

Afinidad

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA

SECCIONES

Legislación	4
Artículos Generales	7
Información General	72
Novedades Técnicas	76
Noticias de Empresas	77

Nº 557



AIQS

ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ

ÍNDICE DE ANUNCIANTES

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



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

Fundada el 9 de mayo de 1917

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

REAL, CINCO AROS, ROYALINA, MUNDIAL, SOL Y TIERRA, 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
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

4 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 Octubre a Diciembre de 2011 y Enero 2012 , por D.B. Sánchez de Rojas.....	4-6
Aplicaciones eléctricas del acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) reforzado con neumáticos fuera de uso (GTR) , por R. Mujal-Rosas, J. Orrit- Prat, X. Ramis-Juan y M. Marin-Genesca.....	7-17
Rentabilidad y revalorización del sector agrícola , por Beatriz Amante y Víctor López.....	18-23
Estudio en estado sólido de los complejos de poli-9-vinilcarbazol con cobre, cobalto y cromo , por E. Díaz, R. Alonso, I. Sardonis y I. Puerto.....	24-29
Cálculo de la huella ecológica en universidades cubanas. Caso de estudio: Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas , por Jorge Leiva Mas, Iván L. Rodríguez Rico y Pastora Martínez Nodal.....	30-34
Determinación de la calidad energética y la composición del gas de síntesis producido con biocombustibles. Parte II: Combustibles Sólidos, Bagazo de caña de azúcar , por Luis E. Arteaga-Pérez, Yannay Casas-Ledón, Raúl Pérez-Bermúdez, Lizet Rodríguez-Machín, Luis M. Peralta-Suárez, Julio O. Prieto-García y Jo Dewulf....	35-41
Tratamiento de suelos contaminados con petróleo por el proceso foto-Fenton con aplicación de luz negra, blanca y germicida , por Otidene Rossiter Sá da Rocha, Renato F. Dantas, Marta M. M. Bezerra Duarte, Márcia Maria Lima Duarte y Valdinete Lins da Silva.....	42-46

Mecanismo de inhibición de la corrosión por Piperacilina Sódica para la protección de acero dulce en medio ácido , por Imran Reza, Ejaz Ahmad y Farhan Kareem	47-52
Complejos de Mercurio Derivados de algunos ligandos de derivados de acetona , por Adel S. Orabi	53-61
Recuperación de oro de sulfuros minerales: una técnica basada en bioprocesos , por Hussin A.M.Ahmed y Ayman A. El-Midany	62-68
Exploración anti-microbiana de varios complejos de sulfonanilida con ion Tm(III) frente a cocos gram positivos y bacilos gram negativos , por Seema Gakhar, Gourav Chawla y H. K. Pandey	68-71
Información General	72-75
Novedades Técnicas	76
Novedades de Empresa	77-78

SUMMARY

Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from from October to December 2011 and January 2012 , by D.B. Sánchez de Rojas.....	4-6
Electrical applications of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) reinforced with used tires (GTR) , by R. Mujal-Rosas, J. Orrit- Prat, X. Ramis-Juan and M. Marin-Genesca	7-17
Profitability and enhancement of agricultural sector , by Beatriz Amante and Víctor López	18-23
Study of complexes of Poly(9-vinylcarbazole) with copper, cobalt and chromium on solid state , by E. Díaz, R. Alonso, I. Sandonis and I. Puerto	24-29
Calculation of ecological footprint in Cuban universities. Case Study: Central University "Marta Abreu" de Las Villas , by Jorge Leiva Mas, Iván L. Rodríguez Rico and Pastora Martínez Nodal.....	30-34
Assesment of the energy quality of the synthesis gas produced from biomass derived fuels: Part II: Solid Fuels, Sugar Cane Bagasse , by Luis E. Arteaga-Pérez, Yannay Casas-Ledón, Raúl Pérez-Bermúdez, Lizet Rodríguez-Machín, Luis M. Peralta-Suárez, Julio O. Prieto-García and Jo Dewulf.....	35-41
Remediation of petroleum contaminated soil by photo-Fenton process applying black, white and germicidal light , by Otidene Rossiter Sá da Rocha, Renato F. Dantas, Marta M. M. Bezerra Duarte, Márcia Maria Lima Duarte and Valdinete Lins da Silva	42-46
Corrosion inhibition mechanism of Piperacillin Sodium for mild steel protection in acidic media , by Imran Reza, Ejaz Ahmad and Farhan Kareem.....	47-52
Mercury Complexes Derived From Some Acetone Derivatives Ligands , by Adel S. Orabi	53-61
Gold recovery from sulphide minerals: a bioprocessing approach , by Hussin A.M.Ahmed and Ayman A. El-Midany	62-68
Anti-microbial screening of some sulphonanilide complexes with Tm(III) ion against gram positive cocci & gram negative bacilli , by Seema Gakhar, Gourav Chawla and H. K. Pandey	68-71
Información General	72-75
Novedades Técnicas	76
Novedades de Empresa	77-78

SUMARI

Legislació Espanyola i Comunitària publicada al B.O.E. i D.O.U d'Octubre a Desembre de 2011 i Gener 2012 , per D.B. Sánchez de Rojas.....	4-6
Aplicacions elèctriques del acrilonitril butadiè estirè (ABS) reforçat amb pneumàtics fora d'ús (GTR) , per R. Mujal-Rosas, J. Orrit- Prat, X. Ramis-Juan i M. Marin-Genesca	7-17
Rendibilitat i revaloració del sector agrícola , per Beatriz Amante i Víctor López	18-23
Estudi en estat sòlid dels complexos de poli-9-vinilcarbazol amb coure, cobalt i crom , per E. Díaz, R. Alonso, I. Sandonis i I. Puerto	24-29
Càlcul de la petjada ecològica en universitats cubanes. Cas d'estudi: Universitat Central "Marta Abreu" de Las Villas , per Jorge Leiva Mas, Iván L. Rodríguez Rico i Pastora Martínez Nodal.....	30-34
Determinació de la qualitat energètica i la composició del gas de síntesi produït amb biocombustibles. Part II: Combustibles Sòlids, bagàs de canya de sucre , per Luis E. Arteaga-Pérez, Yannay Casas-Ledón, Raúl Pérez-Bermúdez, Lizet Rodríguez-Machín, Luis M. Peralta-Suárez, Julio O. Prieto-García i Jo Dewulf	35-41
Tractament de sòls contaminats amb petroli, pel procés foto-Fenton amb aplicació de llum negra, blanca i germicida , per Otidene Rossiter Sá da Rocha, Renato F. Dantas, Marta M. M. Bezerra Duarte, Márcia Maria Lima Duarte i Valdinete Lins da Silva	42-46
Mecanisme d'inhibició de la corrosió per Piperacilina Sódica per a la protecció d'acer suau en medi àcid , per Imran Reza, Ejaz Ahmad i Farhan Kareem.....	47-52
Complexos de Mercuri derivats d'alguns lligands de derivats d'acetona , per Adel S. Orabi	53-61
Recuperació d'or de sulfurs minerals: una tècnica basada en bioprocessos , per Hussin A.M.Ahmed i Ayman A. El-Midany	62-68
Exploració anti-microbiana de diferents complexos de sulfonilida amb ió Tm(III) enfrontats a cocs gram positius y bacils gram negatius , per Seema Gakhar, Gourav Chawla i H. K. Pandey	68-71
Información General	72-75
Novedades Técnicas	76
Novedades de Empresa	77-78

Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E, y en el D.O.U.E. de Octubre a Diciembre de 2011 y ENERO 2012

D.B. Sánchez de Rojas
Ingeniero Forestal

*Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from from
October to December 2011 and January 2012*

*Legislació Espanyola i Comunitària publicada al B.O.E. i D.O.U
d'Octubre a Desembre de 2011 i Gener 2012*

ADITIVOS

DOUE L-295 de 12/11/11 p. 1-177
Reglamento (UE) nº 1129/2011 de la Comisión, de 11 de noviembre de 2011, por el que se modifica el anexo II del Reglamento (CE) nº 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo para establecer una lista de aditivos alimentarios de la Unión.

DOUE L-295 de 12/11/11 p. 178-204
Reglamento (UE) nº 1130/2011 de la Comisión, de 11 de noviembre de 2011, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre aditivos alimentarios, para establecer una lista de aditivos alimentarios de la Unión autorizados para ser empleados en aditivos alimentarios, enzimas alimentarias, aromas alimentarios y nutrientes.

DOUE L-295 de 12/11/11 p. 205-211
Reglamento (UE) nº 1131/2011 de la Comisión, de 11 de noviembre de 2011, por el que se modifica el anexo II del Reglamento (CE) nº 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que respecta a los glucósidos de esteviol.

ALIMENTACIÓN ANIMAL

DOUE L-287 de 04/11/11 p. 30-31
REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) Nº 1111/2011 DE LA COMISIÓN de 3 de noviembre de 2011 relativo a la autorización de *Lactobacillus plantarum* (NCIMB 30236) como aditivo en los piensos para todas las especies animales.

DOUE L-322 de 06/12/11 p. 3-8
Reglamento de Ejecución (UE) nº 1263/2011 de la Comisión, de 5 de diciembre de 2011, relativo a la autorización de *Lactobacillus buchneri* (DSM 16774), *Lactobacillus buchneri* (DSM 12856), *Lactobacillus paracasei* (DSM 16245), *Lactobacillus paracasei* (DSM 16773), *Lactobacillus plantarum* (DSM 12836), *Lactobacillus plantarum* (DSM 12837), *Lactobacillus brevis* (DSM 12835), *Lactobacillus rhamnosus* (NCIMB 30121), *Lactococcus lactis* (DSM 11037), *Lactococcus lactis* (NCIMB 30160), *Pediococcus acidilactici* (DSM 16243) y *Pediococcus pentosaceus* (DSM 12834) como aditivos en los piensos para todas las especies animales.

ALIMENTACION HUMANA

DOUE L-296 de 15/11/11 p. 26-28
REGLAMENTO (UE) Nº 1160/2011 DE LA COMISIÓN de 14 de noviembre de 2011 sobre la autorización y la denegación de autorización de determinadas declaraciones de propiedades saludables en los alimentos y relativas a la reducción del riesgo de enfermedad.

DOUE L-296 de 15/11/11 p. 29-30
REGLAMENTO (UE) Nº 1161/2011 DE LA COMISIÓN de 14 de noviembre de 2011 por la que se modifican la Directiva 2002/46/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, el Reglamento (CE) nº 1925/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo y el Reglamento (CE) nº 953/2009 de la Comisión en lo relativo a las listas de sustancias minerales que pueden añadirse a los alimentos.

DOUE L-304 de 22/11/11 p. 18-6
Reglamento (UE) nº 1169/2011 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 25 de octubre de 2011, sobre la información alimentaria facilitada al consumidor y por el que se modifican los Reglamentos (CE) nº 1924/2006 y (CE) nº 1925/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, y por el que se derogan la Directiva 87/250/CEE de la Comisión, la Directiva 90/496/CEE del Consejo, la Directiva 1999/10/CE de la Comisión, la Directiva 2000/13/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, las Directivas 2002/67/CE, y 2008/5/CE de la Comisión, y el Reglamento (CE) nº 608/2004 de la Comisión.

DOUE L-320 de 03/12/11 p. 15-17
Reglamento (UE) nº 1258/2011 de la Comisión, de 2 de diciembre de 2011, que modifica el Reglamento (CE) nº 1881/2006 por lo que respecta al contenido máximo de nitratos en los productos alimenticios.

DOUE L-320 de 03/12/11 p. 18-23
Reglamento (UE) nº 1259/2011 de la Comisión, de 2 de diciembre de 2011, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 1881/2006 en lo relativo a los contenidos máximos de dioxinas, PCB similares a las dioxinas y PCB no similares a las dioxinas en los productos alimenticios.

DOUE L-334 de 16/12/11 p. 1-5
DIRECTIVA 2011/91/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 13 de diciembre de 2011 relativa a las

menciones o marcas que permitan identificar el lote al que pertenece un producto alimenticio.

BIOCIDAS

BOE nº 288 de 30/11/11 p. 127412-7
Orden PRE/3271/2011, de 25 de noviembre, por la que se incluyen las sustancias activas bifentrina, acetato de (Z,E)-tetradeca-9,12-dienilo, fenoxicarb y ácido nonanoico en el anexo I del Real Decreto 1054/2002, de 11 de octubre, por el que se regula el proceso de evaluación para el registro, autorización y comercialización de biocidas y por la que se incluye la sustancia activa acetato de (Z,E)-tetradeca-9,12-dienilo en el anexo IA del citado Real Decreto. (Biocidas).

DOCE L-26 de 28/01/12 p. 35
DECISIÓN DE EJECUCIÓN DE LA COMISIÓN de 26 de enero de 2012 que proroga la validez de la Decisión 2009/251/CE, por la que se exige a los Estados miembros que garanticen que los productos que contienen el biocida dimetilfumarato no se comercialicen ni estén disponibles en el mercado. [notificada con el número C(2012) 321] (2012/48/UE).

NOVEDADES EN LA CLASIFICACIÓN DE LAS ENZIMAS

DOCE L-26 de 28/01/12 p. 36-37
DECISIÓN DE LA COMISIÓN de 26 de enero de 2012 que modifica las Decisiones 2011/263/UE y 2011/264/UE al efecto de tener en cuenta las novedades en la clasificación de las enzimas, de conformidad con el anexo I de la Directiva 67/548/CEE del Consejo y el anexo VI del Reglamento (CE) nº 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo. [notificada con el número C(2012) 323] (2012/49/UE).

CÓDIGO ADUANERO COMUNITARIO

DOUE L-292 de 11/11/11 p. 26-29
Corrección de errores del Reglamento (UE) nº 1063/2010 de la Comisión, de 18 de noviembre de 2010, que modifica el Reglamento (CEE) nº 2454/93 por el que se fijan determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CEE) nº 2913/92 del Consejo por el que se aprueba el Código aduanero comunitario (Diario Oficial de la Unión Europea L 307 de 23 de noviembre de 2010).

CONSEJEROS DE SEGURIDAD

BOE nº 285 de 26/11/11 p. 126157-9
Resolución de 26 de octubre de 2011, de la Dirección General de Infraestructuras Ferroviarias, por la que se convocan exámenes para la obtención y renovación de los certificados de consejeros de seguridad para el transporte de mercancías peligrosas por ferrocarril.

CONVENIO COLECTIVO

BOE nº 301 de 15/12/11 p. 137487-137529
Resolución de 23 de noviembre de 2011, de la Dirección General de Trabajo, por la que se registra y publica el Convenio colectivo para las empresas de comercio al por mayor e importadores de productos químicos industriales, droguería, perfumería y afines. (STANPA).

ETIQUETA ECOLÓGICA

DOUE L-297 de 16/11/11 p. 64-65
DECISIÓN DE LA COMISIÓN de 14 de noviembre de 2011 por la que se modifican las Decisiones 2006/799/CE, 2007/64/CE, 2007/506/CE, 2007/742/CE, 2009/543/CE y 2009/544/CE con objeto de prorrogar la vigencia de los criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta ecológica de la UE a determinados productos [notificada con el número C(2011) 8041] (2011/740/UE).

ETIQUETADO, PRESENTACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE DETERMINADOS PRODUCTOS VITIVINÍCOLAS

BOE nº 263 de 01/11/11 p. 114313-22
Real Decreto 1363/2011, de 7 de octubre, por el que se desarrolla la reglamentación comunitaria en materia de etiquetado, presentación e identificación de determinados productos vitivinícolas.

EXPORTACIÓN E IMPORTACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS PELIGROSOS

DOCE L-26 de 28/01/12 p. 23-25
Reglamento (UE) nº 71/2012 de la Comisión, de 27 de enero de 2012, 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.

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

DOUE L-328 de 10/12/11 p. 22-29
REGLAMENTO (UE) Nº 1282/2011 DE LA COMISIÓN de 28 de noviembre de 2011 por el que se modifica y corrige el Reglamento (UE) nº 10/2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos.

NOMENCLATURA ARANCELARIA Y ESTADÍSTICA Y AL ARANCEL ADUANERO COMÚN

DOUE L-290 de 09/11/11 p. 6
Corrección de errores del Reglamento (UE) nº 1006/2011 de la Comisión, de 27 de septiembre de 2011, por el que se modifica el anexo I del Reglamento (CEE) nº 2658/87 del Consejo, relativo a la nomenclatura arancelaria y estadística y al arancel aduanero común (Diario Oficial de la Unión Europea L 282 de 28 de octubre de 2011).

NOMENCLATURA COMBINADA (TARIC)

DOUE L-325 de 08/12/11 p. 3-5
REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) N° 1272/2011 DE LA COMISIÓN de 5 de diciembre de 2011 relativo a la clasificación de determinadas mercancías en la nomenclatura combinada. (TARIC).

NORMAS UNE

BOE n° 314 de 30/12/11 p. 146285-93
Resolución de 14 de diciembre 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 noviembre de 2011.

BOE n° 302 de 16/12/11 p. 138336-42
Resolución de 16 de noviembre 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 octubre de 2011.

NUEVO INGREDIENTE ALIMENTARIO

DOUE L-313 de 26/11/11 p. 37-40
DECISIÓN DE EJECUCIÓN DE LA COMISIÓN de 24 de noviembre de 2011 por la que se autoriza la comercialización de flavonoides de Glycyrrhiza glabra L. como nuevo ingrediente alimentario, con arreglo al Reglamento (CE) n° 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo [notificada con el número C(2011) 8362] (Los textos en lenguas francesa y neerlandesa son los únicos auténticos) (2011/761/UE).

DOUE L-312 de 26/11/11 p. 41-44
DECISIÓN DE EJECUCIÓN DE LA COMISIÓN de 24 de noviembre de 2011 relativa a la autorización de comercialización de betaglucanos de levadura como nuevo ingrediente alimentario, con arreglo al Reglamento (CE) n° 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo [notificada con el número C(2011) 8527] (El texto en lengua inglesa es el único auténtico) (2011/762/UE).

DOCE L-343 de 23/12/11 p. 121-2
DECISIÓN DE EJECUCIÓN DE LA COMISIÓN de 21 de diciembre de 2011 relativa a la autorización de comercialización de una nueva base para chicle como nuevo ingrediente alimentario con arreglo al Reglamento (CE) n° 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo [notificada con el número C(2011) 9680] (El texto en lengua inglesa es el único auténtico). (2011/882/UE).

