linkages. The unequivocal signals, at low field (109.49; 107.66 ppm), are probably due to the C-1 of terminal and 3-O- α -L-arabinofuranose residues, respectively, and are related to C-2 (80.28; 81.12 ppm), free C-3 (76.81 ppm), C-3-linked (82.20 ppm), C-4 (84.28; 82.63 ppm) and C-5 (62.51; 61.51 ppm, inverted DEPT-135) resonances of

Table 4. Fatty acid composition of *C. aurantiifolia* and *C. paradisi* gum exudates

Fatty acid	<i>C. aurantiifolia</i>	<i>C. paradisi</i>
C12:0	31	5.99
C13:0	1.1	1.9
C14:0	4.21	5.6
C16:0	32	45
C16:1n9c	12.9	9.2
C17:0	1.6	4
C18:0	5.8	6
C18:1n9c	7.3	17.2
C18:2n6c	3.4	-
C18:3n3	0.39	-

^aAverages

those residues (León de Pinto *et al.* 1998). In addition, there were observed signals due to 3-O- β -D-galactose residues, i.e. C-1 (103.38 ppm), C-3-linked (82.63 ppm) and C-6 (60.30 ppm, inverted DEPT-135), sugar present in other Rutaceae gums (Roy *et al.* 1975). The non-inverted signal (60.12 ppm), due to the methoxyl group, and the corresponding anomeric carbon resonance (99.80 ppm) were assigned to 4-O-methyl- α -D-glucuronic acid (León de Pinto *et al.* 1998). The signals C-2 (75.68 ppm), C-3 and C-5 (76.81 ppm), due to terminal β -D-glucuronic acid (León de Pinto *et al.* 1998), were well resolved into the *C. aurantiifolia* gum spectrum, Figs 1a and 1b.

In other hand, the Carbon-13 NMR spectrum of *C. paradisi* gum, Figs 2a and 2b, contained the resonances due to 3-O- β -D-galactose and 4-O-methyl- α -D-glucuronic acid residues described above for *C. aurantiifolia* gum. The signals which correspond to the β -D-glucuronic acid are not well differentiated in this spectrum. However, the anomeric region showed an unequivocal resonance assignable to C-1 for these kind of residues (León de Pinto *et al.* 1998). No anomeric signals were detected, due to α -L-arabinofuranose. Nevertheless, there was observed a signal (100.34 ppm), which may be related to an inverted one, at high field (63.00 ppm), assignable to β -L-arabinopyranose residues (Bock *et al.* 1984).

The signals that appear at low field (176-177 ppm), in both spectra, are assigned to C-6 of the uronic acids, Figs 1 and 2. The absence of a lower field signal (181 ppm) - assignable to carboxylic groups, partly neutralized by metals - suggests that most of these functional groups in the structure of the studied gums are not substituted (Larrazábal *et al.* 2006).

CONCLUSIONS:

The chemical and Carbon-13 NMR spectra of the analyzed gums showed that the gum structure of *C. aurantiifolia* was more complex than that of *C. paradisi*. *C. aurantiifolia* gum spectra showed multiple signals attributed to rhamnose, β -D-xylopyranose, terminal and 3-O- α -L-arabinofuranose, 3-O- β -D-galactopyranose, β -D-glucuronic acid and its 4-O-methyl- α -ether while *C. paradisi* spectra confirmed the absence of xylose and rhamnose and suggested the presence of β -L-arabinopyranose residues, in lieu of α -L-arabinofuranose, in its structure.

Citrus gums showed analytical data which could be applied as criteria for their use on diverse industries. In addition, this work represents a contribution to the study of gum exudates from other genera, different of Acacia, as substitute of gum arabic in its multiple industrial applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to express herein their gratitude to Universidad del Zulia (C.O.N.D.E.S.) for the financial support received for research projects such as this comparative analysis of gum exudates from species found in Venezuela.

BIBLIOGRAPHY

1. Badiillo, V. M.; Schnee, L. and Benítez de Rojas, C. 1985. "Clave de las familias de plantas superiores de Venezuela". Séptima Edición. Espasande, S.R..L. Caracas, Venezuela, 270 p.

2. Hokche, O., Berry, P. E.; y Huber, O. (eds). 2008. "Nuevo catálogo de la flora vascular de Venezuela". Fundación Instituto Botánico de Venezuela "Dr. Tobías Lasser", Caracas, Venezuela. 859 p.
3. Mathur, G. P. and Mukherjee, S. 1952. "Investigations on the structure of kheta gum (*Feronia elephantum*: Family Rutaceae)". *J. Sci. Industr. Res. IIB*: 544-555.
4. Stoddart, J. F. and Jones, J. K. N. 1968. "Some structural features of *Citrus limonia* gum (Lemon Gum)". *Carbohydr. Res.* 8: 29-42.
5. Roy, A.; Mukherjee, A. K. and Rao, C. V. 1975. "Graded-hydrolysis studies on bael (*Aegles marmelos*) gum". *Carbohydr. Res.* 41: 219-226.
6. Anderson, D. M. W.; Bell, P. C.; Gill, M. C. L.; McDougall, F. G. and McNab, C. G. A. 1986. "The gum exudates from *Chloroxylon swietenia*, *Sclerocarya caffra*, *Azadirachta indica* and *Moringa oleifera*". *Phytochemistry* 25: 247-249.
7. Orafidiya, O. O. 1989. "Rheological properties of aqueous solutions of the gummy exudates *Zanthoxylum tessmanii*". *J. of Texture Studies* 20: 285-299.
8. Orafidiya, O. O.; Ogulana, E. O. and Nasipuri, R. N. 1992a. "Studies of some physicochemical properties of the gum obtained from *Zanthoxylum tessmanii* (Engl.) Waterm". *African J. Pharm. and Pharma. Sci.* 22: 69-79.
9. Orafidiya, O. O.; Ogulana, E. O. and Nasipuri, R. N. 1992b. "Studies of some factors affecting the stability of emulsions prepared from *Zanthoxylum* gum. Gum from *Zanthoxylum tessmanii* (Engl.) Waterm". *African J. Pharm. Sci.* 22: 154-165.
10. Lambert, J. B.; Wu, Y. and Santiago-Blay, J. A. 2005. "Taxonomic and chemical relationships revealed by Nuclear Magnetic Resonance Spectra of plant exudates". *J. Nat. Prod.* 68: 635-648.
11. Anderson, D. M. W.; Weiping, W. and Lewis, G. P. 1990. "The composition and properties of eight gum exudates (Leguminosae) of American origin". *Biochem. Syst. Ecol.* 18: 39-42.
12. Anderson, D. M. W. and Dea, I. C. M. 1969. "Chemotaxonomic aspects of the chemistry of *Acacia gum exudates*". *Phytochemistry* 8: 167-176.
13. León de Pinto, G. 1991. "Carbon-13-n.m.r.-spectral study of *Acacia xanthophloea* gum and its degradation products". *Carbohydr. Res.* 220: 229-242.
14. Dubois, M.; Gilles, K. A.; Hamilton, J. K.; Rebers, P. A. and Smith, F. 1956. "Colorimetric method for determination of sugars and related substances". *Analytical Chemistry* 28: 350-356.
15. Blumenkrantz, N. and . Asboe-Hansen, G. 1973. "Method for quantitative determination of uronic acid". *Analytical Biochemistry* 54: 484-489.
16. Kinsley, H. 1967. "A study of the components of the lead subacetates precipitate of the leaves of *Populus tremuloides*". PhD Thesis Lawrence University, Wisconsin.
17. Abed, D.; Molina, E.; Colina, G.; Montero, K. and León de Pinto, G. 2003. "Cationic composition and the tannin content of five gums from Venezuelan Mimosaceae species". *Food Hydrocolloids* 17: 251-253.
18. León de Pinto, G.; González de Troconis, N.; Martínez, M.; Clamens, C.; Vera, A.; Rivas, C.; and Ocando, E. 1996. "Composition of three Meliaceae gum exudates". *Ciencia* 4: 47-52.
19. León de Pinto, G.; Rodríguez, O.; Martínez, M. and Rivas, C. 1993. "Composition of *Cercidium praecox* gum exudates". *Biochem. Syst. Ecol.* 21: 297-300.
20. León de Pinto, G.; Gutiérrez de Gotera, O.; Martínez, M.; Ocando, E. and Rivas, C. 1998. "The molecular characterization of the polysaccharide gum from *Laguncularia racemosa*". *Carbohydrate Polymers* 35: 205-213.
21. Larrazábal, M.; Martínez, M.; Sanabria, L.; León de Pinto, G. and Herrera, J. 2006. "Structural elucidation of the polysaccharide from *Sterculia apetala* gum by a combination of chemical methods and NMR spectroscopy". *Food Hydrocolloids* 20: 908-913.
22. Williams, P. A. and Phillips, G. O. 2000. "Gum arabic". p. 155-168. *In* Phillips, G. O. and Williams, P. A. (eds.). *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England.
23. Dror, Y.; Cohen, Y. and Yerushalmi-Rozen, R. 2006. "Structure of gum Arabic in aqueous solution". *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics* 44: 3265-3271.
24. Beltrán, O.; León de Pinto, G.; Martínez, M. and Rincón, F. 2005. "Comparación de los datos analíticos de las gomas de *Acacia macracantha*, *Acacia tortuosa* y otras Gummiferae". *Afinidad* 62: 237-241.
25. Áñez, O.; León de Pinto, G.; Martínez, M.; Gutiérrez, O. and Sanabria, L. 2007. "Structural features of a xylogalactan isolated from *Hymenea courbaril* gum". *Food Hydrocolloids* 21: 1302-1309.
26. Bock, K.; Pedersen, C. and Pedersen H. 1984. "Carbon 13-nuclear magnetic resonance data for oligosaccharides". *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 42: 193-224.

Alternativas de tratamiento biológico aerobio para el agua residual doméstica del municipio de Cali, Colombia

Patricia Torres-Lozada^{1*}, Nancy Vásquez-Sarria², Andrea Pérez-Vidal³,
Carlos A. Madera- Parra⁴, Jenny A. Rodríguez-Victoria⁵
Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente, Universidad del
Valle, Calle 13 No. 100 – 00 A.A. 25360 Santiago de Cali, Colombia

Evaluation of aerobic biological treatment alternatives for the treatment of municipal wastewater of Cali, Colombia

Alternatives de tractament biològic aerobi per a l'aigua residual domèstica del municipi de Cali, Colòmbia

Recibido: 18 de agosto de 2011; revisado: 15 de noviembre de 2011; aceptado: 3 de diciembre de 2011

RESUMEN

Con el fin de evaluar el desempeño de diferentes alternativas biológicas para el tratamiento del agua residual doméstica del municipio de Cali, se estudiaron a escala de laboratorio diferentes modalidades del sistema de lodos activados (convencional, aireación extendida, estabilización por contacto y adsorción bio-oxidación - sistema A/B) y un sistema de biodiscos. El estudio mostró la potencialidad de los sistemas de lodos activados y biodiscos como alternativas de tratamiento secundario del efluente primario convencional de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Cañaveralejo, perteneciente a la ciudad, ofreciendo eficiencias de reducción promedio de DQO, DBO₅ y SST superiores al 80%, cumpliendo con la normatividad colombiana para el vertimiento de agua residual a cuerpos receptores. Entre los sistemas de lodos activados evaluados, las modalidades convencional y estabilización por contacto mostraron el menor requerimiento de área comparadas con las modalidades de aireación extendida y A/B; adicionalmente, los inconvenientes operacionales presentados con las modalidades convencional y estabilización por contacto fueron minimizados por su flexibilidad y rápida adaptabilidad a los cambios, siendo las opciones más atractivas como alternativa de tratamiento secundario del agua residual doméstica generada en la ciudad de Cali.

Palabras claves: Agua residual doméstica, Biodiscos, Biomasa adherida, Biomasa en suspensión, Lodos activados, Tratamiento secundario

SUMMARY

In order to evaluate the performance of different biological alternatives for the treatment of municipal wastewater of Cali city, it was studied at bench scale, different modalities of the activated sludge system (conventional, extended-

aeration, contact-stabilization, adsorption-bio-oxidation-System -A/B) and a Rotating-Biological-Contactor-system. The study showed the potential of activated sludge and rotating-biological-contactor systems as alternatives for the secondary treatment of the conventional primary effluent from the Wastewater-Treatment-Plant of Cañaveralejo belonging to the city, offering average reduction efficiencies of COD, BOD₅ and TSS over 80%, complying with the Colombian regulation requirements for wastewater discharges to water bodies. Between the activated sludge systems evaluated, the conventional and contact-stabilization process met the lowest area requirement compared with extended-aeration and A/B systems; in addition, the operational difficulties that occurred with conventional and contact-stabilization systems were minimized by their flexibility and rapid adaptability to changes, being the most attractive options as alternatives to secondary treatment of municipal wastewater generated in Cali City.

Key words: Activated sludge, Attached biomass, Municipal wastewater, Rotating Biological Contactor, Secondary treatment, Suspended biomass.

RESUM

Per tal d'avaluar l'acompliment de diferents alternatives biològiques per al tractament de l'aigua residual domèstica del municipi de Cali, es van estudiar a escala de laboratori diferents modalitats del sistema de fangs activats (convencional, aireació perllongada, estabilització per contacte i adsorció bio-oxidació - sistema A / B) i un sistema de biodiscs. L'estudi va mostrar la potencialitat dels sistemes de fangs activats i biodiscs com alternatives de

*autores para la correspondencia: ¹patricia.torres@correounivalle.edu.co; ²navasari1@gmail.com; ³andreapezvidal@hotmail.com; ⁴ carlos.a.madera@correounivalle.edu.co ; ⁵ jenny.rodriguez@correounivalle.edu.co

tractament secundari de l'efluent primari convencional de la Planta de Tractament d'Aigües Residuals de Cañaveralejo, pertanyent a la ciutat, que proporciona eficiències de reducció mitjana de DQO, DBO5 i SST superiors al 80%, complint amb normativa colombiana per a l'abocament d'aigua residual a cossos receptors. Entre els sistemes de fangs activats avaluats, les modalitats convencional i d'estabilització per contacte van mostrar un requeriment de superfície menor, comparades amb les modalitats de ventilació estesa i A/B; adicionalment, els inconvenients operacionals que presenten les modalitats convencional i d'estabilització per contacte van ser minimitzats per la seva flexibilitat i ràpida adaptació als canvis, i van ser les opcions més atractives com alternativa de tractament secundari de l'aigua residual domèstica generada a la ciutat de Cali.