PRODUCTOS COSMÉTICOS

BOE n° 297 de 10/12/11 p. 132302-8
Orden SPI/3375/2011, de 1 de diciembre, por la que se modifican los anexos II y III del Real Decreto 1599/1997, de 17 de octubre, sobre productos cosméticos.

REACH

DOCE L-345 de 29/12/11 p. 36-38
Corrección de errores del Reglamento (UE) n° 453/2010 de la Comisión, de 20 de mayo de 2010, por el que se modifica el Reglamento (CE) n° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH) (DO L 133 de 31.5.2010).

SALARIO MÍNIMO INTERPROFESIONAL PARA 2012

BOE n° 315 de 31/12/11 p. 146680-2
Real Decreto 1888/2011, de 30 de diciembre, por el que se fija el salario mínimo interprofesional para 2012.

TRANSPORTE INTERNACIONAL DE MERCANCÍAS PELIGROSAS POR FERROCARRIL

BOE n° 19 de 23/01/12 p.5378-81
Acuerdo Multilateral RID 3/2011 en virtud de la Sección 1.5.1 del Reglamento del Transporte Internacional de Mercancías Peligrosas por Ferrocarril (RID) (publicado en el "Boletín Oficial del Estado" número 59, de 9 de marzo de 2007), relativo al transporte de productos químicos bajo presión, hecho en Madrid el 31 de agosto de 2011.

TRANSPORTE SIN RIESGOS DE MERCANCÍAS PELIGROSAS

BOE n° 313 de 29/12/11 p. 144693-145575
Orden FOM/3553/2011, de 5 de diciembre, por la que se modifica el Anexo 2 del Real Decreto 1749/1984, de 1 de agosto, por el que se aprueban el Reglamento Nacional sobre el transporte sin riesgos de mercancías peligrosas por vía aérea y las Instrucciones Técnicas para el transporte sin riesgos de mercancías peligrosas por vía aérea, para actualizar las Instrucciones Técnicas.

Aplicaciones eléctricas del acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) reforzado con neumáticos fuera de uso (GTR)

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

¹Dept. Ingeniería Eléctrica, EET-UPC, Colom, 1 Terrassa - 08222 Spain. ²Dept. de Física e Ingeniería Nuclear, ETSEIAT-UPC, Colom, 11 Terrassa - 08222 Spain. ³Dept. Máquinas-Motores Térmicos, ETSEIB-UPC, Diagonal 647, Barcelona - 08028 Spain

Electrical applications of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) reinforced with used tires (GTR)
Aplicacions elèctriques del acrilonitril butadiè estirè (ABS) reforçat amb pneumàtics fora d'ús (GTR)
Recibido: 1 de marzo de 2012; revisado: 23 de mayo de 2012; aceptado: 3 de junio de 2012

RESUMEN

La masiva fabricación de neumáticos, así como su posterior almacenamiento una vez utilizados, constituye un grave problema medioambiental al que se intenta dar salida de diversas formas, entre las que se encuentra el mezclar estos neumáticos fuera de uso (old used tires, GTR) con diferentes polímeros termoplásticos y termoestables. Estas mezclas se realizan variando el tratamiento previo al que se somete el GTR, el grado de desvulcanizado, las condiciones de mezcla o prensado, etc. Posteriormente, se analizan estas mezclas estructural y mecánicamente, buscando posibles aplicaciones industriales para ellas. El presente trabajo, pretende conseguir materiales aptos para la industria eléctrica a partir de la mezcla del Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) reutilizado con neumáticos fuera de uso (GTR), pero partiendo del requisito de unos mínimos costes de reciclado posibles, es decir, utilizando GTR vulcanizado y sin aplicar ningún pretratamiento previo, y en cambio, actuando sobre el tamaño de sus partículas, el cual se puede conseguir con un simple y económico tamizado. Otra novedad que introduce el presente estudio, es el elevado número de compuestos analizados, aparte del profundo análisis a los que se les ha sometido (dieléctrico, mecánico, térmico y de microestructura), obteniéndose de cada ensayo una gran cantidad de variables. Los compuestos se obtuvieron tomando como variables los tres tamaños de partícula del GTR ($p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$, y $p > 500\mu\text{m}$), y las siete concentraciones de GTR en la mezcla (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70%), lo que representa, un total de 21 nuevos compuestos. Aparte, para que los ensayos dieléctricos fueran lo más exhaustivos posibles y mostraran el comportamiento del compuesto en condiciones muy diversas, se consideró un amplio régimen de temperaturas (30°C hasta 120°C) así como de frecuencias ($1 \cdot 10^{-2}$ Hz hasta $3 \cdot 10^6$ Hz). Todos estos datos, han permitido caracterizar con bastante exactitud las propiedades de los nuevos compuestos, y dependiendo de estos resultados, se han buscado posibles aplicaciones eléctricas, con el requisito de que éstas debían ajustarse a las Normativas Oficiales.

Palabras clave: compuesto acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y neumáticos reutilizados (GTR); propiedades

dieléctricas, propiedades mecánicas, propiedades térmicas; aplicaciones industriales.

SUMMARY

Mass production of tires and their subsequent storage after use is a serious environmental problem that is tried to be solved in various ways. One of these is the mixture of these old used tires (GTR) with various thermoplastic and thermostable polymers. These blends are made by modifying the pre-treatment the GTR is subjected to, the degree of devulcanization, the mixing or pressing conditions, etc. Later, the mixtures are analysed structurally and mechanically, looking for possible industrial applications for them.

The present work aims to obtain materials suitable for the electric industry from the mixture of Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) with old used tires (GTR), starting from the requirement of minimum recycling costs, i.e. by using vulcanised GTR without any prior treatment, but acting on the particles sizes with a simple and inexpensive screening. A novelty of this study is the large number of compounds analyzed, and the deep analysis these have been submitted to (dielectric, mechanical, thermal and microstructure), to get a large number of variables in each test. Compounds were obtained using the three GTR particle sizes ($p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$ and $p > 500\mu\text{m}$), and the seven concentrations of GTR in the compound (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% and 70%), meaning a total of 21 new compounds. In addition, in order to have the dielectric tests as much exhaustive as possible and show the behaviour of the compound under widely changing conditions, a wide range of temperatures (30°C to 120°C) and frequencies ($1 \cdot 10^{-2}$ Hz to $3 \cdot 10^6$ Hz) were taken into consideration. All these data have allowed an accurate characterization of the properties of the new compounds and, according to these results, possible electrical applications have been explored, with the requirement that they must comply with Official Regulations.

Keywords: compound acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and old used tires (GTR); dielectric properties; mechanical properties; thermal properties; industrial applications.

RESUM

La massiva fabricació de pneumàtics, així com el seu posterior emmagatzematge una vegada utilitzats, constitueix un greu problema mediambiental al qual s'intenta donar sortida de diverses formes, entre les quals hi ha el barrejar aquests pneumàtics fora d'ús (old used tires, GTR) amb diferents polímers termoplàstics i termoestables. Aquestes mesclades es realitzen variant el tractament previ al què es sotmet el GTR, el grau de desvulcanitzat, les condicions de mescla o premsat, etc. Posteriorment, s'analitzen aquestes mesclades estructural i mecànicament, buscant possibles aplicacions industrials per a elles. El present treball, pretén aconseguir materials aptes per a la indústria elèctrica a partir de la barreja de l'acrilonitril butadiè estirè (ABS) reutilitzat amb pneumàtics fora d'ús (GTR), però partint del requisit d'uns mínims costos de reciclatge possibles, és a dir, utilitzant GTR vulcanitzat i sense aplicar cap pretractament previ, i en canvi, actuant sobre la mida de les partícules, el qual es pot aconseguir amb un simple i econòmic tamisat. Una altra novetat que introdueix aquest estudi, és l'elevat nombre de compostos analitzats, a part de la profunda anàlisi als quals se'ls ha sotmès (dielèctric, mecànic, tèrmic, i de microestructura), obtenint de cada assaig una gran quantitat de variables. Els compostos es van obtenir prenent com a variables les tres mides de partícula del GTR ($p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$, i $p > 500\mu\text{m}$), i les set concentracions de GTR en la barreja (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% i 70%), el que representa un total de 21 nous compostos. A part, perquè els assajos dielèctrics fossin el més exhaustius possibles i mostrin el comportament del compost en condicions molt diverses, es va considerar un ampli règim de temperatures (30°C fins a 120°C) així com de freqüències ($1 \cdot 10^{-2}$ Hz fins $3 \cdot 10^6$ Hz). Totes aquestes dades, han permès caracteritzar amb exactitud les propietats dels nous compostos, i depenent d'aquests resultats, s'han buscat possibles aplicacions elèctriques, amb el requisit que aquestes s'havien d'ajustar a les Normatives Oficials.

Paraules clau: compost acrílonitril butadiè estirè (ABS) i pneumàtics reutilitzats (GTR); propietats dielèctriques; propietats mecàniques; propietats tèrmiques; aplicacions industrials.

1. INTRODUCCIÓ

La acumulació de neumàtics fuera de uso (Ground Rubber Tire GTR) [1] [2] [3] ha propiciado la búsqueda de soluciones para su posible reciclaje y reutilización. Muchos materiales plásticos incluyen elastómeros para mejorar su tenacidad. En general un polímero termoplástico o termoestable actúa como matriz y el elastómero como fase dispersa [4] [5] [6]. Por otra parte, como en otras mezclas de polímeros bifásicos [7] [8] [9], la compatibilidad interfacial entre los componentes es importante para lograr las propiedades deseadas. En el caso de elastómeros reciclados, cuando se mezclan con polímeros termoplásticos como el Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS), la compatibilidad esperada es baja. Una forma de incrementar la compatibilidad entre los componentes pasa por reducir el grado de reticulado del GTR mediante el desvulcanizado [10] [11] [12]. Otra forma de incrementar la unión interfacial es mediante pretratamientos con ácidos [13] [14] [15], que

producen en la superficie del elastómero unos microporos que facilitan la unión entre fases [16] [17] [18], pero este método encarece el producto final, aparte de tener una baja influencia en la mejora de las propiedades del compuesto. Cambios más significativos se observan en las propiedades cuando variamos el tamaño de las partículas del refuerzo, siendo esta la alternativa estudiada en este artículo [19] [20] [21] [22]. Como las partículas del GTR inicial adquirido se hallaban mezcladas presentando diferentes tamaños, resultó necesario realizar una clasificación previa en los tres tamaños de partícula que deseamos ($p < 200\mu\text{m}$, $200\mu\text{m} < p < 500\mu\text{m}$, y $p > 500\mu\text{m}$). Esta clasificación debía realizarse mediante una técnica sencilla y a la vez económica, para no aumentar los costes finales del compuesto, adoptándose la técnica del tamizado, la cual, no obstante, presenta el inconveniente de no aprovechar la totalidad de la cantidad inicial del GTR adquirido.

Con este estudio, se pretende pues analizar el comportamiento del acrílonitrilo butadieno estireno mezclado con los neumáticos utilizados en función de los tres tamaños de partícula en los que se ha dividido el GTR y de las siete concentraciones escogidas (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% en GTR). Los análisis dieléctricos, han sido realizados para un amplio régimen de temperaturas (30°C hasta 120°C) y frecuencias ($1 \cdot 10^{-2}$ Hz hasta $3 \cdot 10^6$ Hz), lo cual ha permitido obtener resultados en condiciones muy diversas, hallándose entre otras, las conductividades, permitividades, factor de pérdidas, relajaciones, módulos dieléctricos, etc. Mediante el ensayo de Tracción-Deformación han sido hallados parámetros mecánicos como el Módulo de Young, las elongaciones máximas, o la energía y tensión a la rotura, y a partir del análisis calorimétrico se han determinado las entalpías y temperaturas de fusión, lo cual ha permitido la observación de los cambios en la estructura cristalina de la matriz.

Mediante los resultados obtenidos y con los requisitos marcados por las Normas Oficiales (UNE, ANSI/IEEE, IEC, etc.), se han determinado qué porcentajes de GTR son los apropiados en el compuesto para obtener posibles aplicaciones eléctricas. Así se ha demostrado, que mientras que la cantidad de GTR incorporado en la matriz, influye poco o incluso mejora algunas de las propiedades dieléctricas o térmicas, la mayoría de las propiedades mecánicas, y en especial, el alargamiento y la energía a la rotura, quedan afectadas por la incorporación del refuerzo. Con estas características, sus aplicaciones a nivel mecánico y dieléctrico, quedan limitadas a materiales con escasos requerimientos específicos, entre los cuales encontramos los aislamientos para cercas eléctricas, los dieléctricos para condensadores, las canalizaciones y bandejas eléctricas o los empalmes para cables eléctricos.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

El Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) de color blanco, ha sido suministrado por la empresa Ultrapolymers (BASF) (España) con el nombre comercial de Terluran® HH-106, cuenta con un 30 % de Acrilonitrilo, un 20% de Butadieno y un 50 % de Estireno, con un índice de fluidez (Melt volume-flow rate MVR a 220°C/10kg ISO 1133) de $7\text{cm}^3/10\text{min}$ y una densidad de 1050kg/m^3 , siendo un termoplástico amorfo muy resistente al impacto y utilizado en automoción y otros usos industriales. El neumático fuera de

uso, con un tamaño de partícula menor de 700µm ha sido suministrado por Alfredo Mesalles (España) verificándose mediante análisis con el TGA que su contenido en negro de humo es de un 35%. El GTR original fue separado por tamizado en tres tamaños de partículas: $p < 200\mu\text{m}$, $200 < p < 500\mu\text{m}$, y $p > 500\mu\text{m}$.

2.2 Preparación del compuesto

El polvo de los neumáticos reutilizados fue secado en un horno a 100°C durante 24h. Para cada uno de los tres tamaños de partícula escogidos, se prepararon siete muestras de los compuestos ABS/GTR variando su composición del 0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% en GTR. El proceso de mezclado se ha realizado con una máquina Brabender, tipo EHT PL, a una temperatura de 180-185°C para prevenir la degradación del polímero y con un tiempo de mezcla de 5min. Las láminas ABS/GTR (170 x 170 x 2mm³) fueron obtenidas utilizando una prensa de platos calientes Collin Mod. P 200E (Dr. Collin GmbH, Germany), a 100kN, durante 10 min. a una temperatura de 200°C, utilizándose esta mayor temperatura, para que la mezcla fuera más fluida, consiguiendo así una disposición más uniforme por todo el molde. La etapa de refrigeración se realizó con un circuito cerrado de agua corriente, la cual se llevó a cabo en la misma prensa y a la misma presión durante 5 min. Las muestras para las pruebas fueron debidamente configuradas de acuerdo con las especificaciones de la Norma ASTM-D-412-98, para realizar el ensayo de Tracción-Deformación. Unas muestras del ABS puro también fueron preparadas con los mismos requerimientos, para así obtener resultados comparables.

2.3 Análisis Calorímetro

El ensayo calorímetro ha sido realizado mediante un calorímetro tipo Mettler DSC-821e con un brazo robótico TSO801RO. Las muestras de aproximadamente 10 mg en masa fueron depositadas en moldes de aluminio en una atmósfera de nitrógeno, realizándose experimentos no isotérmicos con unas temperaturas de entre -50°C y 250°C y un flujo calorimétrico de 10°C·min⁻¹, utilizándose como herramienta para detectar los posibles cambios en la microestructura de la matriz del ABS al añadir un segundo componente como refuerzo como es el GTR. Midiendo las temperaturas de transición vítrea estos cambios de composición pueden ser analizados.

2.4 Análisis Mecánicos

El ensayo de Tracción-Deformación, ha sido realizado mediante una máquina universal Instron 3366 – 10 kN (Instron, UK), siguiendo las especificaciones de la Norma ASTM-D-638-84 Tipo V. El test se realizó a una velocidad de 20mm/min y una temperatura uniforme de 23±2°C, con una humedad relativa de 50±5%. El análisis de las propiedades mecánicas, en función del contenido en GTR de las muestras en la matriz y del tamaño de partícula, incluye el Módulo de Young, la Resistencia a la Tracción, la Elongación a la Rotura y la Tenacidad o Dureza, siendo calculadas mediante el software Bluehill versión 2. Para cada compuesto se utilizaron cinco muestras de prueba. Finalmente, la media y la desviación estándar han sido calculadas para cada magnitud, despreciándose aquellos valores que demostraron ser defectuosos.

2.5 Análisis Dinámico-Eléctrico

El análisis dieléctrico fue llevado a cabo solamente con partículas con un tamaño inferior a 200µm, por ser las que proporcionan los mejores resultados previos en los ensayos térmicos y mecánicos. Los parámetros y magnitudes dieléctricas fueron medidas mediante el DEA (Dynamic

Electric Analysis) con un equipo BDS40, el cual lleva incorporado un sensor de temperatura Novotherm de Novocontrol, utilizando moldes de compresión de 2 cm de diámetro. Las medidas han sido realizadas en un rango de frecuencias entre 1·10⁻² y 3·10⁶ Hz, con una temperatura de entre 30°C y 120°C y una velocidad de 3°C/min utilizando un sensor de platos paralelos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Propiedades Calorimétricas

La calorimetría aplicada a los materiales compuestos se ha utilizado como una herramienta para detectar los posibles cambios en la microestructura de la matriz del ABS al añadir un segundo componente como refuerzo como es el caso del GTR [23] [24]. Midiendo las temperaturas de transición vítrea estos cambios pueden ser analizados en la tabla I y en la figura 1.

Tabla I. Parámetros calorimétricos de las mezclas de ABS/GTR para tamaños de partículas <200 µm (T_g : temperatura de de transición vítrea)

Concentración (% ABS)	$T_{g,1}$ (°C)	$T_{g,2}$ (°C)
100	106.2	125.5
95	106.7	124.6
90	106.2	123.4
80	106.4	124.4
60	107.5	123.8
50	105.9	123.6
30	107.2	123.6

La incorporación del GTR en la matriz del ABS, no modifica las propiedades térmicas de las mezclas. El ABS al ser un material amorfo, sólo presentará transiciones vítreas, y en concreto, mediante los análisis llevados a cabo con el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) se han determinado dos temperaturas de transición vítrea (T_g), lo que demuestra la existencia de dos fases incompatibles en los contenidos del ABS analizado: estas dos T_g para la matriz pura del ABS son la del Butadieno-Estireno ($T_{g1}=106,2^\circ\text{C}$) y la del Acrilonitrilo ($T_{g2}=125,5^\circ\text{C}$) (ver Jorgensen et al) [25]. Este comportamiento se repite en otros copolímeros, observándose que los copolímeros con menos del 35% de acrilonitrilo poseen dos T_g , mientras que los que poseen más del 35% de composición en acrilonitrilo presentan una única T_g . La presencia de dos fases se discute en términos de las condiciones de polimerización y estructura molecular en Lyle et al. [26]. Se han comprobado también los cambios en la composición y temperaturas de transición vítrea para los diferentes compuestos del ABS/GTR.

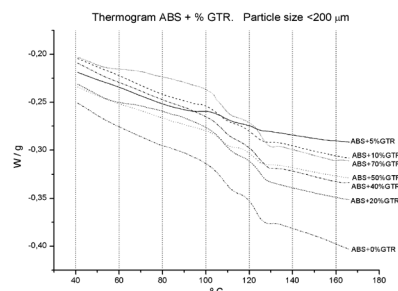


Figura 1. Transición vítrea de las mezclas de ABS/GTR para tamaños de partículas <200 µm.

En principio este compuesto se comporta de forma similar a otros polímeros termoplásticos analizados [19][20][21][22]. Más allá de los datos y los gráficos, la T_g puede condicionar las propiedades mecánicas y dieléctricas de los materiales a altas temperaturas ya que éstas se miden a temperatura ambiente y por lo tanto se encuentran alejadas de la transición vítrea. En la tabla I, puede observarse como al aumentar la cantidad de refuerzo, la temperatura de transición vítrea, para el primer grupo (Acrilonitrilo), tiende a aumentar ligeramente hasta el 70% en GTR (de 106.2°C hasta 107.2°C), mientras que para el segundo grupo (Butadieno Estireno) tiende a disminuir ligeramente, aunque no de forma lineal (de 125.5°C hasta 123.6°C). Analizando los resultados, se observa como la adición de partículas de refuerzo no modifica significativamente los procesos térmicos de la matriz polimérica del ABS en términos de estructura interna, debido a la poca interacción entre el polímero y el refuerzo. Por tanto, los cambios observados en las propiedades mecánicas al aumentar el contenido en GTR no deben atribuirse a cambios en la matriz del ABS sino exclusivamente a los cambios producidos en las partículas de GTR y en la interfase matriz/partícula.

3.2 Propiedades Mecánicas

La figura 2 muestra los resultados de las propiedades mecánicas determinadas mediante el ensayo de Tracción-Deformación. Estas propiedades se analizaron con diferentes concentraciones y tamaños de partícula del GTR en la matriz del ABS [27] [28].

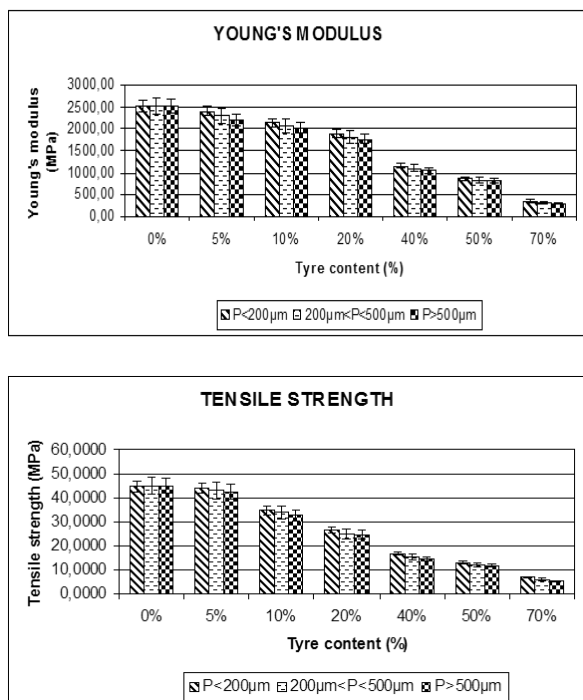


Figura 2. a) Módulo de Young (MPa). b) Tensión a la Tracción (MPa), para diferentes concentraciones y tamaños de partícula del ABS/GTR.

En la figura 2-a se representa el Módulo de Young del compuesto, en el que, en contraste con otros materiales formados por adición de elastómeros, el GTR provoca una disminución tanto de la capacidad de deformación, como de la ductibilidad y la plasticidad de la matriz del ABS [21][22]. Se observa que en general el tamaño de partícula influye poco en los valores de la rigidez, mostrando dife-

rencias siempre inferiores al 8% (2404 MPa vs 2202 MPa para un 5% en GTR; 2135 MPa vs 2025 MPa para un 10% en GTR; 1890 MPa vs 1763 MPa para un 20% en GTR, y extremos tamaños de partícula extremos respectivamente). Para concentraciones por encima del 5% en GTR, la rigidez disminuye un 4.5% con respecto al ABS puro (2522 MPa para el ABS puro y 2404 MPa para el ABS/GTR-5%, para partículas con tamaños $p < 200\mu\text{m}$). Para el 10% y 20% en GTR y el mismo tamaño de partícula, la disminución es del 15% y del 25% respectivamente (2135MPa para un 10% en GTR y 1890 MPa para un 20% en GTR). A partir de esta concentración, el módulo de Young decrece significativamente con valores de 1160MPa, 860MPa y 350MPa, para las partículas $< 200\mu\text{m}$ y concentraciones del 40%, 50% y 70% en GTR respectivamente. La débil diferencia obtenida entre los resultados en función del tamaño de la partícula puede deberse a la condición de copolímero del ABS con una estructura interna que deja espacios abiertos, los cuales pueden ser ocupados por grandes partículas, contrarrestando la peor adhesión que mostraban otros polímeros cuando se aumentaba el tamaño de la partícula al proporcionar una mayor probabilidad de grietas.

La figura 2-b, muestra la tensión a la tracción, la cual sigue un comportamiento similar al Módulo de Young, aunque en esta magnitud, ya a partir de las concentraciones superiores al 10% en GTR la disminución se hace más patente. Así para tamaños de partícula inferiores a $200\mu\text{m}$, los compuestos ABS puro, ABS/GTR-5% y ABS/GTR-10% tienen unos valores de 45MPa, 44MPa y 35MPa respectivamente, lo que significa unas disminuciones del 2% y del 22% respectivamente, demostrándose la mala compatibilidad entre componentes cuando se aumenta el porcentaje de refuerzo. En este caso, el tamaño de partícula tampoco influye, así por ejemplo, para tamaños extremos de partícula y tres concentraciones en GTR (5% en GTR, 20% en GTR y 50% en GTR), las diferencias no llegan al 10% (44 MPa vs 42.60 MPa; 26.6 MPa vs 24.7 MPa; y 13 MPa vs 11.7 MPa, respectivamente). Para el mismo tamaño de partícula $< 200\mu\text{m}$, y concentraciones en GTR del 20%, la resistencia a la tracción disminuye un 41% (26.5MPa), siendo la disminución de un 63% (16.5MPa) para concentraciones del 40%. Esta tendencia se mantiene e incluso aumenta con concentraciones mayores en GTR (13MPa para un 50% en GTR y 6.7MPa para un 70% en GTR).

La adición de partículas de neumáticos reutilizados en todos los compuestos produce una notable disminución de la elongación a la rotura (Fig. 3-a) y de la dureza (Fig. 3-b) [29] [30]. Así, para tamaños de partículas $< 200\mu\text{m}$, la tenacidad y la elongación a la rotura de los compuestos de GTR, muestran valores mucho más bajos que la matriz del ABS puro (del orden de 4.5 veces inferiores para la elongación y de 7 veces inferiores para la dureza). Con estos valores, todas las consideraciones posteriores no tienen importancia, por lo que las diferencias observadas en función del tamaño de partícula o el contenido en GTR, y que pueden estar relacionadas con la mayor facilidad de elongación del GTR con respecto al ABS, deben tomarse como relativas. En definitiva, el ABS es uno de los materiales analizados con prestaciones en elongación y dureza (o energía a la rotura) menos apropiadas, sufriendo estas

propiedades una fuerte degradación con la incorporación del GTR.

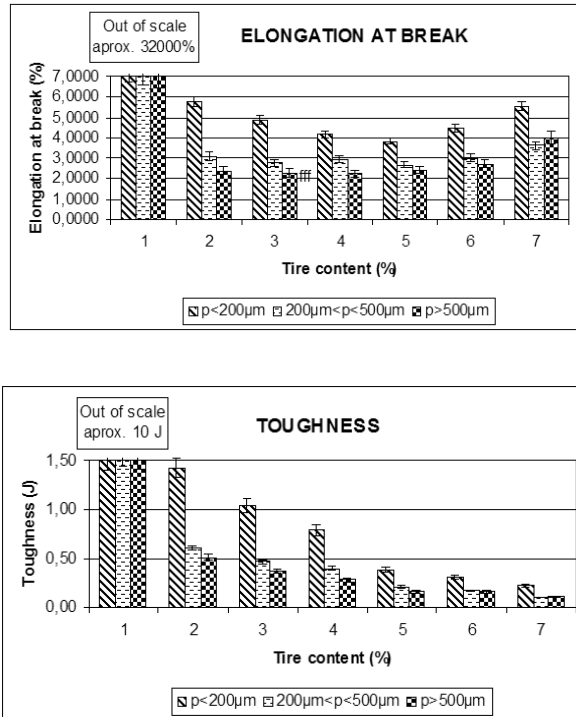


Figura 3. a) Elongación a la Rotura (%), y b) Energía a la Rotura (J), para diferentes concentraciones y tamaños de partícula del ABS/GTR.

3.3 Propiedades Eléctricas

El análisis dieléctrico se ha realizado solamente con las partículas de GTR de tamaños inferiores a 200µm, por ser las que mejores resultados han dado en los análisis precedentes.

3.3.1 Conductividad

La figura 4.a muestra los resultados de la conductividad en función de la frecuencia para los diferentes compuestos ABS/GTR, a 30°C [31]. En ella, se aprecia que las diferencias de la conductividad a bajas frecuencias (0.01Hz) en función de la concentración en GTR son de dos órdenes de magnitud como máximo ($1 \cdot 10^{-16}$ S/cm para el ABS puro y $1 \cdot 10^{-13}$ S/cm para el ABS/GTR-70%), mientras que a altas frecuencias ($3 \cdot 10^5$ Hz), estas diferencias se reducen a un orden de magnitud ($1 \cdot 10^{-8}$ S/cm para el ABS puro, y $1 \cdot 10^{-7}$ S/cm, para el ABS/GTR-70%). El incremento de la conductividad en función de la concentración de GTR, es debida principalmente a la presencia de negro de humo en los neumáticos fuera de uso. Estos valores demuestran además que la variación de la conductividad con la frecuencia es importante en este régimen de temperaturas [32].

Si aumentamos la temperatura hasta 120°C (figura 4.b) el comportamiento de los compuestos difiere en función del contenido en GTR. Así para los materiales con mayores concentraciones en GTR, aparecen en este rango de frecuencias dos zonas claramente diferenciadas: una a bajas frecuencias, hasta unos 100Hz, y otra a frecuencias superiores a los 100Hz. En la zona de bajas frecuencias la conductividad prácticamente no aumenta en función de la frecuencia, por el contrario, a partir de 100Hz la dependencia se aprecia lineal en una escala logarítmica, llegando a ser las diferencias pequeñas en referencia al contenido de GTR.

Para bajos contenidos en GTR, y en este rango de frecuencias, no aparece la zona de conductividad independiente de la frecuencia, aunque sí se intuye a frecuencias del orden de 0.01Hz un ligero cambio de comportamiento. Tal como describe León et al. [33] este comportamiento, es consecuente con una conductividad dispersiva sublineal del tipo:

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

donde σ_0 , es la conductividad en corriente continua (DC), $w = 2\pi f$ es la pulsación, f es la frecuencia, y A y n son factores que toman valores comprendidos entre 0 y 1, y que dependen de la temperatura, del material y del contenido en GTR. Esta relación se conoce como respuesta dinámica universal y es propia de materiales con un alto grado de desorden, como es el caso del ABS. El intervalo de frecuencias que separa ambas zonas se desplaza hacia valores más altos con la temperatura, no observándose esta transición en la figura 5.a, ya que el área que corresponde al régimen DC no se muestra para el rango de frecuencias estudiado. A 120°C, la conductividad a bajas frecuencias ha aumentado unos dos órdenes de magnitud en promedio (de $1 \cdot 10^{-16}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-14}$ S/cm para el ABS puro, y de $1 \cdot 10^{-13}$ S/cm a $1 \cdot 10^{-11}$ S/cm para el ABS/GTR-70%), debido básicamente al aumento de la conductividad en continua (DC). Para altas frecuencias el aumento de la conductividad con la temperatura es mucho menor, siendo inferior a un orden de magnitud en todos los casos e importando poco el contenido en GTR de los compuestos. Como el incremento de la conductividad en DC no excede de $1 \cdot 10^{-13}$ S/cm, se está lejos de los valores que adoptan los materiales semiconductores, pero se entra en valores aceptables para aplicaciones antiestáticas ($1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-14}$ S/cm) al incorporar GTR al ABS [34].

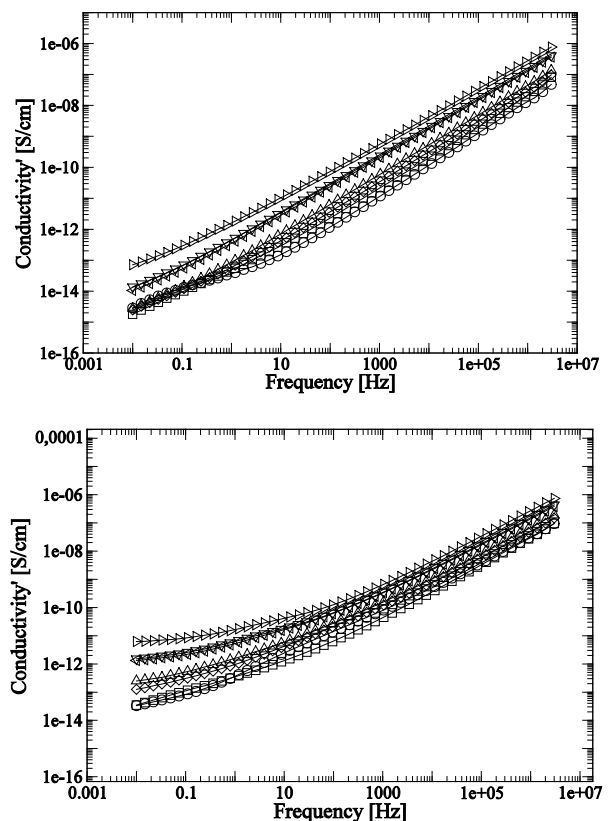


Figura 4 Conductividad σ para mezclas ABS/GTR a temperaturas de 30 °C (a) y 120 °C (b), en función

de la frecuencia: ○ ABS; □ ABS+5%GTR; ◇ ABS+10%GTR; △ ABS+20%GTR; ▲ ABS+40%GTR; ▼ ABS+50%GTR; ▷ ABS+70%GTR.

3.3.2. Resistividad

En la figura 5.a se muestran los diversos compuestos ABS/GTR, a 30°C de temperatura en función de la frecuencia [35]. En ella, se aprecia que a bajas frecuencias (0.01Hz) la resistividad disminuye hasta dos órdenes de magnitud, dependiendo de la concentración de GTR en el compuesto, pasando de $1 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ para el ABS puro, hasta $1 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ para el ABS/GTR-70%. Para altas frecuencias, tales como $3 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ se mantienen las diferencias anteriores, pero los valores son notablemente más bajos (7 órdenes de magnitud) siendo respectivamente $1 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ para el ABS puro y $1 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ para el ABS/GTR-70%.

La figura 5.b muestra la evolución de la resistividad a 120°C. Existen más diferencias entre los valores de los compuestos a bajas frecuencias (0.01Hz) ya que ahora son de 3 órdenes de magnitud ($1 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ para el ABS puro, hasta $1 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ para el ABS/GTR-70%). En cambio para altas frecuencias los valores son similares a los obtenidos a 30°C. En todo caso, estos compuestos se comportan como aislantes.

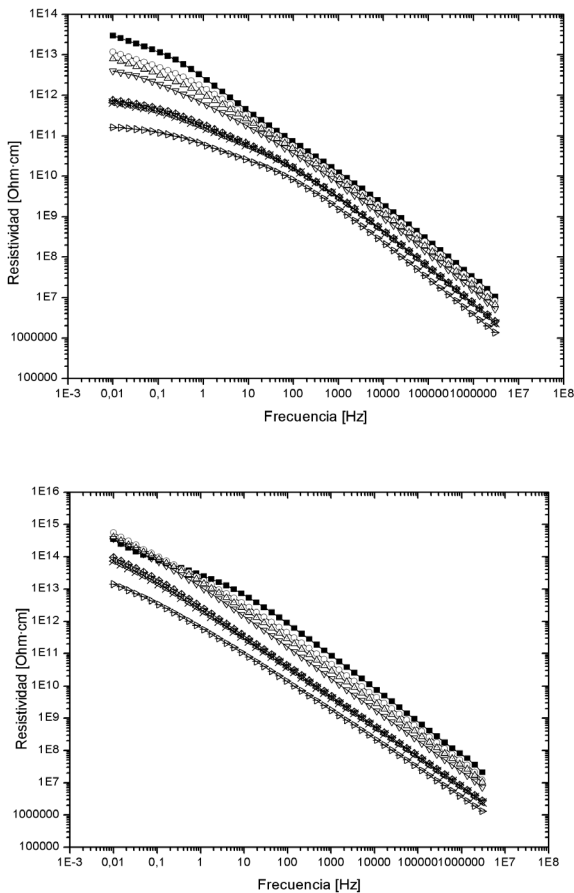


Figura 5 Resistividad ρ para ABS/GTR a 30°C (a) y 120°C (b), en función de la frecuencia: ABS; □ ABS+5%GTR; ◇ ABS+10%GTR; △ ABS+20%GTR; ▲ ABS+40%GTR; ▼ ABS+50%GTR; ▷ ABS+70%GTR.