Paraules clau: Aigüa residual domèstica, biodiscs, biomassa adherida, biomassa en suspensió, fangs activats, tractament secundari.

1. INTRODUCCIÓ

Los principales objetivos de los sistemas de tratamiento biológico son la coagulación y eliminación de los sólidos coloidales no sedimentables y la estabilización de la materia orgánica (Metcalf y Eddy, 2003); estos sistemas son concebidos con base en procesos anaerobios, aerobios o anóxicos. Los aerobios se ubican dentro de las alternativas más ampliamente utilizadas, siendo los sistemas de lodos activados los más comunes (Mendonça, 2002; von Sperling, 2007); el sistema de biodiscos también se ha identificado como una opción viable de tratamiento a medida que se han superado los problemas operacionales que lo hacen vulnerable (Mba et al., 1999; Patwardhan, 2003).

En el sistema de lodos activados los microorganismos responsables de la conversión de la materia orgánica y otros constituyentes del agua residual se mantienen en suspensión en el líquido (Grady et al., 1999); este sistema es muy flexible y se puede adaptar para el tratamiento de diversos tipos de aguas residuales, mostrándose eficiente en la reducción de materia orgánica y nutrientes (von Sperling, 2007). Dependiendo del tipo de diseño y modo de operación, se puede clasificar en diferentes modalidades (convencional, estabilización por contacto, aireación extendida, alimentación escalonada, alta tasa, adsorción bio-oxidación (Sistema A/B), zanjas de oxidación, entre otros) (Metcalf y Eddy, 2003), con cuatro factores en común (Grady et al., 1999):

- Presencia de una masa floculenta de microorganismos denominada sólidos suspendidos en el licor mixto (SSLM), que es utilizada para transformar la materia orgánica soluble y en suspensión presente en el agua residual
- Sedimentador para separar los SSLM
- Recirculación de los sólidos sedimentados para mantener una concentración adecuada de microorganismos
- Purga del lodo de exceso para garantizar un tiempo de retención celular (TRC) adecuado

Los sedimentadores secundarios ejercen un papel fundamental en el proceso, permitiendo la salida del efluente clarificado, la concentración de los sólidos suspendidos en el fondo y la recirculación del lodo concentrado al tanque de aireación. Sin embargo, una prolongada perma-

nencia de los sólidos en el sedimentador puede favorecer procesos de desnitrificación, que durante la liberación de nitrógeno gaseoso pueden arrastrar los flocs filamentosos del lodo, perturbando la sedimentación e interfiriendo en la calidad del efluente (Chaves, 2003; Nuhoglu et al., 2005).

La recirculación del lodo (Q_r) afecta el TRC, pero no afecta el tiempo de retención hidráulico (TRH) ya que el balance del caudal de agua residual permanece constante (entrada = salida). Esta condición permite operar a velocidades de dilución mayores que el valor correspondiente a la tasa específica de crecimiento de los microorganismos (TRC superiores al TRH), lo que conlleva a que los sistemas con recirculación presenten mayor eficiencia de reducción de materia orgánica comparado con los sistemas sin recirculación para un mismo volumen de reactor. El Q_r depende fundamentalmente de la calidad del lodo presente en el sedimentador secundario; cuanto más concentrado sea, menor será el valor de Q_r . Los sólidos suspendidos totales (SST) para Q_r varían normalmente entre 8000 y 12000 mg·L⁻¹, se recomiendan relaciones Q_r/Q desde 0.5 para los diferentes sistemas de lodos activados (von Sperling, 2007).

Los biodiscos o contactores biológicos rotatorios (RBC por sus siglas en inglés) son sistemas aerobios de biomasa adherida desarrollados a inicios del siglo XX para el tratamiento biológico del agua residual domèstica; sin embargo, su comercialización, investigación e instalación se presentó en 1970 en Alemania y Estados Unidos (Brazil, 2006) y se ha convertido en una buena opción para el tratamiento de aguas residuales domèsticas de pequeñas comunidades (Droppelmann, 2001). Su configuración consiste básicamente en una serie de discos montados sobre un eje horizontal rotatorio y sumergidos parcialmente en un tanque por donde fluye el agua residual (Patwardhan, 2003).

La secuencia del proceso biológico en el sistema de biodiscos inicia con dos etapas definidas como adherencia y adsorción; en la primera los microorganismos presentes en el agua residual comienzan a adherirse al disco formando la película biológica y en la segunda, el agua residual pasa a través del biodisco, arrastrando los sólidos coloidales y solubles, mediante enlaces físicos y químicos, proporcionando la materia orgánica que será utilizada como alimento por parte de los microorganismos (Ávila y Ramírez, 1989).

Al girar los discos, la película biológica adherida a ellos entra en contacto alternadamente con el agua residual que está en el tanque y con el oxígeno atmosférico, mecanismo que también favorece la oxigenación del sistema por difusión a través de la película líquida que ha sido incorporada a la biomasa debido al arrastre (Castillo y Vivas, 1996), dando lugar a tres etapas adicionales que integran la secuencia del proceso y que involucran la biodegradación aerobia de la materia orgánica, entre otros aspectos: 1) Transformación biológica y oxidación, donde los microorganismos mediante la respiración metabolizan las estructuras orgánicas que han sido adsorbidas en la etapa de Adsorción; 2) Disolución de los productos de oxidación, en la cual los desechos producidos por acción de la oxidación, son disueltos en la capa líquida que rodea la película biológica, de la cual se desprenden compuestos amoniacales, anhídrido carbónico y agua; 3) Descomposición de compuestos amoniacales, desarrollada por la acción de los microorganismos nitrificantes en las etapas finales del sistema, donde la carga orgánica ha sido eliminada considerablemente (Ávila y Ramírez, 1989).

Debido a que en el inicio de la etapa de adherencia se cuenta con cantidad suficiente de nutrientes y de oxígeno, los microorganismos crecen aceleradamente aumentando el espesor de la biopelícula formada. Sin embargo, a medida que ésta crece, el oxígeno y los nutrientes son consumidos por la población microbiana que se encuentra sobre la superficie del disco, sin embargo el oxígeno no penetra todo el espesor de la biopelícula por lo que se establece un ambiente anaerobio en su interior (Castillo y Vivas, 1996). La película biológica llega a tener un espesor de 3 a 4 mm antes de comenzar su desprendimiento o etapa de Regulación de la biomasa, dinámica que favorece el tratamiento, ya que permite una separación entre discos consecutivos no mayor a 2 cm y por consiguiente el manejo de área superficial elevada en una longitud corta (Ávila y Ramírez, 1989). Los biodiscos requieren un pretratamiento o clarificación primaria y debido a la etapa final de autorregulación o desprendimiento de la biomasa, se hace necesario un sedimentador secundario para su separación (Díaz, 2002).

En torno a la problemática de contaminación que presenta el Río Cauca, receptor del efluente de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Cañaveralejo (PTAR-C) del municipio de Cali, en este estudio se muestran los resultados obtenidos en la evaluación a escala de laboratorio de cinco alternativas de tratamiento biológico aerobio, cuatro de crecimiento en suspensión (lodos activados) y una de crecimiento adherido (biodiscos) con el objetivo de establecer la potencialidad de aplicación de estos sistemas biológicos aerobios como opción de tratamiento secundario para el efluente primario procedente de la PTAR-C.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Unidades experimentales

El estudio se realizó a escala de laboratorio y se evaluaron cuatro alternativas de crecimiento en suspensión y una de crecimiento adherido: lodos activados convencional, lodos activados por aireación extendida, lodos activados

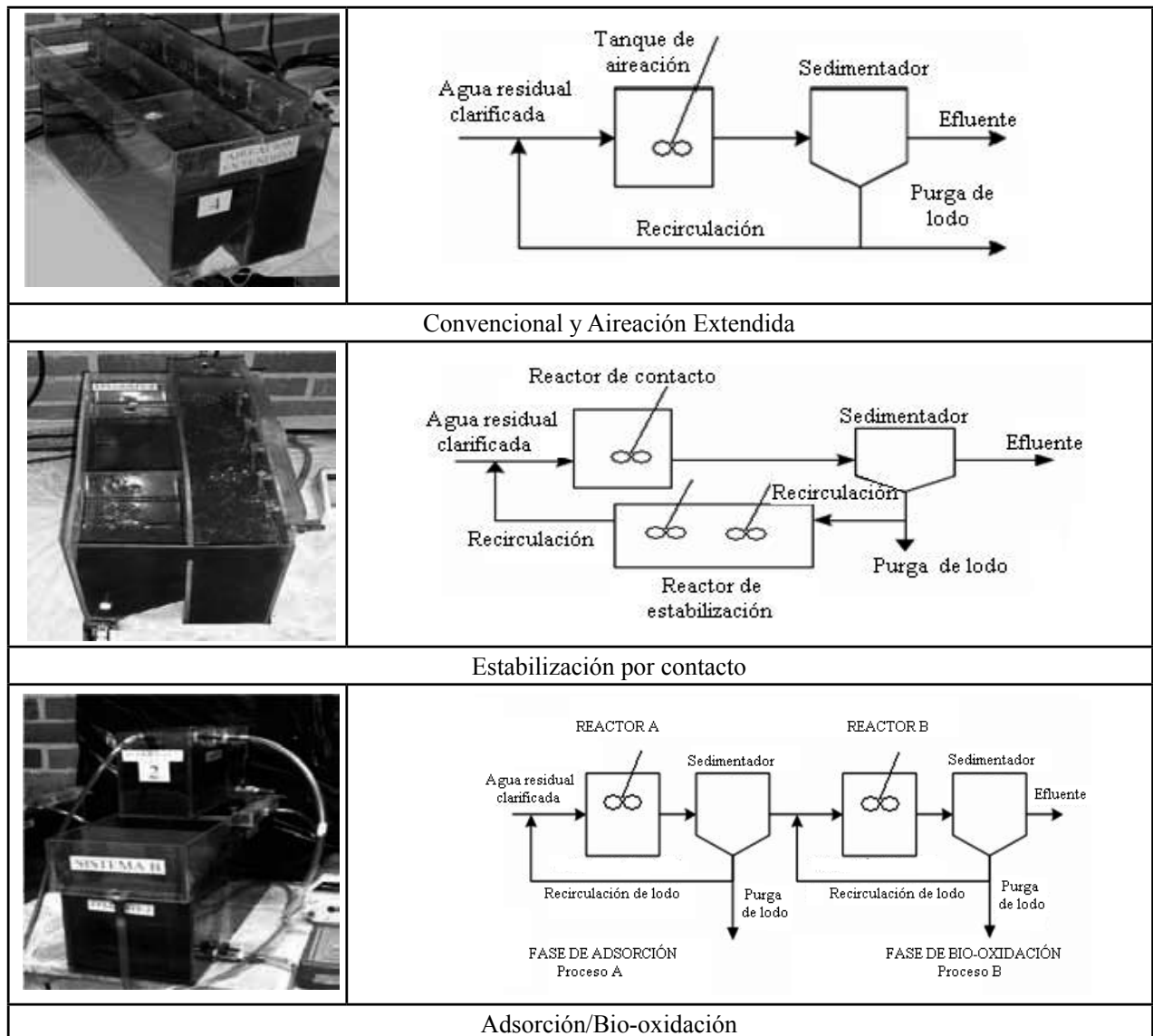


Figura 1. Diagrama general de las modalidades de lodos activados evaluadas a escala de laboratorio

de estabilización por contacto, lodos activados por Adsorción/Bio-oxidación o sistema A/B y Biodiscos.

Los reactores fueron construidos en acrílico transparente de 5 mm de espesor, diseñados con volúmenes entre 10 y 14.5 litros. La Tabla 1 detalla los volúmenes de las unidades que conformaron cada sistema de tratamiento. Se resalta que los reactores fueron alimentados con agua residual previamente clarificada.

2.1.1 Sistemas de lodos activados

La Figura 1 muestra los diagramas generales de los sistemas de lodos activados. Para el sistema de aireación de los reactores, se utilizó un soplador regenerativo de 12 salidas adaptadas con difusores de burbuja fina y válvulas de control de aire para garantizar una adecuada transferencia de oxígeno a las unidades. Los sedimentadores secundarios fueron acondicionados con un dispositivo de forma cónica que mejoró la concentración y recirculación del lodo. Los sistemas de lodos activados en las modalidades convencional, aireación extendida y estabilización

por contacto operaron con una recirculación continua que varió entre el 40 y 100%; para el sistema A/B se empleó recirculación puntual de lodo con una frecuencia de dos veces al día (mañana y tarde), cuyos volúmenes dependían de la cantidad de lodo acumulados en el sedimentador. La alimentación y recirculación de los reactores fue realizada con bombas peristálticas Masterflex® análogas de velocidad variable.

2.1.2 Sistema de biodiscos

El reactor constaba de dos etapas de discos para la operación en serie o en paralelo, cada una con su respectivo sedimentador secundario. Cada etapa contó con 20 discos de 7.5 cm de diámetro, sumergencia del 40% y una separación entre discos de 1.5 cm, los cuales se construyeron en acrílico corrugado para favorecer la adherencia de la biopelícula. La rotación de los discos se realizó mediante un motor de rotación constante a 1 r.p.m. En la Figura 2 se muestra un esquema del sistema de biodiscos.

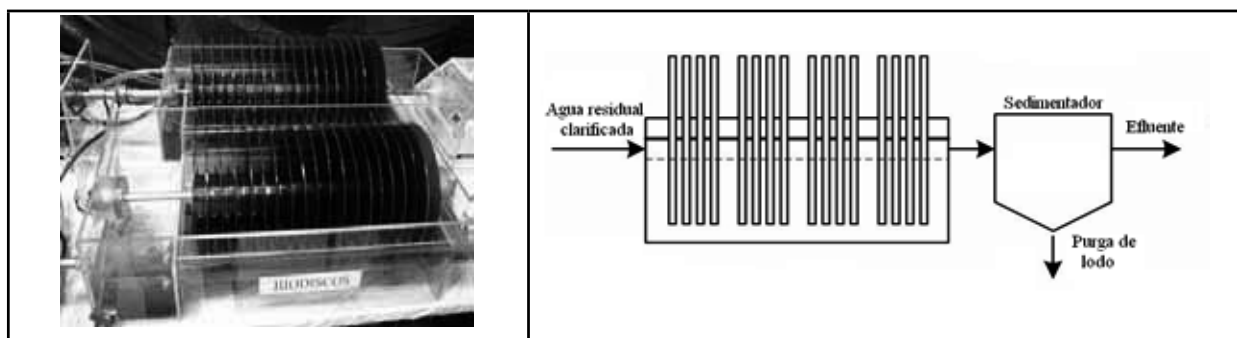


Figura 2. Diagrama general del sistema de biodiscos evaluado a escala de laboratorio

Tabla 1. Volumen de las unidades de los sistemas de tratamiento

Sistema de Tratamiento	Unidades	Volumen (L)
Convencional	Reactor	9.8
	Sedimentador secundario	7.8
Aireación extendida	Reactor	10.0
	Sedimentador secundario	6.3
Estabilización por contacto	Reactor de Contacto	3.5
	Reactor de Estabilización	6.9
	Sedimentador Secundario	6.3
Adsorción-Bio-oxidación (sistema A/B)	Reactor A	2.5
	Sedimentador Secundario 1	1.1
	Reactor B	12.0
	Sedimentador Secundario 2	4.5
Contactor biológico rotatorio – RBC o Biodiscos*	Biodiscos cada etapa	5.0
	Sedimentador secundario	1.0

* Dotado de dos etapas de discos para la operación en serie o en paralelo. En este estudio se operó solo una etapa con su respectivo sedimentador secundario.

2.2 Evaluación de los sistemas de tratamiento

2.2.1 Agua Residual

Se empleó como afluente a los sistemas, el agua residual cruda que ingresa a la PTAR-C, la cual fue sometida a un proceso previo de sedimentación convencional. El proceso de sedimentación se llevó a cabo con un TRH de 2 horas en un tanque de 1 m³ de capacidad; el agua clarificada se almacenaba en un tanque de 0.5 m³ para la alimentación diaria de los reactores.

2.2.2 Inóculo

Se desarrolló una etapa previa de crecimiento del lodo aerobio en batch que tuvo una duración de 30 días. Esta etapa consistió en proporcionar aireación al agua residual de tal manera que se simularan las condiciones de un reactor aireado y se favoreciera el crecimiento de bacterias, protozoos (ciliados, principalmente) y micrometazoarios (rotíferos, nemátodos y anélidos) que son los microorganismos típicos de sistemas de lodos activados (Madoni, 1994; Zhou et al., 2008). Una vez alcanzada la cantidad de inóculo necesaria para el arranque de los reactores (22.6 L de lodo concentrado), se procedió a la inoculación de los mismos. Para los sistemas de lodos activados se garantizó una concentración de sólidos suspendidos volátiles (SSV) en

el licor mixto alrededor de 3100 mg.L⁻¹ (aprox. 50% del volumen útil del reactor), valor que se encuentra dentro del rango promedio recomendado para todas las modalidades de lodos activados, que puede variar típicamente entre 1000 y 4000 mg.L⁻¹ dependiendo de las características del agua residual a tratar (Orozco, 2005). Para el sistema de biodiscos se adicionaron 10 litros de lodo, volumen suficiente para garantizar su contacto con toda el área superficial de los discos, el lodo acumulado en el fondo del sistema era evacuado gradualmente para evitar su descomposición. El lodo de inóculo presentó una concentración de SST de 8197 mg.L⁻¹ y SSV de 6148 mg.L⁻¹, equivalentes a una relación SSV/SST de 0.75.

2.2.3 Operación de los reactores

Se realizó por un periodo de 164 días, la cual consistió en la disminución gradual del TRH, teniendo como control la estabilidad de los sistemas, en términos de las eficiencias de reducción de DQO, DBO₅ y SST para todos los sistemas, carga orgánica volumétrica (COV), relación alimento microorganismos (A/M), sólidos suspendidos volátiles en el licor mixto (SSVLM) y Tiempo de retención celular (TRC) para los sistemas de lodos activados y carga orgánica (C.O) y carga hidráulica superficial (CHS) para el sistema

Tabla 2. Características del agua residual cruda de la ciudad de Cali y el agua clarificada usada como afluente a los reactores

Variable	Agua residual cruda					Agua residual clarificada					
	Min.	Prom.	Máx.	σ	n	Min.	Prom.	Máx.	σ	n	
Intervalo de pH (unidades)	6,0 - 10,0					5,4 - 8,0					118
Alcalinidad (mg.CaCO ₃ .L ⁻¹)	118	169	215	20	234	71	180	290	41	84	
DQO Total (mg.L ⁻¹)	235	490	802	107	243	92	286	755	119	68	
DBO ₅ Total (mg.L ⁻¹)	114	238	463	52	238	71	164	294	60	22	
Relación DBO/DQO	0.3	0.50	0.8	0.1	236	0.3	0.6	0.9	0.1	20	
SST (mg.L ⁻¹)	102	194	402	47	245	18	81	300	52	60	
SSV (mg.L ⁻¹)	74	131	223	52	238	2	74	300	44	49	
Relación SSV/SST	0.4	0.7	0.9	0.1	245	0.1	0.9	1.0	0.2	49	

Min: Mínimo, Prom: Promedio, Max: Máximo, σ : Desviación estándar, n: Numero de datos

Tabla 3. Condiciones operacionales evaluadas en los sistemas

Sistema	Rango evaluado TRH (h)	SSVLM (mg.L ⁻¹)	COV (kgDBO ₅ .(m ³ .d) ⁻¹)	Relación A/M (kgDBO ₅ .(kgSSVLM.d) ⁻¹)	TRC (d)
Convencional	4.0 - 8.0	956 - 1272	0.44 - 2.52	0.78 - 0.96	5 - 7
Aireación extendida	30.0 - 8.0	578 - 1545	0.11 - 0.62	0.16 - 0.43	14 - 45
Estabilización por contacto - Total	13.1 - 2.5		0.30 - 3.40	0.40 - 2.50	1 - 14
- Reactor de contacto	3.3 - 0.5	882 - 2332			
- Reactor de estabilización	9.8 - 2.0	792 - 2871			
Sistema A/B - Total	34.0 - 5.8				
- Reactor A (RA)	4.0 - 1.0	722 - 1816	0.56 - 3.81	0.60 - 2.37	1 - 8
- Reactor B (RB)	30.0 - 4.8	578 - 860	0.004 - 0.12	0.01 - 0.15	16 - 30
Biodiscos	22.0 - 0.8	CHS (m ₃ .(m ² .d) ⁻¹)		CO (gDBO ₅ .(m ² .d) ⁻¹)	
		0.006 - 0.169		1.09 - 36.22	

TRH: Tiempo de retención hidráulico, SSVLM: Sólidos Suspendidos Volátiles en el Licor Mixto, COV: Carga orgánica volumétrica, A/M: Alimento/Microorganismos, TRC: Tiempo de retención celular

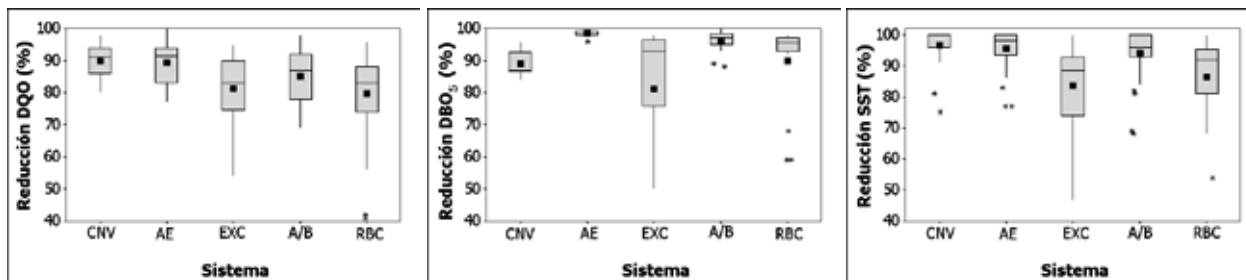


Figura 3. Eficiencias de reducción de DQO, DBO₅ y SST
 CNV: Convencional, AE: Aireación extendida, EXC: Estabilización por contacto

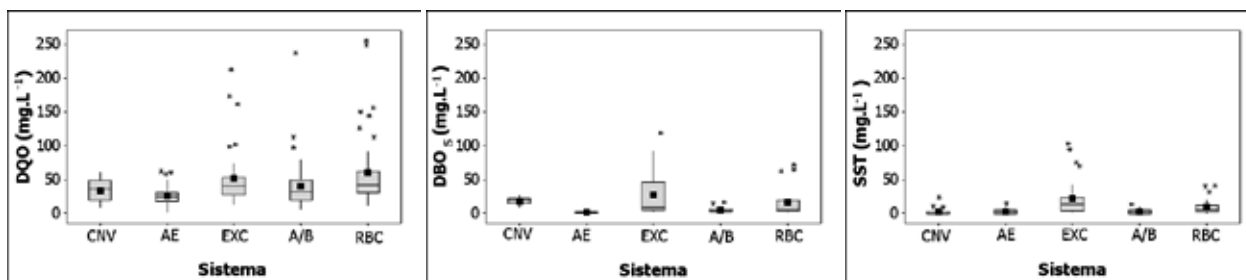


Figura 4. Concentración de DQO, DBO₅ y SST en el efluente de los sistemas
 CNV: Convencional, AE: Aireación extendida, EXC: Estabilización por contacto
 A/B: Adsorción / Bio-oxidación, RBC: Biodiscos

de biodiscos, el cual fue operado con una etapa de biodiscos y un sedimentador secundario al final del proceso.

2.2.4 Seguimiento y control del sistema

Se tomaron muestras puntuales en el afluente y efluente de los reactores, del licor mixto en los tanques de aireación de los sistemas de lodos activados y del lodo recirculado y purgado. Las variables medidas fueron pH, temperatura, alcalinidad, OD, DBO₅ Total, DQO Total, SST y SSV, los cuales fueron realizados según APHA, AWWA y WEF (2005). Para el análisis de los datos se utilizaron herramientas de estadística descriptiva utilizando el programa estadístico Minitab 14®, el cual se ejecutó durante su periodo de libre acceso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con Metcalf y Eddy (2003), el agua residual presentó una composición típica de agua residual doméstica de mediana a baja concentración, con un alto contenido de materia orgánica biodegradable, reflejado en una relación DBO₅/DQO superior a 0.5 y un adecuado nivel de nutrientes para el desarrollo de procesos biológicos aerobios, indicado por una relación DBO₅:N:P promedio de 100:20:8 (en el agua residual clarificada afluente a los reactores), valor que es superior al mínimo requerido para este tipo de procesos (Rittmann y McCarty, 2001). En la Tabla 2 se presentan las principales características del afluente. Respecto al proceso de clarificación que se realizó al agua residual cruda, se obtuvieron eficiencias de reducción promedio de 42, 31 y 58% para DQO Total, DBO₅ Total y SST, respectivamente, valores que estuvieron dentro del rango de las eficiencias alcanzadas por el proceso de tratamiento primario realizado en la PTAR-C, lo que garantizó la represen-

tatividad de los datos de calidad del agua residual afluente a los sistemas evaluados y además, acorde con los exigencias de un nivel de tratamiento primario (Metcalf y Eddy, 2003).

La Tabla 3 muestra los rangos operacionales evaluados para cada sistema, los cuales en general tuvieron en cuenta las recomendaciones de la literatura. Con relación a los SSVLM, debido a las características del agua residual (mediana a baja concentración), a medida que se estabilizaron los sistemas de lodos activados, las concentraciones fueron bajas y cercanas a 500 mg.L⁻¹, valor que de acuerdo con Grady et al. (1999) es la concentración mínima requerida para que ocurran procesos de biofloculación en un sistema de lodos activados.

Los valores de carga aplicada medida como COV y relación A/M en los sistemas de lodos activados, se basaron en las características de cada modalidad, los cuales pueden variar entre 0.1 y 10 kgDBO₅.(m³.d)⁻¹ y entre 0.05 y 10 kgDBO₅.(kgSSVLM.d)⁻¹, respectivamente. El reactor de biodiscos presentó valores de CHS y CO dentro de los valores típicos recomendados, los cuales se encuentran entre 0.06 y 0.24 m³.(m².d)⁻¹ para CHS y entre 3.1 y 20 gDBO₅.(m².d)⁻¹ para CO (Metcalf y Eddy, 2003; Rittmann y McCarty, 2001).

Durante las diferentes condiciones operacionales se obtuvieron eficiencias de reducción de DQO, DBO₅ y SST del agua residual clarificada alrededor del 80%, tal como puede apreciarse en la Figura 3. Este comportamiento evidencia la potencialidad de aplicación de todas las tecnologías evaluadas para el tratamiento secundario del efluente primario convencional de la PTAR-C, permitiendo garantizar las eficiencias establecidas por el decreto 1594 de 1984 que regula el uso del agua y los vertimientos de residuos líquidos sobre cuerpos receptores.

La Figura 4 muestra las concentraciones promedio de DQO, DBO₅ y SST obtenidas en el efluente de los sistemas de tratamiento, las cuales fueron menores a 50 mg.L⁻¹. De acuerdo con estudios realizados por Oliveira y von Sperling (2008), estas concentraciones representan una buena calidad de efluente, suficiente para cumplir con estándares de calidad adoptados por diferentes estados de Brasil y algunos países en desarrollo donde se han establecido concentraciones máximas para DQO de 200 mg.L⁻¹, DBO₅ de 60 mg.L⁻¹ y SST de 60 mg.L⁻¹.

Aunque los sistemas mostraron un comportamiento similar en cuanto a calidad del efluente y eficiencias de reducción de materia orgánica, cada uno presentó una mejor respuesta frente a determinadas condiciones de operación, lo que representó un aspecto importante para la selección desde el punto de vista operacional de las alternativas más apropiadas para el tratamiento del efluente primario convencional de la PTAR-C.

La modalidad convencional obtuvo el mejor desempeño con TRH de 8 h; sin embargo, en un rango de operación entre 4 y 6 h se pueden obtener resultados favorables, con eficiencias de reducción de DQO, DBO₅ y SST superiores al 80%. Para el TRH de 2 h aunque el sistema logró un buen desempeño; se observó una marcada susceptibilidad del sistema a sobrecargas hidráulicas, razón por la cual no se recomienda esta condición operacional.

La modalidad de aireación extendida presentó respuestas favorables a sobrecargas orgánicas durante todas las condiciones evaluadas y logró operar eficientemente con un TRH de 8 h, el cual es menor al mínimo recomendado para esta modalidad (16 h). El rango óptimo de operación se encontró entre 16 y 12 h, en los cuales las eficiencias alcanzadas en la reducción de DQO, DBO₅ y SST se mantuvieron alrededor del 90%.