3.3.3 Permittividad Dieléctrica

La figura 6.a y 6.b muestran los valores de la permitividad real (ϵ') y la permitividad imaginaria o factor de pérdidas

(ϵ'') a 30°C [36]. Se observa que la permitividad real aumenta con el incremento del contenido en GTR siendo sus valores a bajas frecuencias (0.01Hz) de 4 para el ABS puro y 13 para el ABS/GTR-70%. Para altas frecuencias ($3 \cdot 10^6 \text{ Hz}$), los valores de la permitividad real son más bajos, notándose también menos las variaciones en función de la concentración en GTR (4 para el ABS puro y 9 para el ABS/GTR-70%), llegando a ser la permitividad real independiente de la frecuencia con valores de concentración por debajo del 20% en GTR. Esta disminución de la permitividad real en función de la frecuencia es debida a la dispersión dieléctrica. También se aprecia un aumento del factor de pérdidas (figura 6.b) en función de la concentración en GTR a bajas frecuencias (0.01Hz), pasando de 0.3 para el ABS puro, hasta 10.5 para el ABS/GTR-70%. Notar que para frecuencias bajas, el factor de pérdidas disminuye al aumentar la frecuencia, debido a que las pérdidas por conducción dependen de la inversa de la frecuencia.

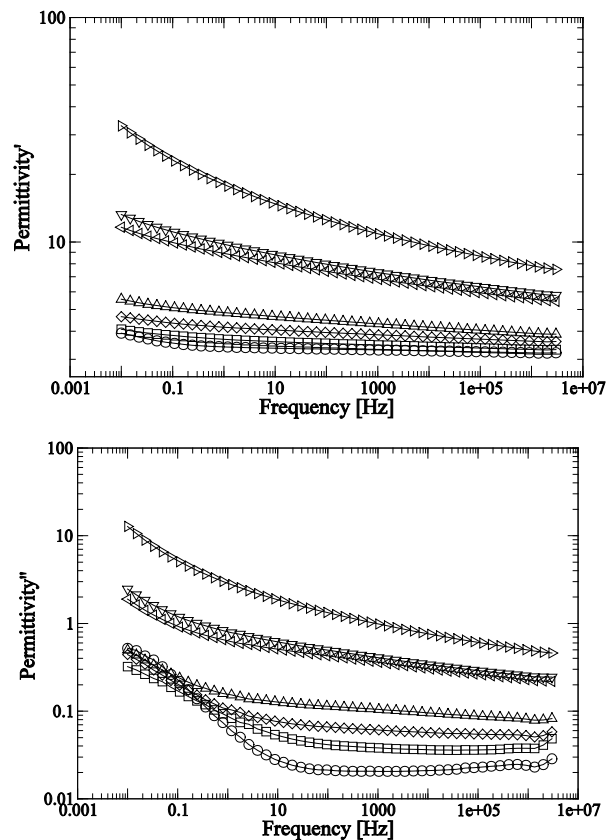


Figura 6 Permittividad dieléctrica real (a) e imaginaria (b) de ABS/GTR, a 30 °C en relación con la frecuencia: ○ ABS; □ ABS+5%GTR; ◇ ABS+10%GTR; △ ABS+20%GTR; ▲ ABS+40%GTR; ▼ ABS+50%GTR; ▷ ABS+70%GTR.

Las figuras 7.a y 7.b, muestran la permitividad real y el factor de pérdidas dieléctricos a una frecuencia de 50 Hz, en función de la temperatura. Una vez más, ambos parámetros aumentan con la concentración en GTR, mostrándose una leve tendencia con incrementos de la temperatura. En concreto (fig. 7.a) los valores para la permitividad real son para 30°C de 3.5 para el ABS puro y 10.5 para el ABS/GTR-70%, mientras que para 120°C, los valores han cambiado poco, 3.75 para el ABS y 10.7 para el ABS/GTR/70%

Para todas las concentraciones en GTR, la permitividad imaginaria ϵ'' (fig. 7.b), experimenta un aumento significa-

tivo, iniciándose este aumento a partir de los 80°C (0.03 para el ABS puro y 1.7 para el ABS/GTR-70%) y manteniéndose hasta los 120°C (0.2 para el ABS puro y 2 para el ABS/GTR-70%). Este aumento, es menos importante o inapreciable a medida que aumentamos la concentración en GTR en el compuesto, debido a que influye menos la primera transición vítrea del ABS puro (106.2°C).

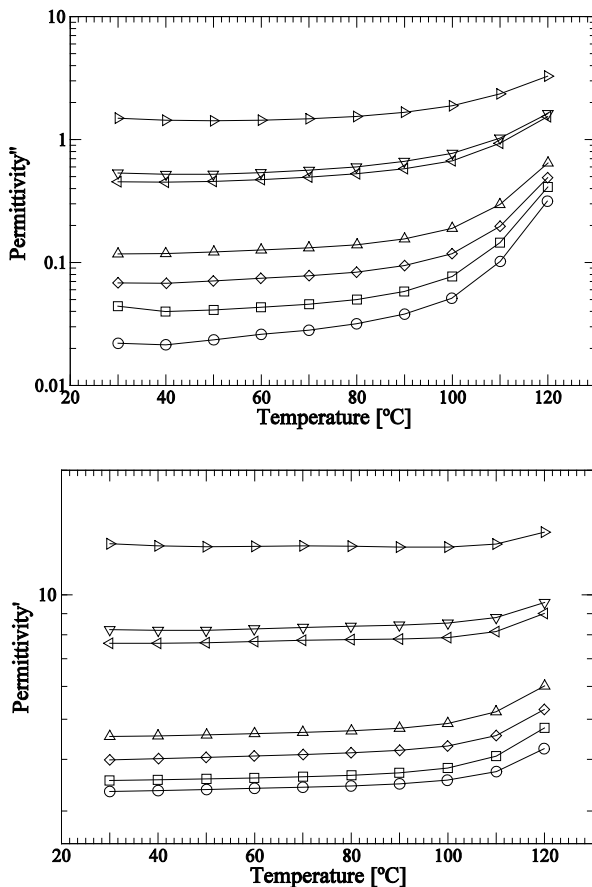


Figura 7 Permittividad dieléctrica real (a) y pérdidas dieléctricas (b) de mezclas ABS/GTR, a 50 Hz en relación con la temperatura: ○ ABS; □ ABS+5%GTR; ◇ ABS+10%GTR; △ ABS+20%GTR; ▽ ABS+40%GTR; ▽ ABS+50%GTR; ▷ ABS+70%GTR.

3.3.4. Tangente de Delta

La figura 8.a, muestra la $Tg \delta$ para los diversos compuestos ABS/GTR en función de la frecuencia y a 30°C [37]. La $Tg \delta$, tiende a disminuir cuando se aumenta la frecuencia, presentando para el ABS puro un valor de $1.4 \cdot 10^{-1}$ a bajas frecuencias (0.01Hz), y disminuyendo hasta 0.01 con frecuencias de $3 \cdot 10^6$ Hz. Para los compuestos, esta variación no es tan marcada, pasando de 0.4 a 0.1 para las frecuencias comentadas. La tendencia general es que la $Tg \delta$ disminuya con aumentos de la frecuencia, manteniéndose estable para altas frecuencias en todos los compuestos. La figura 8.b muestra la $Tg \delta$ para los diversos compuestos ABS/GTR en función de la temperatura y a 50Hz. Para las $Tg \delta$ analizadas de los compuestos ABS/GTR, en un rango de temperaturas entre 30°C y 120°C, los compuestos con mayor $Tg \delta$ son los de mayor concentración en GTR. La $Tg \delta$ presenta una tendencia a aumentar con el aumento de la temperatura, y esta tendencia se acentúa a partir de los 80°C. Se observa claramente una relajación MWS (Maxwell-Wagner-Sillar) para los compuestos, que

se expresa en aumentos muy pronunciados de la $Tg \delta$ a altas temperaturas (120°C) y a bajas frecuencias (0,01 Hz), lo cual se hace patente en los gráficos tridimensionales del módulo eléctrico.

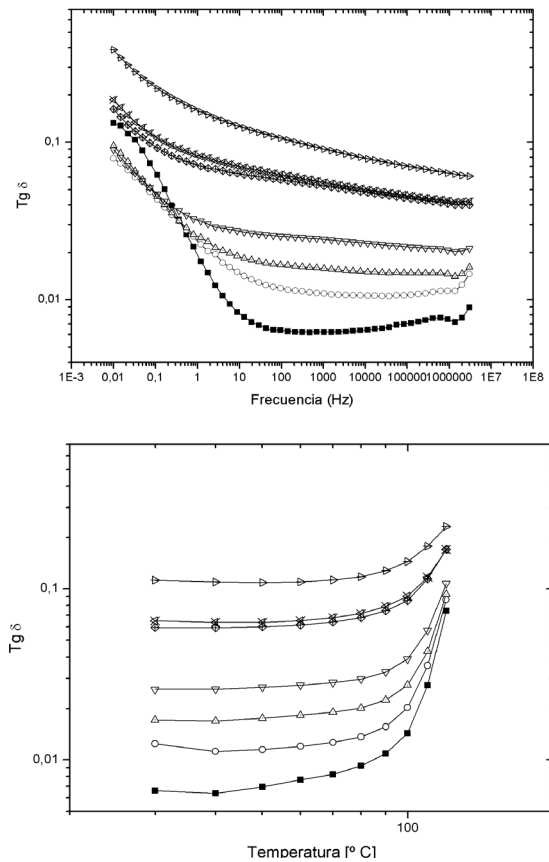


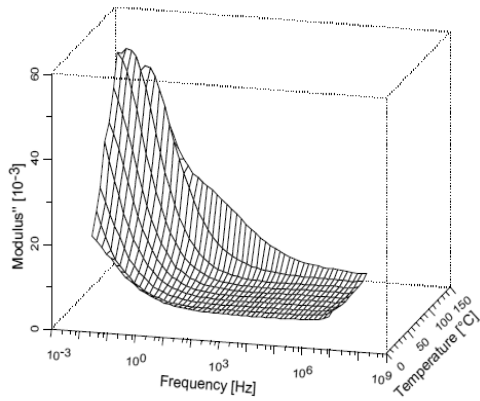
Figura 8. Tangente de delta ($Tg \delta$) para ABS/GTR a 30°C (a) y 50Hz (b), en función de la frecuencia y temperatura respectivamente: ○ ABS; □ ABS+5%GTR; ◇ ABS+10%GTR; △ ABS+20%GTR; ▽ ABS+40%GTR; ▽ ABS+50%GTR; ▷ ABS+70%GTR.

3.3.5 Módulo Eléctrico

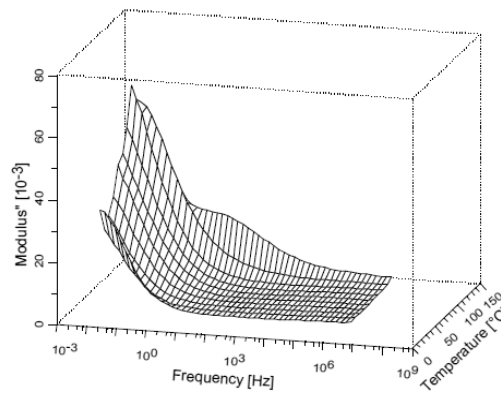
Los procesos conductivos a altas temperaturas y bajas frecuencias pueden enmascarar los fenómenos de relajación dieléctrica, haciendo difícil su observación. No obstante, existen formas para eliminar estas contribuciones, una de ellas es el formalismo del módulo eléctrico [38]:

$$M = \frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon' - j\epsilon''} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + jM'' \quad (2)$$

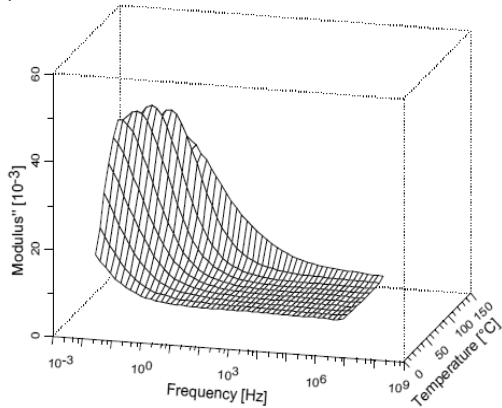
a) ABS



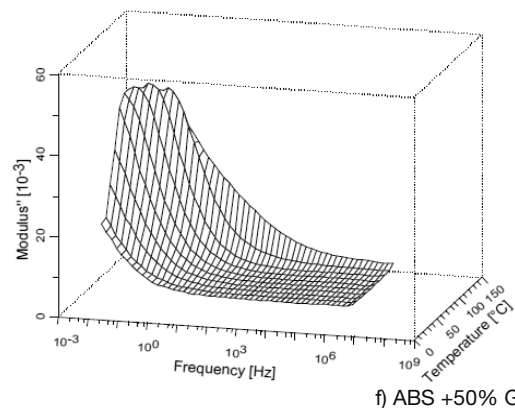
b) ABS+5%GTR



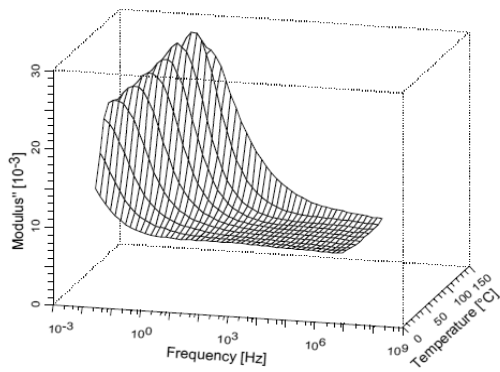
c) ABS+10%GTR



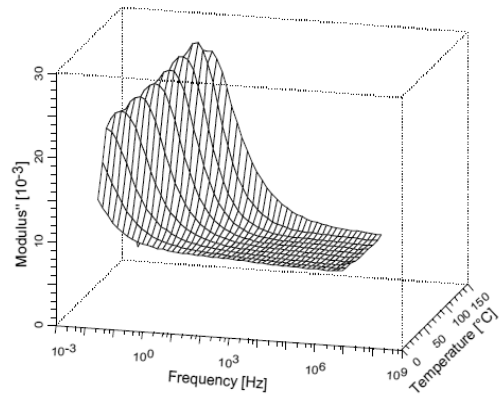
d) ABS+20%GTR



e) ABS +40% GTR



f) ABS +50% GTR



g) ABS +70% GTR

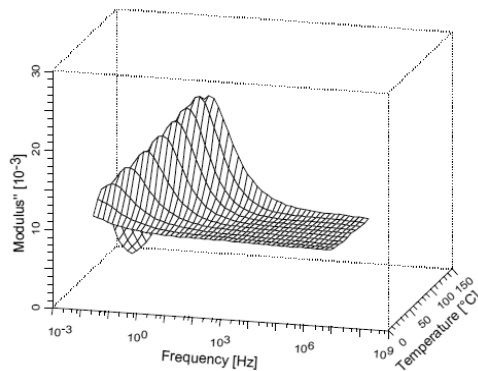


Figura 9. Diagramas 3D de la componente imaginaria del módulo eléctrico (M'') con relación a la temperatura y la frecuencia. (a) ABS 100%, (b) ABS/GTR-5%, (c) ABS/GTR-10%, (d) ABS/GTR-20%, (e) ABS/GTR-40%, (f) ABS/GTR-50%, y (g) ABS/GTR-70%.

La figura 9, muestra la presencia de una relajación a altas temperaturas y bajas frecuencias en todos los casos. De hecho, esta relajación puede dividirse en dos zonas: una por encima de los 100°C, y otra, por debajo de esta temperatura, existiendo un cambio de comportamiento en este punto: por debajo de este punto la intensidad se incrementa con la temperatura, mientras que por encima, decrece con la temperatura. En compuestos con más del 20% de concentración en GTR este cambio ocurre a 110°C. Este fenómeno puede estar relacionado con el inicio de la primera transición vítrea del ABS puro que se localiza en torno a los 106.2°C. En la región de bajas frecuencias y altas temperaturas las relajaciones son debidas parcialmente a los procesos de carga espacial. En los materiales heterogéneos estos procesos pueden ser consecuencia de la acumulación de cargas en las interfases, lo que se conoce como polarización interfacial Maxwell-Wagner-Sillar. Asimismo, los polímeros pueden presentar fenómenos MWS debido a las diferencias entre las conductividades y permitividades de las fases amorfa y cristalina. El ABS puro, presenta este tipo de relajación debido a que sus componentes se comportan como dos fases diferenciadas, como lo demuestra el hecho de tener dos temperaturas de transición vítrea. Fenómenos interfaciales MWS también han sido detectados en muestras de ABS en trabajos previos. Estos fenómenos pueden presentarse en el caso de la existencia de inhomogeneidades o cuando se utilizan materiales compuestos, como es el caso de las mezclas ABS/GTR. A partir de los 106.2°C, el Butadieno-Estireno entra en la fase gomosa (rubber) coincidiendo con una disminución clara del pico de relajación. Además, la adición y el aumento en GTR, mucho más conductor que el ABS, cambia las características del pico de relajación, reduciendo su energía de activación y desplazándolo hacia frecuencias más elevadas.

3.3.6 Diagrama de Argand

En el diagrama de Argand, (figura 10), pueden identificarse dos relajaciones en la curva correspondiente al ABS puro. El pico más alto se corresponde a una relajación tipo MWS. En las curvas de los compuestos ABS/GTR, esta relajación decrece y desplaza a valores más bajos de M'' a medida que se eleva la concentración de GTR. Por su parte, el pico inferior, está asociado a una relajación tipo α correspondiente al butadieno estireno. Al incrementarse el contenido de GTR disminuye la intensidad de esta relajación hasta desaparecer para concentraciones superiores al 10% en GTR.

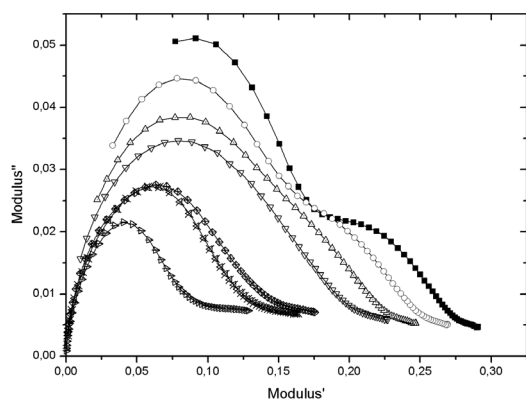


Figura 10. Diagrama de Argand a 30°C para mezclas poliméricas con ABS+GTR a 120°C: ■ ABS; ◐ ABS+5%GTR; Δ ABS+10%GTR; ▽ ABS+20%GTR; ◊ ABS+40%GTR; ⊠ ABS+50%GTR; ▷ ABS+70%GTR.

3.3.7 Gráficos de Arrhenius

La figura 11 muestra un diagrama Arrhenius, en el cual se representa el logaritmo de la frecuencia a la que aparece el máximo de la relajación MWS, en función del inverso de la temperatura [34] [38]. En este diagrama, puede apreciarse un comportamiento lineal de acuerdo con la siguiente expresión

$$f = f_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (3)$$

donde f , es la frecuencia del máximo de la relajación, f_0 es la frecuencia natural, E_a es la energía de activación, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura en grados Kelvin.

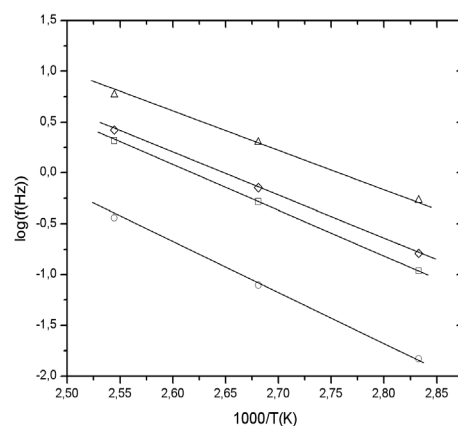


Figura 11. Representación del $\log f$ en función de $1/T$ para la relajación MWS: □ ABS+20%GTR; ○ ABS+40%GTR; ▽ ABS+50%GTR; △ ABS+70%GTR;

Los parámetros obtenidos a partir de la recta de regresión lineal del gráfico anterior, se detallan en la tabla II. En ella se muestra como la energía de activación E_a disminuye, mientras que el tiempo de relajación τ_0 , tiende a aumentar para la relajación dieléctrica analizada al producirse un aumento en GTR en los compuestos. Este comportamiento también se observó en compuestos como el PVC/GTR, debido su condición de polímeros polares.

Tabla II. Energía de activación E_a y tiempo característico de relajación τ_0 MWS para las concentraciones ABS/GTR analizadas.

% GTR	E_a (eV)	τ_0 (s)
20	0.95	$1.71 \cdot 10^{-12}$
40	0.88	$2.44 \cdot 10^{-12}$
50	0.83	$7.69 \cdot 10^{-12}$
70	0.71	$1.13 \cdot 10^{-10}$

4. CONCLUSIONES

Mediante el ensayo del DSC, se ha comprobado que la incorporación del GTR en el ABS, no modifica las propiedades térmicas de la mezcla en términos de estructura interna, debido a la poca interacción entre el polímero y el refuerzo. El ABS al ser un material amorfo, sólo presenta-

rá transiciones vítreas, y en concreto se han determinado dos temperaturas de transición vítrea, lo que demuestra la existencia de dos fases incompatibles en los contenidos del ABS analizado: una es la del Butadieno-Estireno ($T_{g1}=106,2^{\circ}\text{C}$), mientras que la segunda corresponde a la del Acrilonitrilo ($T_{g2}=125,5^{\circ}\text{C}$). Se han analizado también los cambios en la estructura interna y en las temperaturas de transición vítrea para los diferentes compuestos del ABS/GTR.

Mediante el ensayo mecánico de Tensión-Tracción, se ha comprobado que al aumentar el contenido en GTR en la matriz hasta concentraciones de un 10%, las propiedades mecánicas como el módulo de Young o la tensión a la tracción se mantienen dentro de valores aceptables, pero cuando este porcentaje aumenta, inician una disminución gradual. Esta disminución se ve poco afectada por el tamaño de la partícula, aunque siguen comportándose mejor las inferiores a las $200\mu\text{m}$. En cambio, la elongación a la rotura y la dureza, aún con concentraciones bajas de refuerzo, sufren una notable disminución, mostrando valores muy inferiores a los del ABS puro. Con estos valores, pocas consideraciones pueden hacerse en función del tamaño de la partícula o la concentración en GTR.

Mediante el ensayo dieléctrico del DEA se ha comprobado que tanto la conductividad, como la permitividad, el factor de pérdidas y la $T_g \delta$, se incrementan al aumentar la concentración de GTR en el compuesto. Una relajación interfacial del tipo Maxwell-Wagner-Sillars puede observarse a altas temperaturas y bajas frecuencias en todos los casos. Para llevar a cabo un análisis de esta relajación se ha introducido el formalismo del Módulo Eléctrico. Ajustando los datos de esta relajación mediante el modelo de Arrhenius para los mecanismos activados térmicamente, el tiempo de relajación característico y la energía de activación se han obtenido para el ABS puro y para todos los compuestos ABS/GTR. Los resultados de este comportamiento concuerdan con los obtenidos para otros polímeros polares. Las diferencias en la intensidad de los picos por encima y por debajo de los 100°C se explican por medio de la transición vítrea del estireno-butadieno. Esta transición es también la responsable de una relajación observada para el ABS y los compuestos con concentraciones bajas de GTR a temperaturas por encima de la T_g . Finalmente, aunque las características aislantes disminuyen con la adición de GTR -especialmente por encima de un 20% en GTR-, las condiciones para aplicaciones antiestáticas mejoran.

A la vista de los resultados obtenidos sin ningún pretratamiento previo con ácidos, los cuales han demostrado ser ineficaces y costosos, el compuesto 90%ABS+10%GTR es el más adecuado para las aplicaciones consideradas, disponiendo de un módulo de Young de $2135,2\text{ MPa}$; una resistencia a la rotura de $33,4\text{ MPa}$, una elongación a la rotura del 4,8%, y una energía a la rotura de 1 J. Sus propiedades dieléctricas, a 50Hz, son comunes en comparación con otros compuestos analizados, presentando una conductividad de $1,63\cdot 10^{-12}\text{ S/cm}$, una constante dieléctrica de 3,988, y una T_g de 0,0171. Con estas propiedades, sus aplicaciones tanto a nivel dieléctrico como mecánico quedan limitadas a materiales con escasos requerimientos específicos, entre los que encontramos, los aislamientos eléctricos en baja tensión para cercas eléctricas: ITC-BT-39; 22, 23, 24; UNE-EN 60335-2-76; IEC 60335-2-76; Conductividad $<1\cdot 10^{-11}\text{ S/cm}$, $T_g <1,5$, Resistencia a la rotura $>12,5\text{ MPa}$; los dieléctricos para condensadores: UNE-EN 60.831-1; UNE-EN 60.831-2; Constante dieléct-

trica de 2.5-5, Energía a la rotura $\geq 1\text{ J}$, las canalizaciones y bandejas para cables eléctricos UNE EN 61537; UNE EN 50085-1; IEC 61537 (EN 61537): Conductividad $<1\cdot 10^{-11}\text{ S/cm}$, Resistencia a la rotura $>15\text{ MPa}$; y los Empalmes para cables eléctricos universales: IEC 60840, UNE HD 628: Conductividad $<10^{-12}\text{ S/cm}$, Resistencia a la rotura $>12,5\text{ MPa}$, Elongación a la rotura $>55\%$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Física Nuclear de la Universidad Politécnica de Catalunya, Sección de Terrassa, con especial mención a los profesores M. Muddarra y J Belana.

BIBLIOGRAFÍA

1. European Tyre Recycling Association (ETRA). Available at: www.etra-eu.org. (January 2011)
2. Used Tyre Working Group (UTWG). Tyre Recycling; Department of Trade and Industry: London, UK. Available at: www.tyredisposal.com. (January 2011)
3. H. S. Liu, C. P. Richard, J. L. Mead and R. G. Stacer: "Development of Novel Applications for Using Recycled Rubber in Thermoplastics", Technical Research Program, Chelsea Center for Recycling and Economic Development, University of Massachusetts, Lowell. 2000.
4. C. Ferrer-Giménez, J. López-Martínez, A. Nadal-Gisbert, E.M. Cuerda-Correa and A. Macías-García: "Characterisation of elastomer prepared from ground tyre rubber: morphological and granulometric study", *Plastics, Rubber and Composites*, 2009, 38 (5), 195-200.
5. E. Shivakumar, K.N. Pandey, S. Alam and C.K. Das: "Influence of interactions on the mechanical, morphological and thermal properties of in situ ternary composites based on fluorocarbon elastomer, acrylic elastomer and liquid crystalline polymer blends", *Polymer International*, 2005, 54 (10), 1458-1465.
6. I. Kelnar, J. Kotek, S. B. Munteanu and L. Kaprálková: "PBT blends with rigid polymer and elastomer inclusions: the effect of component type and reactivity on mechanical behaviour", *Polymer International*, 2004, 53 (12), 2066-2071.
7. X. Liu, Q. Yang, Z. Jiang, D. Feng and G. Li: "Preparation and Properties of Fragrant Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Composites", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2009, 48 (3), 227-231.
8. WK. Dierkes and S.G. Pandalai: "Recent research developments in macromolecules", *Research Signpost Rubber recycling*, 2003, 7, 265-92.
9. S. H. Botros, A. F. Moustafa, and S. A. Ibrahim: "Homogeneous Styrene Butadiene/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2006, 45 (4), 503-512.
10. D. Kim: "Devulcanization of Scrap Tire Through Matrix Modification and Ultrasonication", *Energy Sources*, 2003, 25 (11), 1099-1112.
11. A. Yehia, M. A. Mull, M.N. Ismail, Y. A. Hefny and E.M.J. Abdel-Bary: "Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates", *Appl Polym Sci*. 2004, 93, 30-37.

12. G. K. Jana, C. K. Das: "Devulcanization of Natural Rubber Vulcanizates by Mechanochemical Process", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2005, 44 (8-9), 1399-1412.
13. X. Colom, F. Andreu-Mateu, F. J. Cañavate, R. Mujal and F. Carrillo: "Study of the Influence of IPPD on Thermo-Oxidation Process of Elastomeric Hose", *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114 (5), 2011-2018.
14. C. Nakason, A. Kaesaman and P. Supasanthitikul: "The grafting of maleic anhydride onto natural rubber", *Polym. Test*, 2004, 23, 35-41.
15. I. Fuhrmann and J. Karger-Kocsis: "Photoinitiated Grafting of Glycidyl Methacrylate and Methacrylic Acid on Ground Tire Rubber", *J Appl Polym Sci*, 2003, 89, 1622-1630.
16. E. Manchon-Vizuet, A. Macías-García, A. Nadal Gisbert, C. Fernández-González and V. Gómez-Serrano, "Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes", *Micropor Mesopor. Mater*, 2004, 67, 35-41.
17. C.M. Cepeda-Jimenez, M.M. Pastor-Blas, T.P. Ferrandiz-Gomez and J.M. Martin-Martinez: "Influence of the styrene content of thermoplastic styrene butadiene rubbers in the effectiveness of the treatment with sulfuric acid", *Int. J. Adhes. Adhesive*, 2001, 21, 161-172.
18. W. Xie, K. Tam, C. Yue, Y. Lam, L. Li and X. Hu: "Mechanical properties and morphology of LCP/ABS blends compatibilized with a styrene-maleic anhydride copolymer", *Polymer International*, 2003, 52 (5), 733-739.
19. J. Orrit, R. Mujal, F. Nogues and X. Colom: "Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground rubber tire (GTR)", *Journal of Applied Chemistry and Theory*, 2009, 66 (541), 278-286.
20. R. Mujal, M. Marin, J. Orrit, A. Rahali, X. Colom, "Dielectric, mechanical and thermal characterization of HDPE composites with ground rubber tire (GTR)", *Journal of thermoplastics composite materials*, 2011, 24 (5), 278-286.
21. R. Mujal, J. Orrit, X. Ramis, M. Marin, A. Rahali, "Study on dielectric, thermal and mechanical properties of the EVA reinforced with ground rubber tire (GTR)", *Journal of reinforced plastics and composites*, 2011, 30 (7), 581-592.
22. R. Mujal, J. Orrit, M. Marin, A. Rahali, X. Colom: "Dielectric and mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) reinforced with used tires (GTR)", *Afinidad: revista de química teórica y aplicada*, 2010, 67 (1), 7-13.
23. X. Colom, J. Cañavate, F. Carrillo, J. I. Velasco, P. Pages, R. Mujal and F. Nogues: "Structural and Mechanical Studies on Modified Reused Tyres Composites", *Eur Polym J*, 2006, 42, 2369-2378.
24. B. E. Tiganis, L. S. Burn, P. Davis and A. J. Hill: "Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends", *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 76 (3), 425-434.
25. A. H. Jorgensen, L.A. Chandler and E. A. Collins: "Multiple Glass Transitions in Butadiene-Acrylonitrile Copolymers. Formation of Incompatible Phases during Copolymerization", *Rubber Chem. Technol.* 1973. 46, 1087-1103.
26. A. Lyle and E. A. Collins: "Multiple glass transitions in butadiene-acrylonitrile copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*. 1969, 13, 1585-1593.
27. H. J. Kwon, P. Y. Jar and Z. Xia: "Residual toughness of poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) after fatigue loading effect of uniaxial fatigue loading", *Journal of Materials Science*, 2004, 39 (15) 4821-4828.
28. S. C. Tjong and Y. Z. Meng: "Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) blends", *European Polymer Journal*, 2000, 36 (1), 123-129.
29. N. Barman and A. K. Gupta: "Mechanical Properties of ABS/CSM Rubber Blends", *International Journal of Polymeric Materials*, 2005, 54 (6), 527-539.
30. F. J. Rodríguez, P. Thomas and E. J. Renaud: "Mechanical behavior of acrylonitrile butadiene styrene fused deposition materials modeling", *Rapid Prototyping Journal*, 2003, 9 (4), 219-230.
31. T. Nishikawa, K. Ogi, T. Tanaka, Y. Okano and I. Take-ta: "Electrical properties of ABS resin reinforced with recycled CFRP", *Advanced Composite Materials*, 2007, 16 (1), 1-10.
32. S. Gupta, R. Ou and R. Gerhardt: "Effect of the Fabrication Method on the Electrical Properties of Poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene)/Carbon Black Composites", 2006, 35 (2), 224-229.
33. C. Leon, M. L. Lucía and J. Santamaría: "Correlated ion hopping in single-crystal yttria-stabilized zirconia". *Phy Rev B*, 1997, 55 (2), 882-887.
34. A.A. Bakr, A.M North and G. Kossmehl: "Charge carriers hopping in Poly (arylenevinylenes)" *European Polymer journal*, 1977, 13 (10) 799.
35. P.B. Macedo, C.T. Moynihan and R. Bose: "The role of ionic diffusion in polarization in vitreous ionic conductors", *Phys. Chem. Glasses*, 1972, 13, 171.
36. N.G. McCrum, B.E. Read and G. Williams: "Anelastic and dielectric effects in polymeric solids". Dover Publications, INC., New York. 1991.
37. M. Tsangaris, G.C. Psarras and N. Koulombi: "Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems", *Journal of Material Science*. 1998, 33, 2027-2037.
38. M. Mudarra, J. Belana, J.C. Cañadas, J.A. Diego, J. Sellarès, R. Díaz-Calleja and M.J. Sanchís: "Space charge relaxation in polyetherimides by the electric modulus formalism", *Journal of Applied Physics*, 2000, 88 (8) 4807-4812.

Rentabilidad y revalorización del sector agrícola

Beatriz Amante*, Víctor López

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

Profitability and enhancement of agricultural sector

Rendibilitat i revaloració del sector agrícola

Recibido: 27 de febrero de 2012; revisado: 24 de abril de 2012; aceptado: 30 de mayo de 2012

RESUMEN

En este artículo se realiza un estudio de viabilidad económica para revalorizar terrenos de cultivo en pueblos de montañas de la zona del valle de Aran lo que representa una alternativa a la gran distribución alimentaria. Dicha alternativa revaloriza el producto local y crea empleo de forma directa en la zona. Además ofrece una rentabilidad mayor de la actual a los agricultores, así como un producto de mayor calidad al consumidor, más fresco y más barato. Una de las consecuencias de esta propuesta es que contribuye a reducir el impacto medioambiental al promocionar el consumo local, evitando al máximo el transporte de los productos. Además hemos demostrado que es posible realizar un negocio local, aumentando la rentabilidad de los agricultores, reduciendo el precio de los alimentos para el consumidor y aumentando la calidad del producto.

Palabras claves: sector agrícola, revalorización del territorio, impactos ambientales de la actividad

RESUM

En aquest article es realitza un estudi de viabilitat econòmica per revaloritzar terrenys de cultiu en pobles de muntanya de la zona de la Vall d'Aran, el que suposa una alternativa a la gran distribució alimentaria. Aquesta alternativa revaloritza el producte local i ocupació de forma directa a la zona. A més ofereix una rendibilitat major que l'actual als agricultors, així com ofereix al consumidor un producte de major qualitat, més fresc i més econòmic. Una de les

conseqüències d'aquesta proposta és que contribueix a reduir l'impacte ambiental al promocionar el consum local, evitant al màxim el transport dels productes. A més, s'ha demostrat que és possible portar a terme un negoci local, augmentant la rendibilitat pels agricultors, reduint el preu dels aliments per al consumidor i augmentant la qualitat del producte.

Paraules clau: sector agrícola, revalorització del territori, impactes ambientals de l'activitat

SUMMARY

This article provides a study of economic feasibility to reassess the agricultural land in mountain villages of the Aran Valley area which represents an alternative to supermarkets. This alternative adds value to local production and it creates direct employment in the area. With this idea, we are proposing a return to get more profitability of today's farmers, as well as reaching the consumer a higher quality product, fresher and cheaper. On the other hand it contributes to the reduction of the environment impact promoting the local consumption, reducing transport of the products to the maximum. Finally, it is proved that it is possible to make a local business, increasing profitability for farmers, reducing food prices for consumers and increasing product quality.

Key Words: agricultural sector, enhancement, environmental impacts of the activity

1.- INTRODUCCIÓN.