El desempeño presentado por los sistemas convencional y aireación extendida, estuvo acorde con los valores reportados por Oliveira y von Sperling (2005) para sistemas de lodos activados en estas modalidades, tratando agua residual doméstica, cuyas eficiencias de reducción promedio reportadas fueron de 81, 85 y 76 % para DQO, DBO y SST, respectivamente.

Para la modalidad de estabilización por contacto el rango óptimo de operación, se encontró para un TRH_{Total} (TRH_{RC}+TRH_{RE}) entre 3.3 y 5.0 horas, lo que en comparación con las otras modalidades evaluadas, representa un menor requerimiento de área. De acuerdo con Sarioglu et al. (2003) respecto a la modalidad convencional esta reducción puede estar alrededor de un 30%, debido principalmente a que en el RE se pueden llegar a manejar elevadas concentraciones de SSVLM que también es una variable que permite reducir los volúmenes de tratamiento. Para esta modalidad se observó un comportamiento favorable frente a sobrecargas orgánicas (valores de COV superiores a 1.2 kgDBO₅.(m³.d)⁻¹), las cuales no afectaron la calidad del efluente. Ante sobrecargas hidráulicas, evidenciadas durante la evaluación del TRH_{Total} de 2.5 h (TRH de 0.5 h en RC y 2 h en RE), se presentó una disminución del desempeño, ya que debido a los bajos TRH, se requería de un mayor control y mantenimiento de los difusores de aire y de las tuberías y mangueras de conducción y descarga. Se observó que cualquier obstrucción en las mangueras o mal funcionamiento de los aireadores ocasionaba que el agua residual sin adecuado tratamiento, saliera con el efluente del sistema, deteriorando la calidad del mismo. Por otro lado, los elevados caudales también

generaban el arrastre de pequeños flocs que incrementaban la materia orgánica en el efluente aumentando los sólidos, lo que generó que se reportaran picos de SST alrededor de 100 mg.L⁻¹.

El sistema A/B obtuvo el mejor desempeño para un rango de TRH_{Total} entre 8.7 y 5.8 horas; en términos de proceso, presentó un comportamiento similar al reactor de estabilización por contacto, puesto que debido a los bajos TRH en RA, se favorecieron procesos de bio-adsorción en este reactor. Por otro lado, de acuerdo con Brazil (2006) esta modalidad tiene la ventaja de favorecer procesos de nitrificación en RB que mejoran la calidad del efluente final; sin embargo, al requerir una línea de sedimentación intermedia entre ambos reactores, incrementa el requerimiento de área y la complejidad de operación del sistema.

Otro aspecto observado para el sistema A/B, correspondió a las eficiencias promedio de DQO, DBO₅ y SST medidas en el efluente del RA, las cuales variaron entre 70 y 90%, mientras que en RB variaron entre 38 y 55%; aunque esto era esperado de acuerdo con la configuración del sistema, se encontró que en términos de reducción del contenido de materia orgánica carbonácea, se estaría subutilizando esta tecnología ya que la mayor parte de la eliminación de materia orgánica ocurre en la primera etapa del proceso y dado los alcances de este estudio no se estarían optimizando las condiciones operacionales para el aprovechamiento de los procesos de transformación de nitrógeno que pueden ocurrir en el sistema.

Para el sistema de biodiscos se obtuvo el mejor desempeño para un TRH entre 2.0 y 4.0 horas, logrando operar satisfactoriamente con TRH menores comparado con los sistemas de lodos activados evaluados, requiriéndose menor área para su implementación; sin embargo, se observó que el sistema es vulnerable frente a los cortes en el suministro eléctrico lo que puede causar el desprendimiento de la biomasa adherida a los discos y la desestabilización del sistema, ocasionando a su vez mayores periodos de adaptación después de este tipo de eventos en comparación con lo observado en los sistemas de lodos activados. De acuerdo con los resultados, se definió que entre las cuatro modalidades de lodos activados evaluados, la convencional y la de estabilización por contacto mostraron la mayor aplicabilidad para el tratamiento del efluente primario convencional de la PTAR-C, debido a que presentaron eficiencias de reducción de materia orgánica superiores al 80% y mostraron ventajas significativas en torno a los requerimientos de área en comparación con las modalidades de aireación extendida y sistema A/B, por lo que se recomienda su evaluación a escala piloto para definir las condiciones operacionales que garanticen el mejor desempeño de estos sistemas.

Respecto al sistema de biodiscos, su desempeño en términos de reducción de DQO, DBO₅ y SST mostró la potencialidad de aplicación para el tratamiento del efluente primario de la PTAR-C; sin embargo, dada la vulnerabilidad del sistema a presentar desprendimiento de biomasa se considera necesario realizar otros estudios que permitan disminuir los problemas operacionales asociados al desprendimiento de la biomasa y desestabilización del sistema y determinar si es una alternativa técnicamente viable para su aplicación en el municipio de Cali.

4. CONCLUSIONES

La evaluación a escala laboratorio de las alternativas de tratamiento biológico aerobio en suspensión y adherido mostraron la viabilidad y potencialidad de su aplicación para el tratamiento del efluente primario convencional de la PTAR-C, lográndose eficiencias de reducción de DQO, DBO₅ y SST superiores al 80%, garantizando un efluente que cumple con la normatividad colombiana vigente para vertimientos de residuos líquidos sobre fuentes superficiales.

Entre los sistemas evaluados, las modalidades convencional y estabilización por contacto resultaron más atractivas como alternativas de tratamiento secundario del afluente de la PTAR-C, ya que alcanzaron eficiencias de reducción de materia orgánica superiores al 80%, con los menores TRH (entre 4 y 6 h para convencional; 3.3 y 5.0 h para estabilización por contacto), lo cual disminuye los requerimientos de área frente a las modalidades aireación extendida y A/B. El sistema de biodiscos, aunque mostró un buen desempeño para el tratamiento del efluente primario convencional de la PTAR-C, su aplicabilidad a escala real podría verse limitada debido a los problemas operacionales evidenciados durante la evaluación del sistema, asociados principalmente al desprendimiento de la biomasa ocasionada por la suspensión ocasional del fluido eléctrico.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo técnico y económico prestado por EMCALI EICE ESP y la Universidad del Valle para el desarrollo del estudio.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Ávila, O. y Ramírez, W. (1989). Diseño, Construcción, Montaje y puesta en marcha de un sistema de discos biológicos rotatorios a escala de laboratorio. *Revista ACODAL*, 142, 35-50
2. Brazil, B. L. (2006). Performance and operation of a rotating biological contactor in a tilapia recirculating aquaculture system. *Aquacultural engineering*, 34, 261-274
3. Castillo, F. y Vivas, F. (1996). Tratamiento de Aguas Residuales, de una Empresa Papelera, con Sistema de Biodiscos. *Revista ACOTEPAC*, 29, 17-23
4. Chaves M. E. A. (2003). Tratamiento de efluentes por processo de lodos ativados. III Fórum de Estudos Contábeis, Rio Claro - São Paulo Brasil
5. Díaz, B. (2002). Estado del arte sobre el tratamiento biológico para los residuales de Punta Periquillo I. *Digestión Aerobia*. *Revista Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 23(1)
6. Droppelmann, V., López, R. y Wilkes, M. (2001). Evaluación de una Planta de Tratamiento de Aguas Servidas en Base a Biodiscos. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental ABES. Brasil
7. Grady, C. P. L., Daigger G. T. y Lim, H. C. (1999). *Biological wastewater treatment*. CRC Press
8. Madoni, P. (1994). A sludge biotic index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plants based on the microfauna analysis. *Water Res.*, 28 (1), 67-75
9. Mba, D., Bannister, R.H. y Findlay, G.E. (1999). Mechanical redesign of the rotating biological contactor. *Water Res.*, 33(18), 3679-3688
10. Mendonça, L. C. (2002). Microbiologia e cinética de sistema de lodos ativados como póstratamento de reator anaerobio de leito expandido. Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil, Área de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo
11. Ministerio de Agricultura. Decreto 1594 del 26 de Junio de 1984. Colombia.
12. Metcalf y Eddy. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. Fourth Edition. McGraw-Hill. USA.
13. Nuhoglu A., Keskinler B. y Yıldiz E. (2005). Mathematical modelling of the activated sludge process—the Erzincan case. *Process Biochem.*, 40(7), 2467-2473.
14. Oliveira, S. C. y von Sperling, M. (2008). Reliability analysis of wastewater treatment plants. *Water Res.*, 42, 1182-1194
15. Oliveira, S. C y von Sperling, M. (2005). Avaliação de 166 ETes em operação no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte 1-análise de desempenho. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 10(4)
16. Orozco A. (2005). Bioingeniería de aguas residuales. Teoría y diseño. Asociación Colombiana de Ingeniería-ACODAL
17. Patwardhan, A. W. (2003). Rotating Biological Contactors: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2035-2051
18. Rittmann B. E. y McCarty, P. (2001). *Biología del Medio Ambiente*. Principios y Aplicaciones. Ed. McGraw Hill. España
19. Sarioglu, M., Orhon, D., Görgün, E. y Artan, N. (2003). Design procedure for carbon removal in contact stabilization activated sludge process. *Water Sci. Technol.*, 48(11-12), 285-292
20. Standard methods. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. (21th edn.). Washington DC: American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation (APHA, AWWA and WEF)”.
21. von Sperling, M. (2007). *Biological wastewater treatment: Activated sludge and aerobic biofilm reactors*. Volumen 5. IWA Publishing. New Delhi, India
22. Zhou, K., Xu, M., Liu, B. y Cao, H. (2008). Characteristics of microfauna and their relationships with the performance of an activated sludge plant in China. *J. Environ. Sci.(China)*, 20, 482-486

Microwave assisted synthesis of 3,5-diaryl-6-carbethoxy cyclohex-2-en-1-ones on solventless inorganic solid support and their antibacterial activities

Ravindra S Roy, Jagveer S Chundawat, Shiv S Dulawat*

Department of chemistry, B.N.P.G. College, Udaipur-313001 (Raj) India

Síntesis asistida por microondas de 3,5-diaril-6-carbetoxi ciclohex-2-en-1-onas en soporte inorgánico sólido sin disolvente y su actividad antibacteriana.

Síntesi assistida per microones de 3,5-diaril-6-carbetoxi ciclohex-2-en-1-ones en suport inorgànic sòlid sense dissolvent i la seva activitat antibacteriana.

Recibido: 14 de septiembre de 2011; aceptado: 11 de octubre de 2011

RESUMEN

Se han sintetizado varios derivados de 3,5-diaril-6-carbetoxi ciclohex-2-en-1-onas (4a-g), por reacción de acetoacetato de etilo con chalconas substituidas en fase disuelta convencional (acetona y K_2CO_3 anhidro) y asistida por microondas (piperidina/ Al_2O_3 básica). A partir del estudio comparativo hemos concluido que se puede llevar a cabo una síntesis eficiente en medio seco de 3,5-diaril-6-carbetoxi ciclohex-2-en-1-onas, bajo radiación con microondas, en un horno microondas doméstico, con una velocidad de reacción aumentada y mejores rendimientos. La estructura de los compuestos se justifica mediante datos analíticos y espectroscópicos. Se han estudiado también relaciones estructura-actividad de los compuestos sintetizados

Palabras clave: actividad antibacteriana, alúmina básica, chalconas , ciclohexenona, irradiación con microondas.

SUMMARY

A variety of 3,5-diaryl-6-carbethoxy cyclohex-2-en-1-ones derivatives (4a-g) were synthesized by the reaction of ethylacetoacetate with substituted chalcones in conventional (acetone & anhy. K_2CO_3) and microwave assisted solution phase (acetone & anhy. K_2CO_3) and dry media (basic Al_2O_3 /piperidine). From the comparative study we have concluded that efficient dry media synthesis of 3,5-diaryl-6-carbethoxy cyclohex-2-en-1-ones under microwave irradiation can be carried out in domestic microwave

oven with enhanced reaction rates and improved yields. The structure of compounds are supported by spectral and analytical data. The structure activity relationship of synthesized compounds have also been studied.

Keywords: antibacterial activity, basic alumina, chalcones, cyclohexenone , microwave irradiation

RESUM

S'han sintetitzat diversos derivats de 3,5-diaril-6-carbetoxi ciclohex-2-en-1-ones (4a-g), per reacció d'aceto-acetat d'etil amb chalcones substituïdes en fase dissolta convencional (acetona i K_2CO_3 anhidre) i assistida per microones (piperidina/ Al_2O_3 bàsica). A partir de l'estudi comparatiu hem conclòs que es pot dur a terme una síntesi eficient en medi sec de 3,5-diaril-6-carbetoxi ciclohex-2-en-1-ones, sota radiació amb microones, en un forn microones domèstic, amb una velocitat de reacció augmentada i millors rendiments. L'estructura dels compostos es justifica mitjançant dades analítiques i espectroscòpics. S'han estudiat també relacions estructura-activitat dels compostos sintetitzats

Paraules clau: activitat antibacteriana, alúmina bàsica, chalcones , ciclohexenona, irradiació amb microones.

*Corresponding author: rsr178@yahoo.co.in

INTRODUCTION

Green Chemistry¹⁻¹⁰ (environmentally benign chemistry) is not different from traditional chemistry in as much as it embraces the same creativity and innovation that has always been central to classical chemistry.

But with an increase in environmental consciousness throughout the world, there is a challenge for chemists to develop new products, processes and services that achieve necessary social, economical and environmental objectives. By using these technologies energy input reduces, improvement of selectivity, shortening of reaction time occurs. Some reactions, which are not possible with single heating, can be possible with above technique. In current aspects development of more sustainable products and energy efficient processes with reducing waste are discussed in emerging green technologies. Use of energy sources like light, microwave, ultrasound and electricity are more clean, and efficient.

As we know chalcones are valuable intermediates in organic synthesis¹¹ and exhibit a multitude of biological activities^{12,13}. From a chemical point of view, an important feature of chalcones is the ability to act as activated unsaturated system in conjugated addition reactions of carbanions in the presence of basic catalysts.¹⁴ This type of reaction may be exploited with the view of obtaining highly functionalized cyclohexene derivatives^{15,16}, but is more commonly used for the preparation of 3,5-diaryl-6-carbethoxycyclohexenones via Michael addition of ethyl acetoacetate. Cyclohexenones are efficient synthons in building spiranic compounds¹⁷ or intermediates in the synthesis of fused heterocycles such as benzoselenadiazoles and benzothiadiazoles¹⁸, benzopyrazoles and benzisoxazoles¹⁹ or carbazole derivatives²⁰ with diverse biological activities. Further cyclohexenone have been popular substrate for the generation of variety of intermediate compounds. Some of these compounds and their derivatives possess a wide range of biological activities. Cyclohexenone are also known as a useful chiral²¹ building block for preparation of asymmetric²² enantioselective²³, stereoselective²⁴, regioselective²⁵, and substituted cyclohexenone rings²⁶.