La apuesta por los mercados de proximidad permite ofrecer productos agrícolas recién recogidos directamente del productor al consumidor, por tanto se disminuye enormemente la cadena de distribución [1-6]. Esta cercanía entre productores y consumidores ofrece una relación más estrecha entre los diferentes actores e incluso hace posible que el consumidor llegue a formar parte del proceso de producción sostenible de la zona. Este concepto es totalmente inviable para los supermercados o en una comercialización global. Además, la calidad del producto [7-8] tiene un importante papel para que funcione la distribución directa, por lo que no se puede realizar cultivos masivos, como en la agricultura intensiva. La globalización de los mercados solo se preocupa del mantenimiento de los precios en destino y se olvida de los precios en origen [9], así como de la calidad del producto. Podemos afirmar que la calidad será el resultado de un método sostenible de producción [1]. Por tanto, la calidad también se entiende como la posibilidad de elegir individualmente cada uno de los alimentos que el consumidor está comprando, en la temporada del producto y con la certeza de que es local, algo que en las tiendas no siempre es posible hacer [10]. Ya en el 2000 Hinrichs [11] afirma que la comida local es el hijastro de la agricultura sostenible, lo que implica la difusión de prácticas de producción ambientalmente sensibles y crea resistencia a algunos paradigmas agrícolas destructivos.

En 1997 F Buttler [12] ya anunció una necesidad de reestructuración de la mercancía o la distribución de productos frescos, aunque las propuestas no dieron sus frutos hasta años más tarde. Lockie et al. [13], señala la opción que tiene el cliente de elegir más productos de calidad a mejor precio, apoyando para ello la producción y venta directa. Otros autores que tienen tendencias similares, [14-17] desarrollan un interesante estudio sobre la gran distribución en Francia, y como conclusiones se planteó la necesidad de un equilibrio entre la oferta y la demanda que suponga un cambio en la distribución con el fin de lograr una distancia menor entre los precios pagados a los productores y los que pagan los consumidores. En respuesta a estos análisis llevados a cabo en todo el mundo, poco a poco, surgen nuevas tendencias del mercado y algunos cambios en la distribución. Helena Norberg-Hodge [18] así como Riccardo Vecchio [19], presentan una alternativa posible, en la que se basará el presente trabajo. En este artículo nos proponemos ofrecer un mercado de proximidad con productos frescos para los habitantes del Valle de Arán. A tal efecto, se ha realizado un estudio de los desplazamientos necesarios a realizar por el sector (Valle de Arán), entre los diferentes productores, así como el estudio para detectar el punto estratégico como centro de recolección y distribución más adecuado para la zona.

Valle de Arán es un lugar de difícil acceso, más aún en temporada alta de esquí. Por esta razón con una buena gestión del territorio podrían autoabastecerse en productos frescos y se podría por ejemplo ofrecer un turismo rural (en auge en la zona), de alta calidad a un precio razonable, además de contribuir al mantenimiento del territorio.

Con este fin se ha estudiado los tipos de cultivos que se realizaban en el valle y que en la actualidad en su mayoría han sido abandonados, ya sea por falta de interés, falta de personal de recolección, o la falta de capital para hacer frente a los grandes productores [20] o a la globalización.

Por tanto en el presente artículo realizaremos un estudio de viabilidad económica de una empresa que ayudará en la comercialización de productos locales de forma directa, con un plan de reutilización de las tierras de cultivo, así como campañas de información ciudadana sobre la alimentación sostenible.

2.- OBJETIVO

Este trabajo trata de presentar una alternativa a la gran distribución, revalorizando el producto local y de forma indirecta creando empleo en la zona. En este caso se ha centrado el estudio en el Valle de Arán, pero podría ser extrapolable siempre que se realizasen los estudios pertinentes en el lugar en cuestión.

Nos marcamos como objetivo la revalorización de las tierras del valle y para ello presentamos un estudio de viabilidad económica de un negocio de venta directa gestionado de forma sostenible y una redistribución del producto en el territorio.

Además, demostraremos que la producción y distribución de productos locales es posible y rentable. Esto generará empleo en el momento mismo en que se revaloriza una actividad tradicional que fomente el comercio local, como bien indica entre otros Kirwan en su artículo [1].

3.-METODOLOGÍA

La metodología seguida para la elaboración del presente trabajo ha sido la siguiente:

1. En primer lugar se realizó un estudio del terreno, teniendo en cuenta para el desarrollo del mismo las tierras de cultivo con las que se podrían disponer, ya fueran pequeñas explotaciones o en muchos casos tierras que están abandonadas actualmente y explotables. Estas tierras suponen un 19% del territorio [21].
2. Posteriormente se realizó un estudio de los cultivos autóctonos que se han producido en el Valle de Arán y que son potencialmente producibles en la actualidad y se clasificaron por temporada.
3. Se realizó una evaluación de los clientes potenciales (teniendo en cuenta que la población censada es de 10206 habitantes).
4. En función de los factores precedentes y de un estudio de movimiento y distribución de la mercancía, se evalúan las alternativas de canal de venta y se propuso un sistema combinado (internet + venta por teléfono + punto de venta directa). Se analizó como gestionar y optimizar la recogida y distribución del producto, que presentaremos en detalle en este artículo.
5. Por último se analizó la viabilidad económica de la propuesta de la nueva negocio de venta directa sostenible.

4.-DESARROLLO

El Valle de Arán es particular ya que ha mantenido a lo largo de los años los terrenos aprovechables (8.137'34 hectáreas), aunque su explotación se ha ido reduciendo drásticamente en los últimos años. Por tanto, se propone por un lado la revalorización de las tierras y explotación

de las mismas, generando un empleo local (actualmente 5,2% de paro) fuera del sector servicios y por otro la distribución de los productos de forma local y directa.

Propuesta de sistema de distribución

Para la implantación de este negocio, se estudió el canal de distribución más adecuado para la zona y se analizaron los datos de una investigación tanto cualitativa como cuantitativa proporcionados por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MARM), sobre los canales existentes para la compra de productos alimentarios frescos y secos en España [22]. En este estudio se demuestra que los consumidores prefieren adquirir los productos frescos (entre ellos frutas y verduras) a través de pequeño comercio (tienda tradicional y mercado de abastos), así como en los mercadillos, es decir compra directa al productor en un 53%. Además los datos mostrados en esta investigación presentan una evolución entre el 2000 y 2008 donde las cuotas de mercado de estos canales se mantienen estables. Por otro lado y según el informe presentado sobre los 'Canales de venta alternativos' por el 'Observatorio del consumo y la distribución alimentaria' del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación [23], se concluye que un 85% de la población estaría dispuesta a comprar alimentos por internet, alegando en un 46% que es para evitar desplazamientos y prefieren el servicio a domicilio.



Figura 1 Propuesta de la página de inicio de la página web.

Para dar respuesta a estas dos vías, en el presente estudio de venta directa se realizó un análisis de la situación en el Valle de Arán y se buscó el mejor emplazamiento para situar una sede física de venta al público. Este local permitirá realizar en el mismo la preparación de los pedidos y distribución de los mismos a domicilio. Además, este local proporcionará formación a consumidores de cómo utilizar internet para poder utilizar de forma sencilla la web diseñada para la venta directa y gestión de los productos/pedidos. Por otro lado se pretende realizar una concienciación sobre la calidad de los productos e incluso cursos de cocina. Todas estas propuestas irán variando en función de la demanda, disponibilidad del espacio y beneficios de las ventas, ya que se han previsto que sean gratuitos. En el centro de acopio se llevará a cabo el embalaje de los pedidos que los clientes habrán hecho a través de la página web (ver Figura 1), por teléfono o de forma presencial en la tienda. Los productos en la web se irán actualizando de forma diaria con los productos que los agricultores tienen disponibles en la cosecha.

Con el fin de facilitar el desarrollo de esta idea, la actualización de la base de datos presentada en la web estará conectada a las balanzas que tendrán disponibles los productores (ver en Figura 2) y el centro de venta. En la balanza, y para que sea fácil, se dispondrá de un dibujo para cada producto. Los productores de forma diaria pesarán por lotes los productos recogidos y se pondrán disponibles a los consumidos de forma instantánea.

Como se puede ver en la Figura 2 además de la balanza se les proporcionará del equipo necesario para llevar a cabo dicha operación de forma sencilla. Se les instalará un ordenador y un sistema capaz de enviar mensajes con la información del agricultor, el tipo de producto y su peso, simplemente pinchando el tipo de producto. Esta información llegará a la base de datos y se verá disponible en la web a disposición del cliente y la tienda de venta directa, en tiempo real. En la Figura 2 se puede ver en detalle la idea desarrollada.

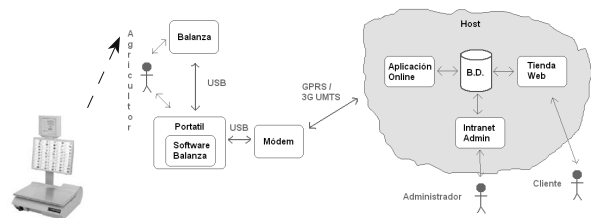


Figura 2 - Esquema de la configuración propuesta del sistema.

Como se ha comentado anteriormente la venta es directa a domicilio y por ellos se realizó un análisis de las rutas más adecuadas para optimizar la distribución y recogida de material. La ventaja en esta zona es que solo existe una ruta que hace el recorrido por todos los pueblos de la zona, y el punto de venta se ha situado justo en el centro. Este territorio se ha dividido en dos partes para dar un servicio eficaz. Se decidió realizar la recogida y distribución con dos furgonetas, llevando el producto directamente al cliente. Para aquellas personas que realicen el pedido por internet, se les dará franjas horarias de distribución y el sistema enviará un e-mail o sms al cliente informándole de que la orden ya está en paquete y el tiempo en que se distribuirá. Con el fin de lograr un transporte eficiente, es muy importante contar con rutas definidas, y se recalculará por día, para optimizar al máximo.

5.- ESTUDIO DE VIABILIDAD

Una vez se plasmó la idea, se realizó un estudio de viabilidad económica de la nueva propuesta de negocio. Para ello, se analizaron tanto la inversión inicial necesaria y los gastos que supone el llevarlo a cabo el negocio, así como estimar los beneficios a partir de una estimación de posibles clientes potenciales. Una vez se plasmó la idea, se realizó un estudio de viabilidad económica de la nueva propuesta de negocio. Para ello, analizamos la inversión inicial necesaria y los gastos que supone llevar a cabo el negocio, así como estimar los beneficios a partir de una estimación de posibles clientes potenciales. Siendo una propuesta que se ofrece de forma gratuita a los agricultores que actualmente están en la zona, como complemento a sus vías de venta actual, hemos estimado que tendríamos para la experiencia un conjunto de 15-20 pequeños

agricultores y una base inicial de 25-30 clientes diarios, también hemos calculado el nº de empleados para hacer el reparto, así como elaborar los paquetes a entregar. Partiendo de todas estas suposiciones, en la Tabla 1 se indican el conjunto de recursos materiales necesarios más representativos, así como los gastos de constitución de la sociedad, trámites, etc.

Tabla 1 Inversión inicial necesaria para empezar la actividad.

Grupo	Partida	Coste
Capital Previo	Capital Social (SLNE)	3.012 €
	Trámites constitución	500 €
Capital Circulante	Gasto inicial	5.000 €
	Teléfono e Internet	100 €
Inmovilizado	Cámara frigorífica	1.500 €
	Balanza	3.500 €
	Portátil	2.470 €
	Carretilla transporte	160 €
	GPS	140 €
	Balanzas de mesa	80 €
	Ordenadores	500 €
	Impresora láser	75 €
	Contenedores plástico plegables	750 €
	Contenedores plástico	80 €
	Vestuario	120 €
	Mesa de trabajo	150 €
	Mesa escritorio	140 €
	Sillas oficina	120 €
	TOTAL INVERSIÓN	18.397 €

Uno de nuestros objetivos a sido el ofrecer al consumidor un producto más barato y sobre todo permitir al agricultor una ganancia mayor en la comercialización de sus productos. Así, hemos basado nuestro estudio en el análisis de los precios actuales existentes en origen (compra al agricultor) y en destino (compra por parte del consumidor) para el catálogo de frutas comercializable en el Valle de Arán (datos proporcionados por el ministerio del medio ambiente y medio rural y marino). Es especialmente difícil la medición de los precios en origen y destino, ya que el precio va oscilando a lo largo del año, dependiendo principalmente del carácter estacional del producto, de aspectos meteorológicos, del recorrido que sigue el producto hasta el consumidor final, de las promociones u ofertas que pueda realizar el punto de venta, etc. Así, tomamos como referentes los valores medios anuales, que como veremos, siguen siendo representativos sobre el incremento de precios que sufre un producto desde origen a destino [24].

Observando los datos proporcionados por el ministerio, hemos podido ver que el incremento medio del precio de un producto de origen a destino, es de hasta el 300% sobre algunos productos. Sobre el precio final de venta de producto, la cadena de distribución actual percibe una media del 60% de su valor.

Partiendo de estos datos, en esta propuesta redistribuiremos este 60% de margen del siguiente modo:

Destinar un 15% al agricultor, adquiriendo sus productos a un mayor coste.

Destinar un 15% al consumidor, reduciendo el precio de venta de los productos.

El margen con el que operará nuestro sistema, será el restante 30% que será utilizado principalmente para cubrir gastos de contratación de personal, material y reinvertir en este punto de venta directa con los cursos al cliente o incluso para material adicional para los productores.

A continuación realizaremos el cálculo de gastos e ingresos de la venta de productos agrícolas en los 3 primeros

años de funcionamiento. Tomamos como datos de partida, los datos de consumo per cápita que podemos ver en la Tabla 2 marcando una cuota de cobertura del mercado anual actual del 10% el primer año, 15% el segundo y 20% el tercero.

Como vemos en la Tabla 2 están clasificados los productos por categorías: Fruta fresca, legumbres secar, patatas frescas, hortalizas frescas, almendras y nueces. Aunque no corresponden a todos los productos ofrecidos en el negocio, nos permitirá realizar los cálculos con datos reales de consumos en la zona del Valle de Arán. Podemos distinguir en la tabla 2 los consumos tanto a nivel domestico (casas particulares), como en negocios hoteleros y restaurantes y los totales.

Tabla 2 Productos consumidos por categorías y consumo en el Valle de Arán.

Producto	Consumo per cápita (kg)	Consumo Valle de Arán (miles de kg)		
		Doméstico	H&R*	Total
Frutas frescas	115,4	1176,08	470,43	1646,51
Legumbres secas	1,2	12,23	4,89	17,13
Patatas frescas	24,0	244,66	97,86	342,52
Hortalizas frescas	77,2	787,28	314,91	1102,20
Almendra con cáscara	0,4	3,57	1,43	5,00
Nueces con cáscara	1,0	10,40	4,16	14,56
TOTAL	219,2	2234,22	893,69	3127,91

* H&R: Hoteles y restaurantes

De estos datos en kg se han extrapolado y calculado los ingresos anuales por la venta directa y se han calculado los gastos de explotación. Con toda esta información se ha elaborado la cuenta de resultados a cuatro años, que podemos ver en la Tabla 3.

Destacar el valor percibido por los agricultores (el primer año 215.416 Euros anuales) y por otro destacar que la presente propuesta de negocio produce beneficio desde el primer año, ofreciéndoles una mayor rentabilidad a los agricultores, ofreciendo un producto más económico, más sano e incluso más sostenible.

Podemos observar que a lo largo de los cuatro años se estima un incremento de la actividad que a su vez acarrea al aumento de algunos de los costes. Por ejemplo, el tercer año se asigna un empleado y un vehículo adicional. El aumento de beneficios permite asignar un mayor porcentaje al programa de descuentos por compra. Este programa de fidelización, premia a las personas que se asocian a nuestro negocio de forma duradera. También nos permite aumentar el paquete de sueldo en un 10%, permitiéndonos dar primas o generar más empleo.

Sobre los costes que se han tenido en cuenta destacar que el primer año los servicios subcontratados de informática son más que en el resto de años, debido a que hay que realizar toda la puesta a punto del sistema. Igualmente el coste en publicidad que se había contabilizado, desciende e incluso se puede invertir en factores con más impacto como los cursillos gratuitos.

Partiendo de estos datos realizaremos los cálculos de criterios estáticos y dinámicos, para demostrar la viabilidad de dicha empresas de ayuda a la distribución de proximidad y revalorización de los terrenos cultivables del Valle de Arán. Si calculamos el periodo de retorno Pay-back estático y el rendimiento coste-beneficio podemos comprobar r que a

lo largo del primer año, recuperamos la inversión realizada (ver eq 1).

$$\text{Periodo_retorno} = \frac{\text{Inversión_total}}{\text{B}^\circ \text{ promedio_anual}} = \frac{18.397}{52.729} = 0,35 \quad (\text{eq1})$$

Si observamos las cuentas de resultados provisionales, constatamos que los beneficios crecen en torno a 40.000 EUR/

4.- CONCLUSIONES

Como podemos ver en el presente estudio, se consigue revalorizar un territorio, generando empleo y proponiendo una alternativa a la distribución actual.. Esta propuesta presenta una distribución local del producto y supone una alternativa a la venta a grandes distribuidores. Haciendo llegar una rentabilidad a los agricultores mayor de la ac-

Tabla 3 Cuenta de resultados provisional.

Concepto	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4
Ventas	401.819 €	602.728 €	803.637 €	1.004.547 €
Descuentos	4.018 €	30.136 €	40.182 €	50.227 €
Ingresos	397.801 €	572.592 €	763.456 €	954.319 €
Pagos agricultor	215.416 €	323.124 €	430.832 €	538.540 €
Renting furgonetas	6.000 €	6.000 €	9.000 €	9.000 €
Alquiler local	7.200 €	7.200 €	7.200 €	7.200 €
Personal contratado	49.000 €	53.900 €	71.290 €	78.419 €
SS a cargo empresa	12.250 €	13.475 €	17.823 €	19.605 €
Personal subcontratado	10.000 €	5.000 €	5.000 €	5.000 €
Gasolina	4.000 €	4.500 €	5.000 €	5.500 €
Consumos	1.200 €	1.250 €	1.300 €	1.350 €
Consumo móviles	3.000 €	3.000 €	3.000 €	3.000 €
Hospedaje Web	132 €	132 €	132 €	132 €
Publicidad	8.270 €	8.270 €	8.270 €	5.000 €
Seguro	1.000 €	1.000 €	1.000 €	1.000 €
Embalaje y etiquetaje	200 €	300 €	400 €	500 €
Material oficina	100 €	125 €	150 €	175 €
Dotaciones amortización	1.331 €	1.331 €	1.331 €	1.331 €
Gastos	319.099 €	428.607 €	561.728 €	675.752 €
BAI(resultados antes de impuestos)	78.701 €	143.984 €	201.728 €	278.567 €
Impuesto sociedades (33%)	25.971 €	47.515 €	66.570 €	91.927 €
BENEFICIO NETO	52.730 €	96.470 €	135.158 €	186.640 €

año. Sin duda esto muestra el acierto en plantear una nueva forma de distribuir los productos frescos hacia los hogares. Los beneficios generados podrán emplearse en: Compra de equipos para la incorporación de más agricultores,. Ayudas a los agricultores para la reconversión del uso actual de sus terrenos para la producción de frutas y hortalizas, y hacer frente al crecimiento de la demanda.