In this paper we have described microwave assisted synthesis of 3,5-diaryl-6-carbethoxy cyclohex-2-en-1-ones on solventless inorganic solid support^{27,28}. The antibacterial activities against four bacterial strains are also described

MATERIAL AND METHODS

General Procedures. Melting points are uncorrected and were recorded using open-end capillaries. Thin layer chromatography of synthesised compounds was performed on silicagel-G plates using benzene-ethylacetate (9:1) solvent system and iodine as visualising agent. The IR spectra of synthesised compound were recorded on DIGILAB FTS-14 or Perkin-Elmer 157P spectrophotometer in KBr (ν_{\max} in cm^{-1}). ¹H NMR was recorded on CDCl₃ on a varian CFT-20 or Bruker DRX-300 (300 MHz) spectrometer using TMS as internal standard (chemical shifts in δ , ppm). FAB MS was recorded on Jeol SX-102 spectrometer. All compounds gave satisfactory elemental analysis and spectral data. All the reactions were carried out in a domestic microwave oven (Kenstar, output energy 1200W, frequency 2450 MHz, model No. MO9706).

RESULTS AND DISCUSSION

In the present work we have carried out reaction for the synthesis of substituted chalcones using variously substituted benzaldehydes and acetophenones. These substituted chalcones were taken for the reaction with ethylacetoacetate to give cyclohexenone derivative

The reaction of substituted chalcones and ethylacetoacetate on solid phase using basic alumina under microwave irradiation (MWI) afforded the substituted 3,5-diaryl-6-carbethoxy cyclohex-2-en-1-ones 4a-g within (4-6) min as compared to solvent phase under microwave irradiation (5-10 min) and conventionally (3-6 hrs)

It seems that under basic conditions, the active methylene group of acetoacetic ester is first converted to a carbanion species, which in turn attacks at β carbon of the enone system in a Michael type of addition reaction followed by intramolecular cyclocondensation, resulting 3,5-diaryl-6-carbethoxy cyclohex-2-en-1-ones (4a-g)

The structure of the synthesized compound were established on the basis of their analytical and spectroscopic data.

The infra red spectra of cyclohexenones exhibited absorption bands of 3600-3040 cm^{-1} (-OH), 3020-2800 cm^{-1} (Ar-H and aliphatic C-H) 1730-1700 cm^{-1} (ester >C=O) and 1630-1600 cm^{-1} (α , β -unsaturated >C=O). The two major aromatic c=c frequencies in the region 1600-1400 cm^{-1} are among the strongest observed occur in the region 1580-1570 cm^{-1} and 1460-1430 cm^{-1} . 1450 cm^{-1} and 1370 cm^{-1} for -CH deformation and 1240 cm^{-1} for C-O stretching vibration. IR bands in the region 860-750 cm^{-1} are due to substituted phenyl rings

The PMR spectrum showed a triplet at δ 1.2-1.3 (-CH₂) and quartet at 4.1-4.2 (-CH₂) for -O-CH₂-CH₃. The C₂-H olefinic proton appeared as a singlet at δ 6.2-6.25. The methylene proton of C4-H were observed as two doublets at δ 3.01-3.1. The C5-H appears as a multiplet at δ 3.2-3.54. While the proton at C6-H was observed as doublet at δ 3.89-4.04. Multiplets due to aromatic protons was observed at δ 6.7-7.4.

The mass spectrum supported the formation of the compound as the molecular ion peak M⁺ that correspond to its molecular weight. Whereas, the base peak was observed due to the loss of ester group and other fragments of mass value.

In conclusion reaction of chalcone with ethyl acetoacetate in presence of inorganic solid support (basic alumina) under MWI resulted cyclohexenone derivatives (4a-g) via Michael addition followed by an intramolecular cyclocondensation. This process has advantages over conventional methods, such as shorter reaction time, higher yield, solvent free and environmentally benign. The synthesized compounds may serve as useful intermediate for the synthesis of structurally diverse heterocycles

Antibacterial activity

All the synthesized compounds (4a-g) were screened for their in vitro antibacterial activity against gram positive *S. aureus*, *S. fecalis* and Gram negative bacteria *P. mirabilis* and *P. aeruginosa* by the paper disc diffusion method. The zone of inhibition was measured in mm/cm. Standard drug Amicacin and Amoxycylav for gram positive and Tobramycin & Amoxicillin for gram negative were used for comparison. The zone of inhibition was compared with the standard drug after 24 hr of incubation at 25° C. All

the compounds (4a-g) exhibited moderate to good activity against test organism.

This observed that compound **4a** ($R_3 = OH$), **4b** ($R_2 = OCH_3$, $R_3 = OH$) **4c** ($R_2 = R_3 = OH$) **4d** ($R_1 = R_3 = OH$) **4e** ($R_2 = R_5 = OH$, $R_4 = OCH_3$) against *S. aureus*, compound **4a** ($R_3 = OH$) **4d** ($R_1 = R_3 = OH$) **4f** ($R_2 = R_4 = OCH_3$, $R_5 = OH$) **4g** ($R_1 = R_5 = OH$, $R_4 = OCH_3$) against *S. fecalis*, compound **4a** ($R_3 = OH$) **4b** ($R_2 = OCH_3$, $R_3 = OH$) **4c** ($R_2 = R_3 = OH$) **4d** ($R_1 = R_3 = OH$) **4f** ($R_2 = R_4 = OCH_3$, $R_5 = OH$) **4g** ($R_1 = R_5 = OH$, $R_4 = OCH_3$) against *P. mirabilis* and compound **4a** ($R_3 = OH$) **4b** ($R_2 = OCH_3$, $R_3 = OH$) **4c** ($R_2 = R_3 = OH$) **4d** ($R_1 = R_3 = OH$) **4g** ($R_1 = R_5 = OH$, $R_4 = OCH_3$) against *P. aeruginosa* are showing excellent antibacterial activity and it may be concluded that these compounds stand to be promising antibacterial agents. Results are summarized in Table 1

General Procedure for the synthesis of 3,5-diaryl-6-carbethoxy cyclohex-2-en-1-ones (4a-g)

(A) Conventional Method:

To a solution of substituted chalcones (0.1 mole) in acetone (40ml) was added ethylacetoacetate (0.2 mole) and anhydrous K_2CO_3 (0.4 mole). The reaction mixture was stirred for 3-6 hours and kept for over-night at room temperature. The mixture was filtered and the filtrate on concentration under reduced pressure give a solid, which on crystallisation from ethanol afforded analytical samples of compounds (4a-g)

(B) Microwave irradiation solution phase (acetone)

To a solution of substituted chalcone (0.1 mole) in acetone (25-30ml) was added ethylacetoacetate (0.2 mole) and anhydrous K_2CO_3 (0.4 mole). The mixture was irradiated in a microwave oven (35% microwave power) for 5-10 min. After the completion of reaction (tlc examination), the reaction mixture was cooled at room temperature and filtered. The mother liquor, evaporated to dryness. The residual

Table 1 Antibacterial activity of synthesized 3,5-diaryl-6-carbethoxy cyclohex-2-en-1-ones (4a-g) (Zone of Inhibition in mm.): -

Compound No. & Standard Drug	Gram Positive		Gram Negative	
	<i>S. aureus</i>	<i>S. fecalis</i>	<i>Protius mirabilis</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
4a-14	31	25	24	23
4b-15	28	11	23	21
4c-16	24	10	23	21
4d-17	23	24	25	23
4e-18	31	16	13	16
4f-19	15	34	24	10
4g-20	16	25	28	23
Amicacin	31	34	-	-
Amoxyclav	29	33	-	-
Tobramycin	-	-	28	26
Amoxicillin	-	-	29	26

Table - 2: Comparison of reaction time & Yield of compounds (4a-g).

Comp. No.	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	Reaction time			Yield (%)		
						Class-ical (hr.)	Sol. Phase (acetone) (min)	Solid phase Al_2O_3 (min)	Class-ical	Sol. Phase (acetone)	Solid phase Al_2O_3
4a	H	H	OH	H	H	4	5	4	65	78	87
4b	H	OCH_3	OH	H	H	5	8	6	63	74	79
4c	H	OH	OH	H	H	6	7	5	57	71	84
4d	OH	H	OH	H	H	4	6	5	72	80	83
4e	H	OH	H	OCH_3	OH	5	9	6	60	69	78
4f	H	OCH_3	H	OCH_3	OH	5	10	7	63	74	70
4g	OH	H	H	OCH_3	OH	3	8	6	67	76	81

crude mass is crystallized with suitable solvent to give compounds (4a-g).

(C) Solid Phase Microwave Assisted Method (Basic alumina & piperidine):

A mixture of substituted chalcone (0.01 mol), ethylacetate (0.02 mol) and piperidine (1-2 ml) was dissolved in ethanol (5-10 ml) and taken in a 100 ml borosil flask. To this 4-5 gm of basic alumina was added and the reactants properly mixed with the help of a glass rod. Adsorbed material was dried in air and irradiated inside the microwave oven at medium power level (50%) intermittently at 30 sec. intervals for a period of 4-6 minute. On completion of reaction (tlc examination), the mixture was cooled at room temperature, extracted with ethanol. Removal of the solvent and subsequent recrystallization with proper solvents resulted compounds (4a-g). Reaction time & yields from different methods are summarized in table 2

The authenticity of the compounds obtained by methods (A), (B) and (C) was confirmed by m.m.ps., co-tlc and IR spectral results.

(4a) 3- Phenyl -5- (2- hydroxy phenyl) -6- carbethoxy cyclohex -2- en -1- ones

Light Yellow, m.p. 48° C , Anal. Calcd. For C₂₁H₂₀O₄ (336) : C 74.98 H 5.99 Found: 74.95 H 5.96. **IR (KBr) cm⁻¹** 3558, 3348, 3045, 2981, 2364, 1720(vC=O ester), 1660(vC=O ketone), 1643, 1580, 1480, 1423, 1361, 1289, 1239, 1100, 1088, 772, 771, 624 **NMR (CDCl₃, δppm):**

1.32 [t, 3H, -OCH₂ - CH₃], 4.21 [q, 2H, -O -CH₂ - CH₃], 6.24 [s, 1H, C₂H, ethylene], 3.14 [dd, 1H, H_α, methylene], 3.03 [dd, 1H, H_β, methylene], 3.22-3.56 [m, 1H, C₅H methylene], 3.81 [d, 1H, C₆H, methylene], 6.86-7.48 [m, broad & unresolved, Ar.-H], 9.71 [s, 1H, OH], **MS(m/z) :** 336[M]⁺, 321[M-CH₃]⁺, 319[M-OH]⁺, 232[M-C₄H₈O₃]⁺, 307[M-C₂H₅]⁺, 291[M-C₂H₅O]⁺, 263[M-C₃H₅O₂]⁺, 262[M-C₃H₆O₂]⁺, 261[M-C₃H₇O₂]⁺, 230[M-C₄H₁₀O₃]⁺, 218[M-C₅H₁₀O₃]⁺, 206[M-C₆H₁₀O₃]⁺, 180[M-C₈H₁₂O₃]⁺, 77[M-C₁₅H₁₅O₄]⁺.

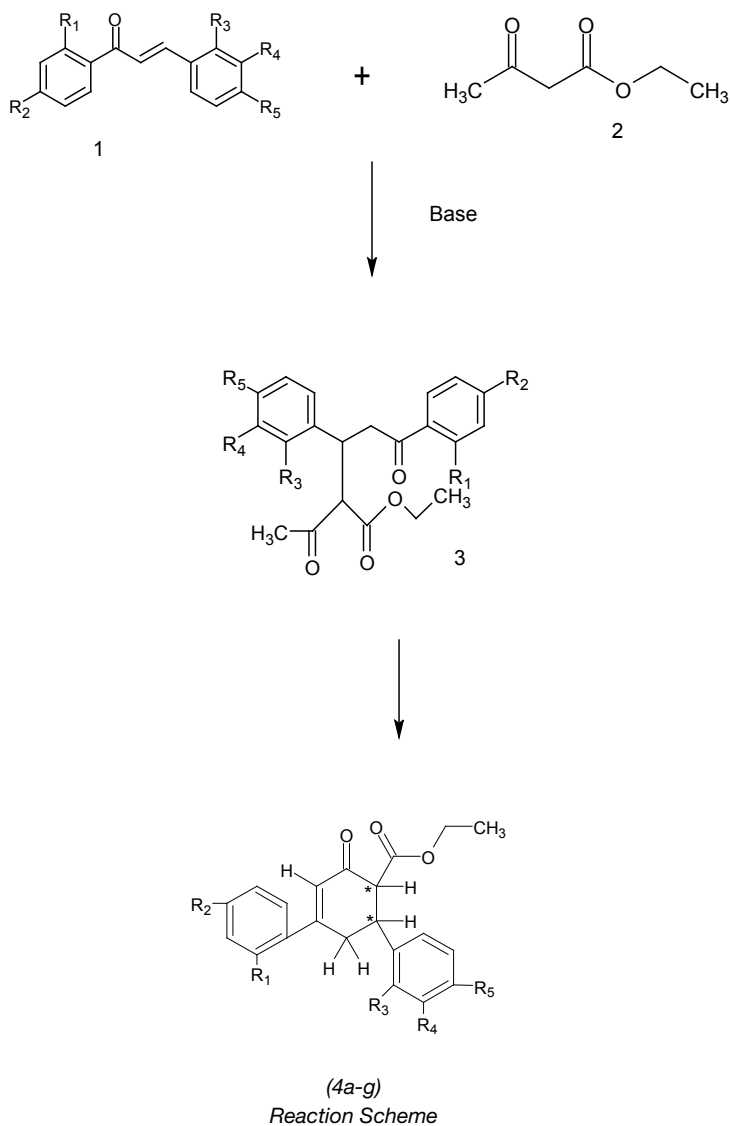
(4b) 3-(4'-Methoxy phenyl) -5-(2-hydroxy phenyl) -6-carbethoxy cyclohex-2-en-1- ones

Light Yellow, m.p. 60° C , Anal. Calcd. For C₂₂H₂₂O₅ (366) C 72.10 H 6.07 Found: 72.12 H 6.05. **IR (KBr) cm⁻¹** 3444, 3060, 3026, 2919, 2850, 2364, 1947, 1875, 1805, 1726(vC=O ester), 1655(vC=O ketone), 1599, 1491, 1451, 1352, 1258, 1116, 1069, 1027, 906, 836, 756, 699 **NMR (CDCl₃, δppm):**

1.34 [t, 3H, -OCH₂ - CH₃], 4.22 [q, 2H, -O -CH₂ - CH₃], 6.24 [s, 1H, C₂H, ethylene], 3.15 [dd, 1H, H_α, methylene], 3.02 [dd, 1H, H_β, methylene], 3.21-3.56 [m, 1H, C₅H methylene], 3.83 [d, 1H, C₆H, methylene], 6.76-7.38 [m, broad & unresolved, Ar.-H], 9.72 [s, 1H, OH], 3.84 [s, 3H, OCH₃] **MS(m/z) :** 366[M]⁺, 351[M-CH₃]⁺, 337[M-C₂H₅]⁺, 321[M-C₂H₅O]⁺, 293[M-C₃H₅O₂]⁺, 292[M-C₃H₆O₂]⁺, 291[M-C₃H₇O₂]⁺, 274[M-C₃H₈O₃]⁺, 262[M-C₄H₈O₃]⁺, 251[M-C₅H₇O₃]⁺, 242[M-C₄H₁₂O₄]⁺, 239[M-C₆H₇O₃]⁺, 231[M-C₅H₁₁O₄]⁺, 205[M-C₇H₁₃O₄]⁺.

(4c) 3- (4'- Hydroxy phenyl) -5- (2- hydroxy phenyl) -6- carbethoxy cyclohex -2- en -1- ones

Yellow, m.p. 67° C , Anal. Calcd. For C₂₁H₂₀O₅ (352) C 71.60 H 5.73 Found: 71.58 H 5.72. **IR (KBr) cm⁻¹** 3600, 3251, 3048, 2981, 2365, 1730(vC=O ester), 1663(vC=O ketone), 1588, 1485, 1420, 1370, 1295, 1245, 1103, 1092, 735, 773, 630 **NMR (CDCl₃, δppm):** 1.33 [t, 3H, -OCH₂ - CH₃], 4.21 [q, 2H, -O -CH₂ - CH₃], 6.22 [s, 1H, C₂H, ethylene], 3.14 [dd, 1H, H_α, methylene], 3.07 [dd, 1H, H_β, methylene], 3.24-3.58 [m, 1H, C₅H methylene], 3.95 [d, 1H, C₆H, methylene], 6.74-7.42 [m, broad & unresolved, Ar.-H], 9.71 [s, 1H, OH],



9.46 [s, 1H, OH] **MS(m/z) :** 352[M]⁺, 337[M-CH₃]⁺, 323[M-C₂H₅]⁺, 318[M-O₂H₂]⁺, 307[M-C₂H₅O]⁺, 278[M-C₃H₆O₂]⁺, 277[M-C₃H₇O₂]⁺, 263[M-C₃H₅O₃]⁺, 231[M-C₄H₉O₄]⁺, 217[M-C₅H₁₁O₄]⁺, 205[M-C₆H₁₁O₄]⁺, 179[M-C₈H₁₃O₄]⁺, 92[M-C₁₅H₁₆O₄]⁺.

(4d) 3- (2'- Hydroxy phenyl) -5- (2- hydroxy phenyl) -6- carbethoxy cyclohex -2- en -1- ones

Light Yellow, m.p. 50° C , Anal. Calcd. For C₂₁H₂₀O₅ (352) C 71.62 H 5.71 Found: 71.58 H 5.72. **IR (KBr) cm⁻¹** 3672, 3446, 3048, 2980, 2366, 1731(vC=O ester), 1667(vC=O ketone), 1598, 1487, 1421, 1375, 1298, 1249, 1105, 1091, 735, 770, 632 **NMR (CDCl₃, δppm):** 1.34 [t, 3H, -OCH₂ - CH₃], 4.21 [q, 2H, -O -CH₂ - CH₃], 6.26 [s, 1H, C₂H, ethylene], 3.04 [dd, 1H, H_α, methylene], 2.96 [dd, 1H, H_β, methylene], 3.27-3.58 [m, 1H, C₅H methylene], 3.99 [d, 1H, C₆H, methylene], 6.83-7.39 [m, broad & unresolved, Ar.-H], 9.84 [s, 1H, OH], 11.85 [s, 1H, OH] **MS(m/z) :** 352[M]⁺, 337[M-CH₃]⁺, 323[M-C₂H₅]⁺, 318[M-O₂H₂]⁺, 307[M-C₂H₅O]⁺, 279[M-C₃H₅O₂]⁺, 278[M-C₃H₆O₂]⁺, 277[M-C₃H₇O₂]⁺, 231[M-C₄H₉O₄]⁺, 229[M-C₄H₁₁O₄]⁺, 217[M-C₅H₁₁O₄]⁺, 205[M-C₆H₁₁O₄]⁺, 179[M-C₈H₁₃O₄]⁺, 92[M-C₁₅H₁₆O₄]⁺.

(4e) 3- (4'- Hydroxy phenyl) -5- (4- hydroxy -3- methoxy phenyl) -6- carbethoxy cyclohex -2- en -1- ones

Dark Yellow, m.p. 72° C, Anal. Calcd. For C₂₂H₂₂O₆ (382) C 69.12 H 5.79 Found: 69.10 H 5.80. IR (KBr) cm⁻¹ 3601, 3334, 3050, 3021, 2918, 2845, 2367, 1941, 1875, 1720(vC=O ester), 1660(vC=O ketone), 1583, 1478, 1433, 1352, 1258, 1107, 1055, 1011, 890, 750, 695 NMR (CDCl₃, δppm): 1.36 [t, 3H, -OCH₂ - CH₃], 4.27 [q, 2H, -O -CH₂ - CH₃], 6.21 [s, 1H, C₂H, ethylene], 3.14 [dd, 1H, H_α, methylene], 3.06 [dd, 1H, H_β, methylene], 3.23-3.54 [m, 1H, C₅H methane], 3.95 [d, 1H, C₆H, methane], 6.76-7.23 [m, broad & unresolved, Ar.-H], 9.86 (s, 1H, OH), 3.82 [s, 3H, OCH₃], 7.25 [s, 1H, OH] MS(m/z) : 382[M]⁺, 367[M-CH₃]⁺, 353[M-C₂H₅]⁺, 337[M-C₂H₅O]⁺, 308[M-C₃H₆O₂]⁺, 307[M-C₃H₇O₂]⁺, 293[M-C₃H₅O₃]⁺, 290[M-C₃H₆O₃]⁺, 252[M-C₆H₁₀O₃]⁺, 247[M-C₅H₁₁O₄]⁺, 243[M-C₄H₁₁O₅]⁺, 230[M-C₅H₁₂O₅]⁺, 192[M-C₈H₁₄O₅]⁺, 126[M-C₁₂H₁₆O₆]⁺, 88[M-C₁₅H₁₈O₆]⁺, 76[M-C₁₆H₁₈O₆]⁺.

(4f) 3- (4'- Methoxy phenyl) -5- (4- hydroxy -3- methoxy phenyl) -6- carbethoxy cyclohex -2- en -1- ones

Yellow, m.p. 102° C, Anal. Calcd. For C₂₃H₂₄O₆ (396) C 69.65 H 6.13 Found 69.68 H 6.10. IR (KBr) cm⁻¹ 3601, 3404, 3061, 3020, 2918, 2848, 2364, 1945, 1876, 1805, 1725(vC=O ester), 1670(vC=O ketone), 1589, 1481, 1452, 1347, 1257, 1112, 1060, 1023, 895, 754, 700 NMR (CDCl₃, δppm): 1.37 [t, 3H, -OCH₂ - CH₃], 4.23 [q, 2H, -O -CH₂ - CH₃], 6.21 [s, 1H, C₂H, ethylene], 3.12 [dd, 1H, H_α, methylene], 3.05 [dd, 1H, H_β, methylene], 3.26-3.59 [m, 1H, C₅H methane], 3.91 [d, 1H, C₆H, methane], 6.86-7.33 [m, broad & unresolved, Ar.-H], 9.83 (s, 1H, OH), 3.85 [s, s, 2x3H, 2x -OCH₃], 3.81 [s, 3H, OCH₃] MS(m/z) : 396[M]⁺, 381[M-CH₃]⁺, 367[M-C₂H₅]⁺, 351[M-C₂H₅O]⁺, 323[M-C₃H₅O₂]⁺, 293[M-C₃H₇O₂]⁺, 265[M-C₃H₇O₄]⁺, 379[M-OH]⁺, 366[M-CH₂O]⁺, 317[M-C₂H₇O₃]⁺, 252[M-C₆H₈O₄]⁺, 239[M-C₇H₉O₄]⁺, 237[M-C₇H₁₁O₄]⁺.

(4g) 3- (2'- Hydroxy phenyl) -5- (4- hydroxy -3- methoxy phenyl) -6- carbethoxy cyclohex -2- en -1- ones

Yellow, m.p. 62° C, Anal. Calcd. For C₂₂H₂₂O₆ (382) C 69.08 H 5.82 Found 69.10 H 5.80.

IR (KBr) cm⁻¹ 3671, 3340, 3070, 2915, 2850, 2358, 1935, 1868, 1715(vC=O ester), 1662(vC=O ketone), 1580, 1475, 1430, 1345, 1257, 1101, 1053, 1008, 885, 747, 692 NMR (CDCl₃, δppm): 1.33 [t, 3H, -OCH₂ - CH₃], 4.26 [q, 2H, -O -CH₂ - CH₃], 6.23 [s, 1H, C₂H, ethylene], 3.16 [dd, 1H, H_α, methylene], 3.07 [dd, 1H, H_β, methylene], 3.23-3.59 [m, 1H, C₅H methane], 3.95 [d, 1H, C₆H, methane], 6.73-7.37 [m, broad & unresolved, Ar.-H], 9.83 (s, 1H, OH), 3.84 [s, 3H, OCH₃], 11.83 [s, 1H, OH] MS(m/z) : 382[M]⁺, 367[M-CH₃]⁺, 353[M-C₂H₅]⁺, 337[M-C₂H₅O]⁺, 308[M-C₃H₆O₂]⁺, 307[M-C₃H₇O₂]⁺, 293[M-C₃H₅O₃]⁺, 290[M-C₃H₆O₃]⁺, 252[M-C₆H₁₀O₃]⁺, 247[M-C₅H₁₁O₄]⁺, 243[M-C₄H₁₁O₅]⁺, 230[M-C₅H₁₂O₅]⁺, 192[M-C₈H₁₄O₅]⁺, 126[M-C₁₂H₁₆O₆]⁺, 88[M-C₁₅H₁₈O₆]⁺, 76[M-C₁₆H₁₈O₆]⁺.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author thank the concerning authorities of BNPG college, Udaipur (Raj) for providing laboratory facilities. Our thanks are also due to the Head, RSIC, Lucknow (U.P.) India for analytical and spectral results.

BIBLIOGRAPHY:

1. Rao, S.S., Gahlot, U.S., Dulawat, S.S., Vyas, R., Ameta, K.L., and Verma, B.L., *Afinidad*, 2003, **60**, 271.
2. Gahlot, U.S., Rao, S.S., Dulawat, S.S., Ameta, K.L., and Verma, B.L., *Afinidad*, 2003, **60**, 558.
3. Singhal, M., Jhala, Y.S., Dulawat, S.S., Verma, B.L., *Indian J. Hetrocyclic Chem.*, 2005, **14**, 343.
4. Srivastava, Y.K., Sukhwai, S., Ashawa, A., Verma B.L., *J. Indian Chem Soc.*, 1997, **74**, 573.
5. Srivastava, Y.K., Verma, B.L., *Nat. Acad. Sci. Lettrs*, 1987, **10**, 319.
6. Ameta, K.L., Verma, B.L., *J. Indian Chem. Soc.*, 2002, **79**, 840.
7. Vyas, R., Gahlot, U.S., Verma, B.L., *Indian J. Hetrocyclic Chem.*, 2003, **13**, 115.
8. Gahlot, U.S., Rao, S.S., Jhala, Y.S., Dulawat, S.S., Verma, B.L., *Indian J. Hetrocyclic Chem.*, 2003, **13**, 111.
9. Jhala, Y.S., Ranawat, P.S., Dulawat, S.S., Verma, B.L., *Indian J. Hetrocyclic Chem.*, 2005, **14**, 357.
10. Jhala, Y.S., Gahlot, U.S., Dulawat, S.S., Verma, B.L., *Hetrocyclic Commun.*, 2006, **12**, 253.
11. Dhar, D.N., *Wiley-Interscience*, New York, 1981.
12. Kachhadia, V.V., Popat, K.H., Nimavat, K.S., and Joshi, H.S. *J. Indian Chem. Soc.*, 2004, **81**, 694.
13. Dimmock, J.R., Elias, D.W., Beazely, M.A., and Kandepu, N.M. *Curr. Med. Chem.*, 1999, **6**, 1125.
14. Jung, M.E., *Pergamon Press, Oxford.*, 1991, **4**, 1.
15. Padmavathi, V., Reddy, B. J. M., Subbaiah, V., and Padmaja, A., *Indian J. Chem.*, 2006, **45B**, 808.
16. Padmavathi, V., Reddy, B. J. M., Sarma, M. R., and Padmaja, A., *Indian J. Chem.*, 2004, **43B**, 2459.
17. Padmavathi, V., Sharmila, K., Reddy, A. S., and Reddy, D. B., *Indian J. Chem. Soc.*, 2001, **40B**, 11.
18. Reddy, D. B., Reddy, A. S., and Padmavathi, V., *Egypt. J. Chem. Research (S)* 1998, 784.
19. Padamavathi, V., Sharmila, K., Balaiah, A., Reddy, A. S., and Reddy, D. B., *Synth. Commun.*, 2001, **31**, 2119.
20. Padamavathi, V., Sharmila, K., Padmaja, A., and Reddy, D. B., *Heterocycl. Commun.*, 1999, **5**, 451.
21. Hanazawa, T., Koiwa, M., Georges, P.J., and Sato, F., *Tetrahedron Letters.*, 2000, **41**, 2659.
22. Georges, P., Hareau, J., Koiwa, M., and Sato F., *Tetrahedron Letters.*, 2000, **41**, 2385.
23. Min, Ge., and Corey, E.J., *Tetrahedron Letters.*, 2006, **47**, 2319.
24. Garcia, C. R., Ibarzo, J., Álvarez-Larena, Á., Branchadell, V., Oliva, A., and Ortuño, R. M., *Tetrahedron.*, 2001, **57**, 1025.
25. Hegde, G. S., Amude, M. K., and Ingrum, I. A., *Tetrahedron Letters.*, 1995, **36**, 8395.
26. Hagiwara, H., Okabe, T., Hakoda, K., Hoshi, T., Ono, H., Kamat, V. P., Suzuki, T., and Ando, M., *Tetrahedron Letters.*, 2001, **42**, 2705.
27. Jhala, Y. S., Dulawat, S. S., and Verma, B.L., *Indian J. Chem.*, 2006, **45B**, 466.
28. Nyati, M., Rao, N.S., Shrivastava, Y.K., and Verma, B.L., *Asian J. Chem.*, 2006, **18**, 760.