Si observamos la relación coste-beneficio en la eq2, considerando los primeros 4 años de funcionamiento, vemos que el proyecto restituye 25,60 € por euro invertido.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^4 C_i}{C_0} = \frac{470.997}{18.397} = 25,60 \quad (\text{eq2})$$

Podríamos pensar que las estimaciones son muy optimistas, pero si las ventas cayeran a la mitad, teniendo en cuenta que hemos contado ya como gasto lo que cobran los agricultores, además del resto de gastos e inversiones a futuro seguiría siendo viable. El primer año se tendría una pérdida de aproximadamente 12500 euros, pero a partir del segundo año se volvería a tener beneficios netos. Por otro lado y según los estudios realizados por [25-28], una gran parte de los consumidores declaran la compra en mercado directo debido principalmente a los precios, la frescura y calidad de los productos. Por tanto, podemos estar convencidos que el negocio de proximidad da una alta rentabilidad, además de fomentar el consumo y desarrollo local.

tual, así como haciendo llegar al consumidor un producto de mayor calidad, más fresco y más barato. Además contribuimos con el medioambiente al realizar consumo local. Hemos demostrado en este trabajo que a nivel económico es totalmente posible.

BIBLIOGRAFÍA

1. Kirwan, J. (2004) Alternative strategies in the UK agro-food system: interrogating the alterity of farmers' markets, *Sociologia Ruralis*, 44, pp. 395-415.
2. Kirwan, J. (2006) The interpersonal world of direct marketing: examining conventions of quality at UK farmers' markets, *Journal of Rural Studies*, 22, pp. 301-312.
3. Sonnino, R. and Marsden, T.K. (2006) Beyond the divide: rethinking relationships between alternative and conventional food networks in europe, *Journal of Economic Geography*, 6, pp. 181-199.
4. Hinrichs, C. (2000) embeddedness and local food systems: notes on two types of direct agricultural market, *Journal of Rural Studies*, 16, pp. 295-303.
5. Venn Laura, Kneafsey Moya, Holloway Lewis, Cox Rosie, Dowler Elizabeth and Tuomainen Helena. (2006) Researching European 'alternative' food networks: some methodological considerations. *Journal compilation*. ISSN 0004-0894 38.3, 248-258.

-
6. Marsden, T.K., Banks, J. and Bristow, G. (2000) Food supply chain approaches: exploring their role in rural development, *Sociologia Ruralis*, 40, pp. 424–438.
 7. Gilg Andrew W. and Battershill Martin. (1998). Quality farm food in Europe: a possible alternative to the industrialised food market and to current agri-environmental policies: lessons from France. *Food Policy*, Vol. 23, No. 1, pp. 25–40,
 8. Colin Sage. (2003) Social embeddedness and relations of regard: alternative ‘good food’ networks in south-west Ireland. *Journal of Rural Studies* 19. 47–60
 9. García Hernández L, Aguilar A, Luévano A, Cabral A, (2010) La globalización productiva y comercial de la leche y sus derivados. Libro con ISBN: 970-722-374-X.
 10. Blake Megan K., Mellor Jody, and Crane Lucy. (2010). Buying Local Food: Shopping Practices, Place, and Consumption Networks in Defining Food as “Local”. *Annals of the Association of American Geographers*, 100(2), pp. 409–426
 11. Hinrichs, C. (2000) Embeddedness and local food systems: notes on two types of direct agricultural market, *Journal of Rural Studies*, 16, pp. 295–303.
 12. Buttel, F. (1997). “Some observations on agro-food change and the future of agricultural sustainability movements,” in D. Goodman and M. Watts (eds.), *Globalising Food: Agrarian Questions and Global Restructuring*. New York: Routledge.
 13. Lockie, S. et al. (2002) Eating green: motivations behind organic food consumption in Australia. *Sociologia Ruralis* 42 (1) pp. 23-40
 14. Christopher Cook, (2004). *Diet for a Dead Planet*.
 15. Pam Smith (2010) “Buyer’s Market for Soybean Meal” *Farm Journal*, 3/27/2010
 16. David J. Wolfson, (1999). *Beyond the Law: Agribusiness and the Systemic Abuse of Animals Raised for Food or Food*. Jan.
 17. Barrey S., (2004), *Le travail marchand dans la grande distribution alimentaire. La définition des relations marchandes*, Thèse de sociologie. Université de Toulouse II.
 18. Helena Norberg-Hodge, Todd Merrifield, Steven Gorelick, (2002.). *Bringing the Food Economy Home: Local Alternatives to Global Agribusinessm*.
 19. Riccardo Vecchio(2010), *Local Food at Italian Farmers’ Markets: Three Case Studies*. *International Journal of Sociology of Agriculture and Food* Volume 17, issue 2 pages 122-139 **ISSN**: 0798-1759
 20. Routledge, Bitter. (2000). *Harvest: A Chef’s Perspective on the Hidden Dangers in the Foods We Eat and What You Can Do About It* June.
 21. Martínez Escots Alberto, (2009). *Diseño de un sistema que permita la gestión, distribución y comercialización on-line de productos frescos procedentes de diversos agricultores*. jun-2009. <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/7397>
 22. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. <http://www.marm.es/>
 23. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. <http://www.admiweb.org/ministerio-de-agricultura-pesca-y-alimentacion-c78.htm>
 24. Observatori Agroalimentari de Preus (Departament d’Agricultura, alimentació i acció rural, Generalitat de Catalunya) y del Observatorio de precios de los alimentos (Ministerio de medio ambiente y medio rural y marino, Gobierno de España)
 25. Kezis, A., Gwebu, T., Peavey, S. and Cheng, H. (1998) a study of consumers at a small farmers’ market in
 26. La Trobe, H. (2001) Farmers’ markets: consuming local rural produce, *International Journal of Consumer Studies*, 25, pp. 181–192.
 27. Wolf, M.M., Spittler, A. and Ahern, J. (2005) a profile of farmers’ market consumers and the perceived advantages of produce sold at farmers’ markets, *Journal of Food Distribution Research*, 36, pp. 192–201.
 28. Smithers, J., Lamarche, J. and Joseph, A.E. (2008) Unpacking the terms of engagement with local food at the farmers’ market: insights from Ontario, *Journal of Rural Studies*, 24, pp. 337–350.

Study of complexes of Poly(9-vinylcarbazole) with copper, cobalt and chromium on solid state

E. Díaz*, R. Alonso, I. Sandonis, I. Puerto

Departamento de Ingeniería Minera, Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Escuela Técnica Superior de Náutica y Máquinas Navales, Universidad del País Vasco/EHU, María Díaz de Haro, 68, 48920 Portugalete

Estudio en estado sólido de los complejos de poli-9-vinilcarbazol con cobre, cobalto y cromo

Estudi en estat sòlid dels complexos de poli-9-vinilcarbazol amb coure, cobalt i crom

Recibido: 21 de junio de 2011; revisado: 7 de junio de 2012; aceptado: 9 de junio de 2012

RESUMEN

En este trabajo hemos estudiado la síntesis y caracterización en estado líquido y sólido de diferentes complejos de poli-9-vinilcarbazol con metales de transición como son el $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los complejos poliméricos fueron caracterizados mediante FTIR. Los ensayos espectroscópicos mostraban que la unión entre el metal y el grupo metálico tenía lugar a través del nitrógeno terciario del grupo carbazol. Los ensayos térmicos demostraban que estos complejos poseían una estabilidad térmica y una temperatura de transición vítrea mayor que las del polímero. Las estructuras de los complejos polímero-metal presentaban porosidades ocupadas por el catión metálico.

Palabras clave: Complejos polímero-metal, estructura del estado sólido, análisis térmico diferencial, espectroscopia de infrarrojo, SEM.

SUMMARY

In this paper we have studied the synthesis and characterization in solution and on solid state of different poly(9-vinylcarbazole) with some transition metal chlorides such as $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The polymer-metal complexes were characterized by FTIR and the result revealed that the infrared spectra of the complexes show significant shift with respect to that of PNVC, indicating that linking between the polymer and metal may be taking place only through the tertiary nitrogen of the carbazole side group. The thermal stability and glass tran-

sition temperature of the polymer-metal complexes were found to be higher than that of the polymer. The pores of the polymer are filled after interaction with cation with polymeric ligand.

Key words: metal-polymer complexes; solid-state structure; differential thermal analysis; infrared spectroscopy, SEM

RESUM

En aquest treball hem estudiat la síntesi i caracterització en estat líquid i sòlid de diferents complexos de poli-9-vinilcarbazol amb metalls de transició com són el $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Els complexos polimèrics van ser caracteritzats mitjançant FTIR. Els assajos espectroscòpics mostraven que la unió entre el metall i el grup metàl·lic tenia lloc a través del nitrogen terciari del grup carbazol. Els assaigs tèrmics demostraven que aquests complexos posseïen una estabilitat tèrmica i una temperatura de transició vítria més grans que les del polímer. Les estructures dels complexos polímer-metall presentaven porus ocupats pel catió metàl·lic.

Paraules clau: Complexos polímer-metall, estructura de l'estat sòlid, anàlisi tèrmica diferencial, espectroscòpia d'infraroig, SEM.

*Corresponding author: esperanza.diaz@ehu.es,
phone: 94 6014872, Fax: 946017700

INTRODUCTION

The preparation of functional polymers by chemical modification is an important technique, which has been used extensively both industrially to modify the properties of the polymers for various technological applications and in the area of polymer-supported chemistry to prepare chemically reactive polymers^(1,2). In principle, the functional groups may be part of the polymer backbone or linked to a side chain as a pendant group. A required active functional group can be introduced onto a polymeric chain (a) by incorporation during the synthesis of the polymer itself through polymerization of monomers containing the desired functional groups, and (b) chemical modification of a suitably non-functionalized polymer⁽³⁾. A polymer-metal complex is a metal complex containing a polymer ligand, presenting a remarkably specific structure in which central metal ions are surrounded by an enormous polymer chain. Based on this polymeric ligand, the polymer-metal complex shows interesting and important characteristics, especially catalytic activities different from the corresponding ordinary metal complex of low molecular weight. Usually the metal complex is divided into the Werner-type and non-Werner-type complexes, the latter of which are so called organometallic compounds which contain carbon-metal bonding. Although most of the polymer-metal complexes studied so far belong to the Werner-type, those of the non-Werner-type are attracting much attention because of their specific catalytic activities. The formation through complexation of polymeric ligand with metal ion is synthesized by reaction of a polymer containing donating groups such as amine, heterocyclic nitrogen, carboxylic acid, ketone, phosphonic acid, or thiol with metal ion. The complex formation is often achieved very easily by mixing each of the solutions^(4,5).

EXPERIMENTAL

Materials

The samples of poly(9-vinylcarbazole)(PNVC) used in this work were provided by Aldrich. The intrinsic viscosity of PNVC was obtained at 298 K using tetrahydrofuran (THF, Panreac p.a., Barcelona, Spain) as solvent. The MHS (Mark-Houwink-Sakurada) constants used were $a=0.65$ and $K=14.4 \times 10^{-5} \text{ dl g}^{-1}$ ⁽⁶⁾. The molar mass obtained was $50.000 \text{ g mol}^{-1}$.

We have also used different metallic transition element salts, were provided by Panreac Química S.A. (Barcelona, Spain) (PRS), such as cobalt (II) chloride 6-hydrate, copper (II) chloride 2-hydrate and chromium (III) chloride 6-hydrate. The viscometric measurements were carried out using a suspend-level dilution modified Ubbelohde viscometer at 298 K using it Lauda thermostatic system.

Synthesis of polymer-metal complexes

Polymer-metal complexes of PNVC were synthesized by very slowly pouring the solution of PNVC-THF onto the metallic salt in the solid state. The mixture in different concentrations (see Table I, II and III) was heated under reflux with stirring at 50 °C for 1 hour. The experimental measurements were carried out in a differential scanning calorimeter (DSC) and by FTIR spectroscopy.

PNVC-Copper complexes: The initial green colour of these solutions (that was more intense with the concentration) changed gradually to gold. After 10 minutes of beginning the reac-

tion the solutions sharply changed their colour to dark green.

Table 1. Composition of reaction mixtures for the complexes with copper.

PNVC-Copper complexes		
Sample	Mole ratio salt: PNVC	THF (ml)
1	0.090	50
2	0.999	50
3	1.698	50
4	2.004	50
5	3.001	50
6	4.913	75
7	5.48	75
8	5.95	75

Table 2. Composition of reaction mixtures for the complexes with cobalt.

PNVC-Cobalt complexes		
Sample	Mole ratio salt: PNVC	THF (ml)
9	0.083	50
10	1.005	50
11	1.72	50
12	2.003	50
13	3.028	50
14	4.96	75
15	5.93	75

Table 3. Composition of reaction mixtures for the complexes with chromium.

PNVC-Chromium complexes		
Sample	Mole ratio salt: PNVC	THF (ml)
16	0.090	50
17	0.997	50
18	1.698	50
19	2.012	50
20	2.999	50
21	4.996	75
22	6.036	75

PNVC-Cobalt complexes: Initially the solutions were blue colour (increasing the colour intensity with the concentration). These solutions sharply changed their colour to very dark blue at 3 minutes.

PNVC-Chromium: The observed initial colours varied from green to violet with increasing concentration of added chromium.

All the polymer-metal complexes were prepared in solution so that it was necessary to obtain them in the solid state. To achieve this we used several techniques: lyophilization, evaporation and precipitation. The precipitation technique required more repetitive results because with the lyophilization and evaporation we could not eliminate the excess salt. The precipitators used in our polymer-metal complexes were methanol. Tetrahydrofuran and methanol (Panreac p.a., Barcelona, Spain) are very good solvents for the used metallic salts ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). But methanol is not a solvent for the polymer. Some common organic solvents such as tetrachloroethane, tetrahydrofuran, etc., are good solvents for the polymer-metal complexes studied. The solubility of complexes appears because the metal can interact with only one chain. The insolubility appears because the metal can interact simultaneously with two chains, acting like a kind of bridge, as previously proposed by some authors⁽⁴⁻⁷⁾. The polymer-complexes obtained by precipitation presented different characteristic colours, given that each of the metallic salts is totally different from the white coloured polymer in the solid state.

RESULTS AND DISCUSSION

FTIR spectra

Fourier transform infrared spectra were recorded using KBr pellets by an Avatar 370 (Thermonicolet) FTIR spectrometer. The pellets were dried under vacuum at a temperature of 70°C to eliminate the remaining water present in the sample. This technique has been used by numerous investigators⁽⁸⁻¹⁰⁾ for the characterization of polymer-metal complexes based on the fact that the frequency at which it absorbs a characteristic group of a polymer is modified when it is in complex form with metallic salts. Spectral analysis was performed in order to determine the chemical structure of the complexes.

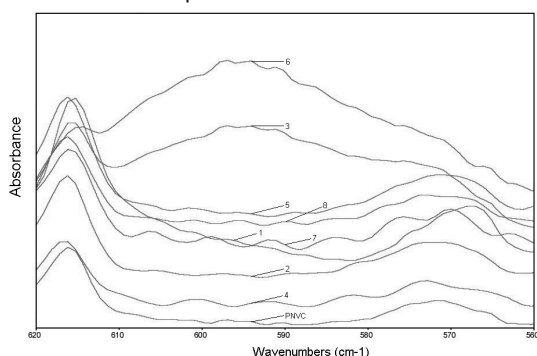


Figure 1. FTIR spectra of PNVC and various polymer complexes with copper: samples 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8.

PNVC-Copper complexes

Figure 1 shows that the infrared spectra of the polymer-Copper complexes present some significant shifts with respect to that of PNVC. Spectral inspection shows the presence of a band at 595 cm⁻¹ wave numbers for the samples 3 and 6. These samples present different behaviour like we can observe in the Figure 2. The spectra of the different samples present a very marked band in 810 cm⁻¹.

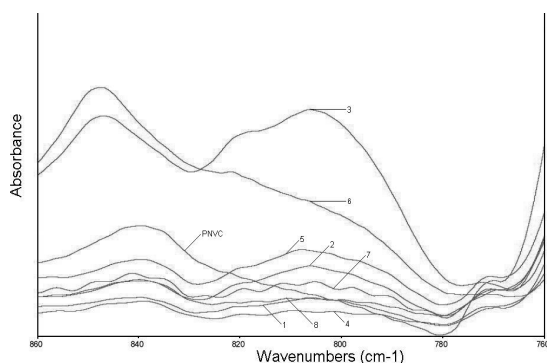


Figure 2. FTIR spectra of PNVC and various polymer complexes with copper: samples 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8.

This band can be assigned to the formation of complexes with copper. This band is present in all the studied polymer-metal complexes. In this picture we can observe like for the samples 3 and 6 some bands are displaced to different frequencies compared with the other sample^(11, 12); for example the present bands at 840, 900, 920 and 960 cm⁻¹. We can see also at 985 cm⁻¹ a band appears in the spectra of the polymer-metal complexes with copper for the samples 3 and 6. This is a characteristic band of tetrahydrofurane. The tetrahydrofurane is the solvent used in the formation of the

complexes. That which suggest us that the solvent participates in the coordination of the complexes.

Above 1260 cm⁻¹ a new band appear for all studied samples and can be also assigned to the formation of complexes with copper and this band is present in all the studied polymer-metal complexes (see Figure 3).