INFORMACIÓN GENERAL

INFORMACION DE CURSOS, CONGRESOS, SIMPOSIUMS

ALIMENTACIÓN

UFOST 2012 BRASIL

19-23 August 2012, 16th World Congress of Food Science and Technology

On behalf of IUFOST, it is a great privilege for us to host one of the most prestigious events of Food Science and Technology in the world, The "16th World Congress of Food Science and Technology" of IUFOST, will be held for the first time in Latin America at "Foz do Iguaçu" (Iguazu Falls), Parana State, Brazil, August 5-9, 2012.

The event aims to provide opportunities for international cooperation, information exchange and discussion among food scientists and technologists around the world. The scientific program is strong and comprehensive, covering key issues in the field of Food Science and Technology.

More information: www.iufost.org.br

IBA 2012

16-21 September 2012 Munich.

World Market for Baking. Everything for bakers and confectioners

As the world's leading trade fair for bakery, IBA provides a platform for innovation from every part of the industry and a totally comprehensive picture of trends and developments in the market. At iba you meet the most successful companies in the baking and confectionery business, from small independents to large industrial bakeries. iba is also judged indispensable by restaurateurs and café owners, as well as by food retailers, the hotel trade and caterers, all of whom find iba the perfect environment.

More information: www.iba.de

CURSOS

**CENSOLAR, Centro de Estudios de la Energía Solar
30 de Abril de 2012, Parque Industrial PISA, Edificio
Censolar, Mairena del Aljarafe, Sevilla.**

Convocatoria de Becas

Para cursas, durante el año 2012-2013, y en régimen de enseñanza a distancia, los estudios conducentes a la obtención del DIPLOMA DE PROYECTISTA INSTALADOR DE ENERGÍA SOLAR.

Requisitos:

Residir en la Unión Europea y poseer unos conocimientos técnicos previos de grado medios, valorándose otros niveles. Los Aspirantes, para obtener los impresos de solicitud, los cuales se enviarán por correo postal al domicilio de éstos, deben dirigirse por escrito a CENSOLAR.

Más información: www.censolar.edu

FARMACIA

CPHL South America.

21-23 August 2012, Transamerica Expo Center (TEC), Sao Paulo, Brasil

CPhI South America 2012 will be held in Brazil, the largest pharmaceutical market in the continent and one of the most important and fastest growing global emerging markets.

With a rapid economic growth, huge population of 200 million, increase in healthcare spendings and a booming generic drug sector, this is a pharma market that cannot be neglected. The Brazilian pharma market has in the last decade changed radically. The government is strongly supporting the pharmaceutical industry especially the generic and biopharmaceutical sector with the aim to become global leaders.

CPhI South America is the foremost business platform to access this growing market both in Brazil and the whole continent. Pharmaceutical professionals gathers from all over the world at CPhI South America to face-to-face network with domestic companies, build up partnerships, learn about the growing market and discover new business opportunities.

More Information: www.cphi-sa.com

INGENIERÍA QUÍMICA

**ISCRE 22. Chemical reaction engineering: the key to resource sustainability, human health, and quality of life
2-5 September 2012. MECC Maastricht Exhibition & Congress Centres. Maastricht**

Sustainability, human health and quality of life have been selected by the ISCRE 22 Organizing Committee as key symposium themes because these topics will continue to determine the scientific, industrial and political agenda for many decades to come.

Energy, raw materials and feedstock resources will become increasingly scarce in the next decades while the demand is increasing tremendously in many world regions. Novel technologies and processes are needed for example for the efficient production of chemicals from biomass feedstocks and for the use of renewable and clean energy sources for electricity production and transportation. The growth and aging of the world population requires new and innovative health systems, such as in the field of controlled drug release, development of smart medical devices, and application of smart diagnostics and analytics. The quality of life is largely dependent on the air and water quality, the degree of emission reduction, development of

new personal care and food products, and not to forget on improving process and product safety.

More information: www.iscre22.com

MEDIO AMBIENTE Y ENERGÍAS RENOVABLES

TECMA Feria Internacional del Urbanismo y el Medio Ambiente Del 12 al 15 de Julio 2012, IFEMA Madrid.

TECMA, Feria Internacional del Urbanismo y del Medio Ambiente, representa una oportunidad única para conocer de primera mano los productos y servicios ofrecidos por la industria medioambiental, desde los más consolidados a los más novedosos.

Los eventos y conferencias técnicas que se celebran de forma simultánea al encuentro comercial son un complemento perfecto para obtener información, conocer tendencias y adaptarse a los requerimientos futuros de un sector en constante adaptación y con un alto nivel de exigencia.

A todo ello se sumará en el marco de TECMA la celebración de SRR, el III Salón de la Recuperación y el Reciclado, promovido por asociaciones del ámbito y avalado por el éxito de su anterior edición, SRR reunirá la oferta en maquinaria y servicios tecnológicos para la descontaminación, recuperación, fragmentación, reciclado y valorización de todo tipo de residuos, además de la participación de consultoras medioambientales y otras actividades complementarias al negocio.

Más información: www.ifema.es/ferias/temtecma/default.html

CLEAN TECHH 2012, 16th International Summit and Exhibition for Renewable Energy and water Technologies, Recycling and Environmental Quality, Infrastructure and Green Building 3 - 4 July 2012, The Israel Trade Fairs & Conventions Center, Tel Aviv, Israel

CleanTech 2012 is the 16th annual international event for Clean Technologies: environmental quality, infrastructures and green building, renewable energy and water technologies. The exhibition will take place at the Israel Trade Fairs and Conventions Center, Tel-Aviv, Israel. CleanTech Exhibition has gained the status of a high quality international business platform, where companies, researchers and professionals display their newest developments, novel technologies and outstanding quality services in the fields of environmental protection and green solutions, infrastructure, renewable energy, waste treatment, water technologies for treatment, desalination, harvesting, purification, filtration and more. During the exhibition, there are professional conferences, seminars and symposiums, in which executives come to learn.

More information: www.mashovgroup.net/cleanTechEnglish/tabid/99/Default.aspx

PACKAGING

PAKKAUS 2012 26-27 September 2012, Helsinki Fair Centre, Finland

PAKKAUS, Finland's biggest packaging show, once again broke records with its second edition, which took place in October 2011. Some 6800 professional visitors met with exhibitors, bought wisely, made new business contacts and developed their knowhow during the two show days.

PAKKAUS 2012 is set for 26-27 September 2012 and it's an absolute must if you want to meet all of Finland's packaging buyers gathered together under one roof, or to see what else is new on the market and compare your competitors' offerings.

Visitors find great new solutions to their business needs, with 85% of them stating that they purchased products and services they saw here. If you want to establish - or maintain - a foothold in the Finnish market, you can't afford to be absent from PAKKAUS 2012!

More information: www.easyfairs.com

FACHPACK 25 - 27 September 2012, Exhibition Centre Nuremberg

Ever packed all the innovations related to packaging into one day? The programme of the international specialist trade fair for packaging, technology, processing and logistics presents the packaging process chain compactly under one roof.

Visitors and exhibitors alike praise the unique atmosphere, in which they cultivate contacts, initiate new business, make investment decisions and, together, look beyond their own horizons. What will the future bring? What technical trends will be set tomorrow? What will the consumer of the day after tomorrow expect from us?

FachPack has excelled for expertise and innovative technology for over 30 years and can look back on a magnificent success story. It started in 1979 with 80 exhibitors at the Nuremberg exhibition venue; around 2,000 visitors came to the packaging exhibition at that time, which gained the name FachPack from 1982. 1,350 exhibitors and 35,360 visitors were recorded in 2010, and thus FachPack has long since become one of the leading trade fairs in Europe dealing with packaging.

More information: www.fachpack.de

PETROQUÍMICA

26 INTERNATIONAL CARBOHYDRATE SIMPOSIUM 22-27 July, Hotel Melia Castilla, Madrid

On behalf of the organizing committee, we are honoured to announce the 26th International Carbohydrate Symposium (ICS2012) in Madrid, Spain, from July 22nd to 27th, 2012.

The International Carbohydrate Symposium (ICS) is the most important event in carbohydrate chemistry and biochemistry, biennially organized under the auspices of the

International Carbohydrate Organization (ICO), since the first meeting held in 1960 (Gif-sur-Yvette, France).

The symposium will cover all the branches of modern glycosciences, from basic to applied research. The symposium will take place in Madrid City centre (Hotel Meliá Castilla), easily accessible from Barajas Airport by public transportation.

More information: www.ics2012madrid.com

QUÍMICA ANALÍTICA

ICSFS 16. INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID FILMS AND SURFACES 1-6 July 2012, Genoa, Italy

ICSFS-16 will focus on recent advances in controlling and characterizing the physical and chemical properties of films and surfaces, with a particular emphasis on materials for electronic, photonic and spintronic applications, in addition to bio-functionalized structures and devices. ICSFS is strongly interdisciplinary, covering also nano and nano-bio science and technology, wherever surfaces are involved in the future devices. Also for this reason, the Conference traditionally hosts an exhibition space in which a vast selection of advanced and innovative scientific instrumentation is presented.

The venue is an old monastery, situated on the hill where the first Genoa's inhabitants settled in pre-Roman times, and its gardens and terraces offer the most beautiful views on the city and the port.

More Information: www.icsfs16.eu

QUÍMICA DE COORDINACIÓN

ICCC40. 40 INTERNATIONAL CONFERENCE ON COORDINATION CHEMISTRY 9-13 September 2012, Conference Centre in Valencia, Spain

The "40 International Conference on Coordination Chemistry" (ICCC40), will be held September 9-13, 2012, at the Conference Centre in Valencia, Spain. ICCC is the longest-running conference series in the field of coordination chemistry. It started in 1950 and has now become a premiere venue for discussion of the latest developments in this area of chemistry.

We are glad to bring ICCC back to Europe for the first time since 2002 (the most recent editions took place in Heidelberg, Germany, 2002; Merida, Mexico, 2004; Cap Town, South Africa, 2006; Jerusalem, Israel, 2008; and Adelaide, Australia, 2010). ICC40 is expected to attract more than a thousand participants from all over the world to discuss on the use of coordination chemistry to design new functional molecules and supramolecular materials exhibiting useful chemical, physical or biological properties. Some key topics include the design and applications of metal-organic frameworks; the crystal engineering of supramolecular functional materials; the molecular design of homogeneous and heterogeneous catalysts; the design of coordination compounds for energy and environmental applications; the molecular nanoscience; the use of metals in medicine and protein design.

More Information: www.iccc40.com

NOVEDADES TÉCNICAS

Nueva bomba neumática de doble diafragma de alto caudal

Tapflo T820 S

La serie T metálica de las bombas Tapflo, incrementa caudal con el lanzamiento de la nueva T820 S, una bomba de diafragma alimentada con aire comprimido fabricada en acero inoxidable AISI 316L. La bomba dispone de una capacidad de hasta 820 litros por minuto. La T820 S puede bombear tanto productos químicos corrosivos, como alcoholes volátiles, todo tipo de aceites y líquidos viscosos, pinturas y pegamento. También puede bombear productos peligrosos para la salud debido a que la bomba está sellada herméticamente.

La nueva bomba Tapflo T820 S es ideal para el bombeo de, por ejemplo, muchos de los productos químicos utilizados en la industria. La bomba también es muy adecuada para las industrias de pintura, cerámica, vidrio y en depuradoras o plantas de aguas residuales.

Diseñada para alto rendimiento.

El diseño de esta bomba de 3" está en línea con la gama sanitaria, pero la T820 S está equipada con conexiones bridadas y la superficie es totalmente pulida. Los colectores y las cámaras están unidas por bridas rígidas, capaces de aguantar perfectamente las grandes fuerzas creadas por esta bomba.

Las bombas neumáticas de doble membrana de la serie T de Tapflo están construidas en hierro fundido, acero inoxidable o aluminio. La nueva bomba está fabricada en acero inoxidable AISI 316L. Anteriormente, el caudal máximo de las bombas de la serie T en acero inoxidable era de 420 litros por minuto. La nueva serie T, que también está disponible en ejecución ATEX, ahora suministra un caudal de 820 litros por minuto.

Más información: www.tapflo.com

DuPont en SICUR 2012: productos y servicios de un líder reconocido en seguridad por sus 200 años de experiencia

DuPont ofrece en SICUR 2012 una amplia e innovadora oferta de soluciones para el sector de la seguridad basadas en su reconocido know-how y conocimiento científico, que incluyen algunas de las marcas más reconocidas en la industria, tales como DuPont™ Tyvek® para la protección química y frente a partículas peligrosas, DuPont™ Nomex® contra riesgos térmicos o DuPont™ Tychem® frente a riesgos químicos, líquidos y gaseosos. Además, brindará los servicios de asesoramiento y consultoría de la empresa con herramientas varias.

Entre todas las soluciones que se expondrán en SICUR destaca DuPont™ ProShield® FR, un traje de protección limitada para pequeñas llamas y químicos. Este equipo aúna los conocimientos de DuPont en los campos de la protección frente al calor y contra químicos, reflejados en las soluciones Nomex® y Tyvek® respectivamente.

DuPont™ ProShield® FR se ha diseñado con un formato desechable que debe utilizarse por encima de una prenda resistente a las llamas para proteger al usuario contra una exposición limitada a las llamas y sustancias químicas, y así asegurar la reutilización de los otros trajes de protección laboral que se usan debajo.

El traje de protección con capucha DuPont™ ProShield® FR se fabrica con tejido no tejido SMMMS, no halogenado y retardante a la llama, lo que significa que está libre de sustancias que puedan dañar en gran medida la salud del usuario, según la actual evaluación química y toxicológica. ProShield® FR también posee un tratamiento antiestático en ambos lados de la prenda (este traje es compatible para zonas explosivas).

Más información: www.dupont.com

¿Qué puedo reciclar después de una reparación?

Reparalia informa de los residuos que dejan las reparaciones y las tareas de bricolaje y cómo deben ser eliminados en contenedores especiales destinados a esta función

La empresa recuerda cuáles son los residuos peligrosos que deben depositarse en puntos limpios para no dañar el medio ambiente

Tras las tareas cotidianas de bricolaje y reformas en casa, se generan habitualmente varios kilos de materiales reciclables. Una pregunta frecuente es cómo debemos depositar los residuos que acumulamos después de nuestra reparación. La legislación vigente sobre residuos indica que existen tres tipos diferentes: urbanos, peligrosos y un tercer grupo llamado "otros", que se refiere precisamente a los desperdicios de las tareas de bricolaje del hogar o de la construcción.

Reparalia, www.reparalia.com, empresa especializada en la comercialización de contratos de cuidado del hogar y en la gestión integral de siniestros y reparaciones, ha elaborado una lista de consejos para saber cómo distinguir los distintos residuos y favorecer al medio ambiente, distribuyéndolos en sus respectivos depósitos.

Más Información: <https://www.yousendit.com/download/T2dkQndORKv0TWtzeHNUQw>

Purolite publishes free iphone/ipad app for , water treatment professionals

Purolite has published an IPHONE/IPAD App containing useful resources related to water treatment , especially, ion exchange. This free app can be downloaded from the App store. It can be readily found there by searching for "Purolite". The App has unit conversion calculators, a periodic table of elements, tables for screen size equivalents and regenerant strength plus other resources.

More information: www.purolite.com

NOTICIAS DE EMPRESAS

Termosolar Borges firma la financiación para la construcción de la primera planta que combina termoeléctrica y biomasa

Termosolar Borges (Les Borges Blanques, Lleida), la primera planta mundial que combinará la energía termoeléctrica y la de biomasa con su entrada a pleno funcionamiento en enero de 2013, cerró ayer un préstamo mediante la modalidad de "Project finance" por un importe de 99 millones de euros durante 19 años, con un grupo de entidades financieras liderado por CaixaBank junto con Banc de Sabadell, Instituto de Crédito Oficial (ICO), BBVA, Institut Català de Finances (ICF) y Banesto.

La operación ha requerido los esfuerzos coordinados de los dos socios en este proyecto, Abantia y Comsa Emte, junto con las siete entidades financieras y viene a asegurar la continuidad de este proyecto que generará una potencia eléctrica equivalente al consumo medio de más de 27.000 hogares y supondrá un ahorro de 24.500 toneladas anuales de dióxido de CO₂.

Actualmente, la obra está generando unos 180 puestos de trabajo, que se convertirán en el periodo de explotación en 30 empleos directos y 50 indirectos.

Más información: www.inforpress.es

ABELLÓ LINDE, S.A. amplía la acreditación ISO-17025 de ENAC para mezclas de gases patrón para el sector de la automoción

El Grupo Inforpress sigue creciendo y consolidándose con la incorporación de nuevas empresas a su portfolio Abelló Linde, S.A., en su proceso de renovación tecnológica permanente, ha ampliado la acreditación de ENAC en base a la norma ISO 17025 "competencia técnica de los laboratorios de ensayo y calibración", incorporando un importante grupo de mezclas de gases patrón pensadas para la industria de la automoción.

Estos nuevos gases patrón acreditados se adaptan al cumplimiento de los requisitos técnicos exigidos en la norma UNE 82501 "instrumentos destinados a medir las emisiones de los gases de escape de los vehículos a motor". Con esta acreditación, las empresas del sector de la automoción disponen de un laboratorio de gases especiales de prestigio como Abelló Linde, S.A. que además cumple los máximos estándares técnicos de calidad para patrones para la determinación de las emisiones de vehículos. Dentro del proceso de mejora continua, Abelló Linde, S.A. ha aprovechado la renovación de la acreditación para mejorar técnicamente en las otras mezclas de gases patrón que ya se tenían acreditadas con anterioridad. Se ha conseguido una importante mejora en la capacidad óptima de medida de las mezclas ya acreditadas con anterioridad, entendida como una importante reducción de la incertidumbre asociada para estas mezclas.

Independientemente de estas mezclas patrón, Abelló Linde, S.A. puede suministrar muchas otras mezclas de gases certificadas en base a la norma ISO 6141 "requisitos

de los certificados de los gases y mezclas de gas para calibración", asegurando de esta forma la capacidad de poder suministrar mezclas de gases patrón para todos los sectores industriales y de servicios.

Más información: www.abellolinde.es

La tecnología punta de Air Products ha sido seleccionada para crear el primer centro flotante de Gas Natural Licuado (GNL) dentro del proyecto de Shell en Australia

Rusia es una economía en crecimiento debido a la modernización de sus infraestructuras de producción industrial. Los sectores más dinámicos, como la metalurgia, el automóvil, la soldadura, el vidrio y la industria agroalimentaria tienen unas necesidades crecientes de gases. La región de Moscú cuenta con un potencial muy fuerte. Concentra a cerca del 15 % del conjunto de la población rusa y el 20 % de la industria manufacturera del país, y constituye el corazón de los sectores de la electrónica y de las altas tecnologías en Rusia. El mercado de los gases medicinales también es atractivo y está en pleno auge.

Air Liquide acaba de adquirir el 75 % de LOGIKA, proveedor regional de gases industriales con base en Moscú, que produce gases en botellas y a granel tanto para la industria como para el sector medicinal. El 25 % restante seguirá en manos de Ruselectronics, filial de la empresa pública Rostekhnologii.

Más información: www.airliquide.com

Electrónica: lanzamiento de una nueva oferta

En el curso de los últimos años, la demanda de gas de limpieza de los equipos de producción del sector de la electrónica ha aumentado de manera significativa para los grandes centros de fabricación de pantallas TFT-LCD y de paneles fotovoltaicos con capas finas de silicio.

Para responder a la creciente demanda de este sector, Air Liquide ha decidido ampliar su oferta. Además de los gases vectores y especiales, y de los precursores avanzados utilizados en el proceso de fabricación, el Grupo propondrá a sus clientes una nueva solución de limpieza: el flúor gaseoso.

A partir de 2012, los centros de producción de pantallas TFT-LCD y de paneles fotovoltaicos de capas finas de silicio podrán adquirir este gas respetuoso con el medio ambiente, como alternativa al trifluoruro de nitrógeno (NF₃), utilizado comúnmente para estas aplicaciones en la actualidad. Producido directamente en las instalaciones de los usuarios, este gas constituye una solución de limpieza competitiva y fiable que permitirá a los clientes mejorar su productividad.

Air Liquide se asocia con el grupo Solvay con este fin para formar una Joint-venture con vocación mundial que invertirá, construirá y explotará la próxima generación de unidades de producción de flúor in situ.

Air Liquide aporta a esta joint-venture su presencia mundial, sus infraestructuras y sus estrechas relaciones con los principales fabricantes del sector. Solvay aporta su experiencia ya que desde hace 45 años dirige importantes centros de producción de flúor y domina el conjunto de la cadena de suministro de materias primas de estos centros.

More information: www.airliquide.com

Proyectos para café, cerveza y neumáticos, ganadores de los premios Liderpack 2011
Más de 72 trabajos compitieron por llevarse el galardón

En esta edición, los premios han sido para dos proyectos de packaging, uno para la cerveza Damm Inedit y otro para renovar las tolvas de café, que han obtenido el galardón "ex aequo", y uno de Publicidad en el Lugar de Venta, diseñado para Michelin.

El jurado de los Premios Liderpack 2011 ha escogido tres proyectos de entre más de 70, valorando aspectos como la innovación, la presentación visual del producto, el uso de materiales ecológicos, la utilidad práctica o la protección del contenido. Los galardones "Best in show" se dividen en dos categorías: Packaging y Publicidad en el Lugar de Venta (PLV).

Los premios en packaging han recaído en las empresas Durero Packaging, S.A.U y Boixadós Envasos Metálicos, S.L, por sus proyectos para la cerveza Damm Inedit y para modernizar las clásicas tolvas de plástico para los molinos de café de bares y restaurantes, respectivamente.

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

AFINIDAD IQS

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA

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

Redacción y Administración:

Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona - Tel. 932.672.012 - Fax 932.804.276

e-mail: lidia.sirera@aiqs.eu - <http://www.aiqs.eu>

Precio Suscripción Anual (6 números año)

España _____	41,50 € + 4% de IVA
Países miembros de la UE con NOI* _____	41,50 €
Países miembros de la UE sin NOI* _____	41,50 € + 4% de IVA
Otros Países _____	89 \$ USA + 4% IVA
Número suelto (ordinario) _____	16,50 € / 21 \$ USA + 4% IVA
Número extraordinario _____	Precio especial

*NOI Número Operador Intercomunitario

AFINIDAD IQS

REVISTA DE QUIMICA
TEORICA Y APLICADA

Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona

BOLETIN DE SUSCRIPCION

D. _____

Empresa / Organismo _____

Calle _____

Cod. Postal _____ Ciudad _____

Tel. _____ Fax _____ NIF / DNI _____

E-mail: _____

Desea suscribirse a la Revista AFINIDAD.

Fecha _____

Firma,

NOTA: Las suscripciones se realizan por años naturales.

Imprimir y enviar por
Fax +34.932.804.276

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

AFINIDAD IQS

JOURNAL OF THEORETICAL AND APPLIED CHEMISTRY

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

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

Yearly Subscription Rates (6 issues yearly)

Spain _____	41,50 € + 4% de IVA
EU member countries with ION* _____	41,50 €
EU member countries without ION* _____	41,50 € + 4% de IVA
Other countries _____	89 \$ USA + 4% IVA
Single issue (ordinary) _____	16,50€ / 21 \$ USA + 4% IVA
Issue _____	Special price

*ION Intercommunity Operator Number

AFINIDAD IQS

JOURNAL OF THEORETICAL AND APPLIED CHEMISTRY

Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona-(Spain)

SUBSCRIPTION FORM

Mr. _____

Position _____

Organization / Company _____

Address _____

City _____ Post Code _____ Country _____

Telephone _____ Fax _____ VAT. _____

E-mail: _____

Wishes to subscribe to the Journal AFINIDAD.

Date _____

Signature

NOTE: Subscription to be paid by the civil year.

**Print and send by
Fax +34.932.804.276**

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

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

AFINIDAD accepts review articles, original papers (experimental reports as well as theoretical studies) and short communications on all aspects of chemical engineering, process engineering, chemistry and biotechnology.

TYPES OF PAPER

1. Full Papers should include a *summary of 100-200 words and 3-6 key words*. They should be divided into sections and should normally *not exceed 10 printed pages*. Each manuscript should have less than 10 original figures and tables.
2. Review Papers and articles of general interest related to chemistry are written and presented by scientists invited by the Editorial Board. The length of this type of article will depend upon the subject.
3. Short Communications should provide a concise statement of a preliminary report or significant research contribution, should include a summary of *not more than 50 words* and should normally not exceed 4 printed pages, containing no more than 2 figures or tables. They will have publication priority.
4. Letters to the editor should either be on a topic of scientific concern or give comment upon recently published articles and should not exceed 2 printed pages.

SUBMISSION OF MANUSCRIPT

The original manuscript should be sent to the Editor of AFINIDAD by e-mail: afin@iqs.es

AFINIDAD
Asociación de Químicos e Ingenieros
del Instituto Químico de Sarriá
Vía Augusta, 390
08017 Barcelona, Spain

Authors will receive, by e-mail, an immediate acknowledgement of receipt of their paper, followed within 6 months by notification of acceptance or rejection after peer evaluation. Authors will be informed of the reasons should an article be turned down, but not be given the referee's name.

Galley proofs will be sent to the author to whom correspondence is to be directed (marked on the manuscript with an asterisk) by e-mail. These should be returned within the dates specified, otherwise publication might be delayed.

Offprints are sent to authors by e-mail in PDF format.

GUIDELINES FOR MANUSCRIPT PREPARATION

Articles must be in English, Spanish or Catalan typed double-spaced throughout on pages of DIN A-4 size leaving a margin of 2.5 cm. on each side. All pages must be numbered. Authors who are less familiar with the English language should seek assistance from proficient colleagues in order to produce manuscripts that are grammatically and linguistically correct.

Full Papers and Short Communications should conform to the format found in international chemistry journals

and include: Title and authors, Abstract, Key words, Description, Results, Acknowledgements and References.

Title and authors: The title should head the manuscript and should be concise and carefully formulated. Abbreviations and trade names should be avoided. The title should be followed by the first names and surnames of the authors, and address(es) of the laboratory where the work was carried out. Mark with an asterisk (*) the author to whom correspondence should be addressed.

Abstract and key words: The abstract should summarize the contents of the paper and should state the major findings and conclusions of the article. Any of the three official languages can be used. A list of key words in alphabetical order should be added in order to assist in abstract listing and index production.

Description: The main text should contain the following items in the sequence given:

– **Introduction:** This brief statement should describe the importance of the work in relation to the field, remaining problems, your hypothesis and the objective of the study. Indicate what has been achieved.

– **Materials and Methods:** This section should provide sufficient information to enable other investigators to repeat the work.

– **Results and Discussion:** This section should include all tables, graphs and illustrations necessary to understand the study. Results should be presented as concisely as possible.

– **Conclusion:** Authors must state the main conclusions of the research and give a clear explanation of their importance and relevance.

– **References:** References should be listed, in the order in which they are cited in the text, at the end of the article. Abbreviation should conform to the Chemical Abstracts Sources Index (CASSI). Papers that are unpublished but have been accepted by a journal may be cited with the journal's name followed by «in press». In all other cases reference must be made to «unpublished work» or «personal communication».

– **Acknowledgements:** Acknowledgements of financial support, advice or other kinds of assistance should be made at the end of the paper. Acknowledgements should be kept to a minimum.

– **Units, nomenclature, formulae, graphs and mathematical equations:** The use of *Système International d'Unités (SI)* is recommended. IUPAC standards should be observed. Known and accepted scientific abbreviations may be used, and special abbreviations should be defined when first mentioned. Equations, formulae and graphs may be marked with Arabic numerals in parentheses.

– **Figures and tables:** Figures should be submitted on disc and hard copy, printed in black and white, and drawn in indian ink on good quality paper. Black and white photographs are accepted. Coloured photographs will be considered in exceptional cases. The numbers and letters should be legible after the reduction of the original paper. The figure legends and tables footnotes should be typewritten on a separate sheet.

Authors should take care to assure the illustrations are received in good condition.