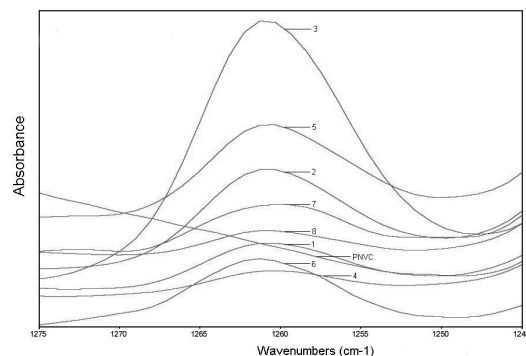


Figure 3. FTIR spectra of PNVC and various polymer complexes with copper: samples 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8.

Spectral inspection in Figure 4 shows the presence of a new band at 1725 cm⁻¹ the samples 1, 3 and 6. In this Figure we can see a very strong absorption above 1775 cm⁻¹ in the spectra of the metallic complexes of copper. These bands are very difficult to assign.

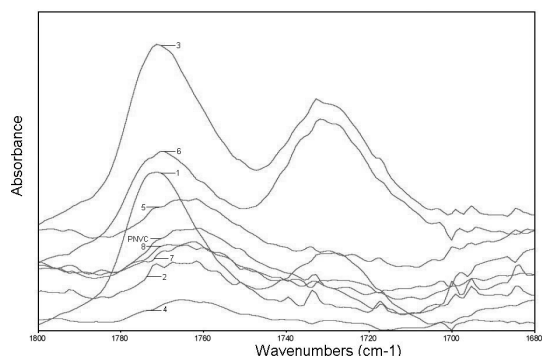


Figure 4. FTIR spectra of PNVC and various polymer complexes with copper: samples 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8.

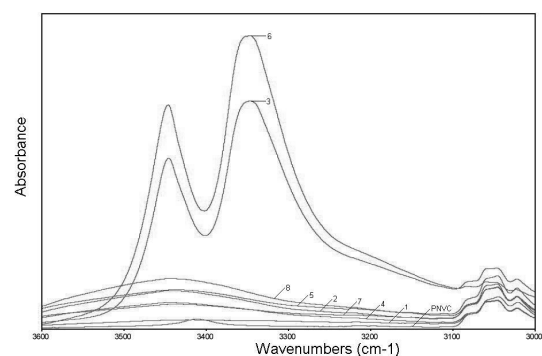


Figure 5. FTIR spectra of PNVC and various polymer complexes with copper: samples 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8.

As can be seen in Figure 5 above 3500 cm⁻¹, the spectra of the polymer show an intense band in the area of tension of the O-H group for the samples 3 and 6. This band indicates the presence of coordination water. When we carry

out the thermal treatment we eliminate residual water but we are not able to eliminate it completely. These results suggest that the water is a part of the polymer-copper complexes in these samples.

PNVC-Cobalt complexes

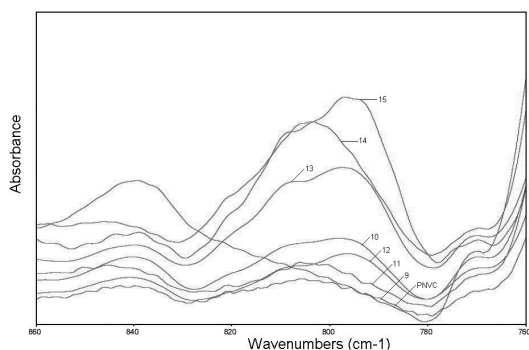


Figure 6. FTIR spectra of PNVC and various polymer complexes with cobalt: samples 9, 10, 11, 12, 13, 14 and 15.

We can see in Figure 6 and 7 at 800 and 1250 cm^{-1} respectively two new bands arise in the spectra of polymer-Cobalt complexes. These peaks do not appear in the polymer spectra, neither in that of the solvent. These bands are also independently in all the carried out spectra of the polymer-metal complexes of the metallic salts used for their formation. In the Figure 8 we can observe that at 1650 cm^{-1} most of the samples of complexes presents a new band that does not appear in that of the polymer. As can be observed in Figure 8 for the samples 9, 11 and 14 appears a new band very intense at 1725 cm^{-1} . In the spectra of all the samples of complexes formed with cobalt we do not find coordination water, neither peaks of absorption corresponding to the solvent as it happens with the complexes of copper.

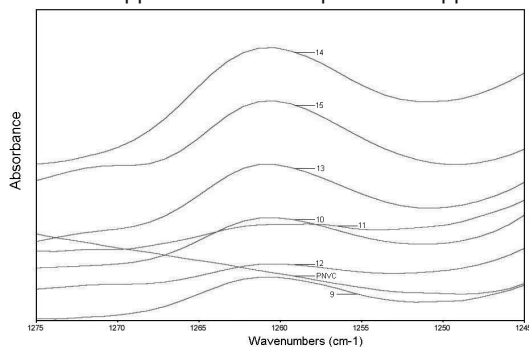


Figure 7. FTIR spectra of PNVC and various polymer complexes with cobalt: samples 9, 10, 11, 12, 13, 14 and 15.
PNVC-Chromium Complexes

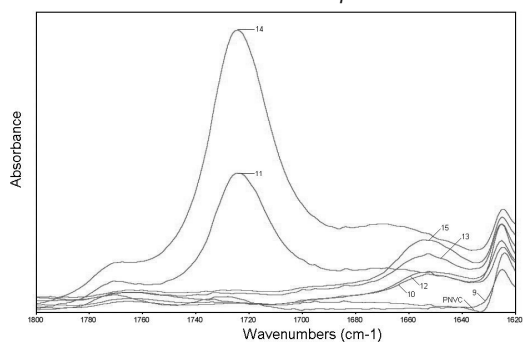


Figure 8. FTIR spectra of PNVC and various polymer complexes with cobalt: samples 9, 10, 11, 12, 13, 14 and 15.

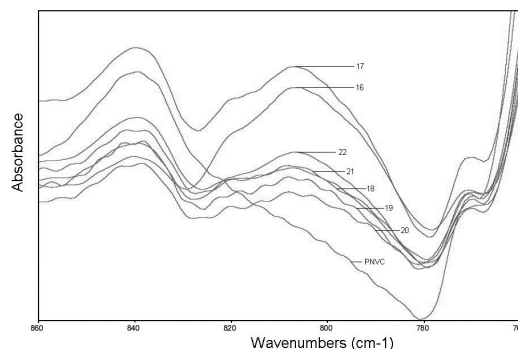


Figure 9. FTIR spectra of PNVC and various polymer complexes with chromium: samples 16, 17, 18, 19, 20, 21 and 22.

In the study spectrometer carried out to the complexes formed with the metallic salts of chromium, we have found two bands, one at 800 cm^{-1} (Figure 9) and another at 1250 cm^{-1} , see Figure 10, that also present the complexes formed by the metallic salts of copper and cobalt. These bands are not characteristic of the polymer neither of the solvent. They are characteristic of the polymer-metal complexes. Neither coordination water is observed which it would indicate the presence of a band of absorption among 3100-3500 cm^{-1} .

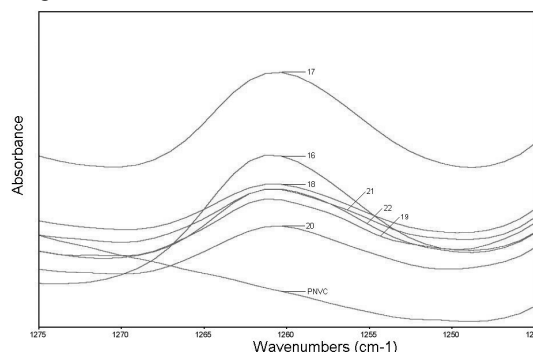


Figure 10. FTIR spectra of PNVC and various polymer complexes with chromium: samples 16, 17, 18, 19, 20, 21 and 22.

The results obtained by FTIR make us think that in the union of poly(9-vinylcarbazole) with the metallic salts, the solvent and the coordination water alone participate in the samples 3 and 6. This union also takes place through the tertiary nitrogen of the group carbazole of the polymer.

SEM

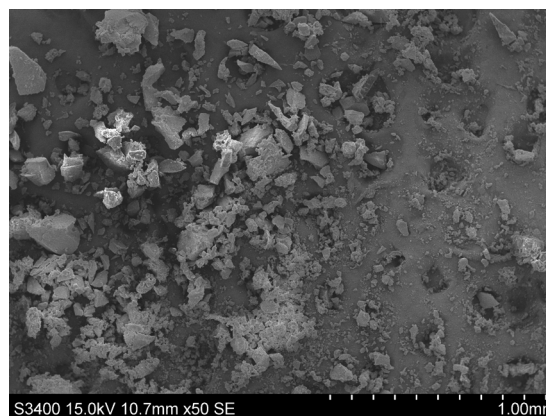


Figure 11. SEM of PNVC

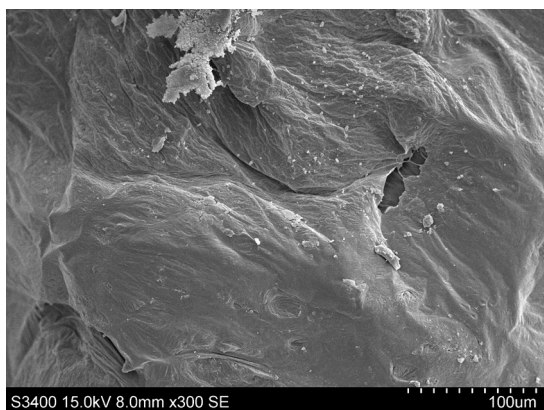


Figure 12. SEM of PNVC-copper complex: sample 1

Scanning electron microscope of polymer and polymer – metal complexes was carried out to understand the structure. It is clear from the SEM (Hitachi S 3400N, Japan) the polymer is porous and has amorphous structure (Fig. 11). The pores of the polymer are filled after interaction with cation with polymeric ligand (Fig. 12). The nature of the polymer and polymer-metal complexes is quite different due to quela-tion of metal in polymeric backbone. This complexation significantly enhances the cristallinity of the polymers^(13, 14) and changes consequently its chemical and physical properties.

Thermal analysis

The differential thermal analysis(DSC) were performed with a differential scanning calorimeter 2920 (TA Instruments). About 10 mg of each sample was heated in argon from 25 to 300 °C with a heating rate of 10 °C/min.

Thermal studies have been carried out on the polymer and polymer-metal complexes.

Typical DSC heating curves for PNVC and its metal complexes with copper are shown Figure 13. The glass transition temperature (Tg) for poly(9-vinylcarbazole) is found to be 171 °C and for their complexes with copper are bigger and nearer to 225 °C. The higher Tg values for polymer-metal complexes with copper than poly(9-vinylcarbazole) is due to the decrease in segmental mobility of the polymer-metal complexes as the result of anchosing of the metal ions in between in the chains and also can be due to the crystallinity of the polymer-metal complexes as they have revealed the studies carried out by others authors⁽¹³⁾. In this picture we can see as the samples 3 and 6 have different thermograms, that which agrees with the result obtained by FTIR. These samples are those that in the formation of the complexes coordination water exists.

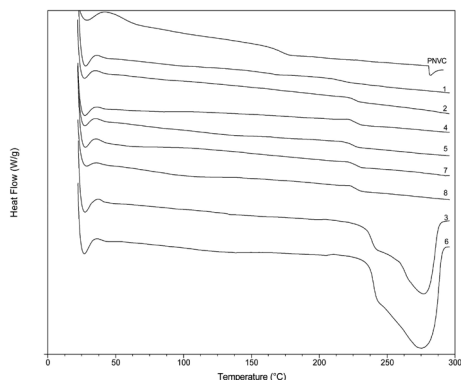


Figure 13. DSC curves of PNVC and PNVC-copper complexes: samples 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8.

The thermograms for poly(9-vinylcarbazole) and cobalt complexes are shown in Figure 14. In all the samples of PNVC-Cobalt metal complexes endothermal transformations were observed⁽⁹⁾. These transformations, which do not correspond to the thermal degradation of the poly(9-vinylcarbazole), are known to take place to higher temperatures. They will be different according to the concentration of the metal. We suppose that this phenomenon is attributable to the tendency of the polymer-metal complex to acquire a certain structural arrangement or arrangements^(9,14). These behaviours are always observed at temperatures smaller than the glass transition, when the polymer chains possess less mobility. The glass transition temperature of PNVC does not appear in the thermograms of the PNVC-Cobalt complexes for all the studied samples excepting the sample 9 that is the sample with less concentration of salt metallic. These results are similar to those obtained by FTIR.

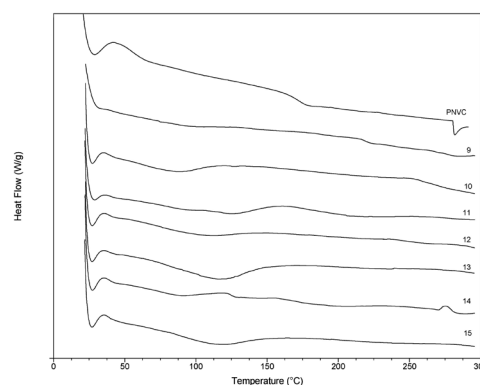


Figure 14. DSC curves of PNVC and PNVC-cobalt complexes: samples 9, 10, 11, 12, 13, 14 and 15.

The thermal behaviour of the PNVC and PNVC-Chromium complexes as a function of temperature is shown in Figure 15. We can observe the glass transition temperature of the complexes is bigger than that of the polymer (near to the 220 °C) for all the studied samples. These complexes have some similar thermograms to those of the copper although with lightly smaller glass transition temperatures. However in these complexes as we have been able to observe in the FTIR spectra there is not coordination water and the solvent does not participate in the union with the metal. Thermogravimetry analysis of the polymer-metal complexes reveals the variation of thermal stability by complexation with metal ions. The thermal decomposition behaviour of a polymer-metal complex depends on the macromolecular characteristics of the polymer support and the type of coordination geometry. The order of stability observed in all of them can be described as that the polymer presents a smaller thermal stability than its complexes^(9,13).

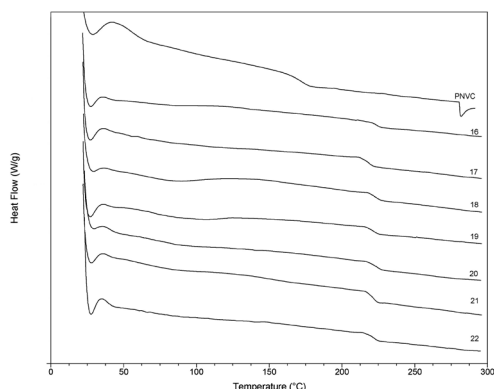


Figure 15. DSC curves of PNVC and PNVC-chromium complexes: samples 16, 17, 18, 19, 20, 21 and 22.

CONCLUSIONS

From these results, we can conclude that the coordination takes place only through the tertiary nitrogen of the carbazole side group. The polymer-complexes obtained by precipitation presented different characteristic colours, given that each of the metallic salts is totally different from the white coloured polymer in the solid state. For the samples 3 and 6 the solvent and the coordination water participate in the polymer-metal complexes. The glass transition temperatures of the polymer-metal complexes are higher than that of the polymer. The complexation enhances the crystallinity of the polymers and changes consequently its chemical and physical properties.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the financial support from the University of the Basque Country and by the Basque Government.

BIBLIOGRAPHY

- Bo Q.B., Sun G.X., Geng D.L. 2010: Novel three-dimensional pillared-layer Ln(III)-Cu(I) coordination polymers featuring spindle-shaped heterometallic building units. *Inorg. Chem.* 49 (2), 561-571.
- Zhao X.Q., Zhao B., Ha Y., Shi N. 2007: Lanthanide(III)-cobalt(II) heterometallic coordination polymers with radical adsorption properties. *Inorg. Chem.* 46(15) 5832-5834.
- A. Akelah & A. Moet, in: *Functionalized Polymers and Their Applications*, ed. by Chapman and Hall, London, 1990.
- Díaz E., Valenciano R., Landa P., Arana, J.L., Gonzalez J. 2002: Viscometric study of complexes of Poly(vinyl pyrrolidone) with Co²⁺. *Polymer Testing* 21, 247.
- Díaz E., Valenciano R., Katime I. 1995: Estudio viscosimétrico de los complejos de polivinil pirrolidona con cobre. *Anales de Química* 91, 309.
- Metal Coordination Polymers* 2005, John Wiley & Sons, New Jersey.
- Katime I, Ochoa J., Teijón J., 1985: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 81 (2), 783.
- Sari N., Kahraman E., Sari B., Özgün, A. 2006: Synthesis of Some PolymerMetal Complexes and Elucidation of their Structures. *Journal of macromolecular Science, Part A* 43, 1227.
- Díaz E., Valenciano R., Katime, I. 2004: Study of Complexes of Poly(vinyl pyrrolidone) with Copper and Cobalt on Solid State. *J. Appl. Polym. Sci.* 93, 1512.
- Naujundan S., Jone Selvamalar C.S., Yayakumar R. 2004: *Eur. Polym. J.* 40, 2131-2321.
- G. Sacarescu G., Ardelean R., Sacarescu L., Simionescu M. 2003: A New Type of Polysilane with Diazine Skeleton. *J. Organomet. Chem.* 685, 202-206.
- Patel M.M., Kapadia M.A., Joshi J.D 2009: Thermal and Catalytic aspects of Ln(III) polymer-metal complexes. *Polymer International* 58, 728-737.
- Naujundan S., Jone Selvamalar C.S., Yayakumar R. 2004: Synthesis and characterization of poly(3-acetyl-4-hydroxyphenyl acrylate) and its Cu(II) and Ni(II) complexes. *Eur. Polym. J.* 40, 2313-2321.
- Patel M.M., Kapadia M.A., Joshi J.D 2009: Polymer-metal complexes of phenolic resin with Ln (III): thermal, catalytic and antimicrobial aspects. *J. Polym. Res.* 16, 755-765.

Cálculo de la huella ecológica en universidades cubanas. Caso de estudio: Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas

Jorge Leiva Mas*, Iván L. Rodríguez Rico, Pastora Martínez Nodal**
Departamento de Ingeniería Química. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas.
Carretera a Camajuaní Km 5.5. Santa Clara, c/p 54830, Villa Clara, Cuba

Calculation of ecological footprint in Cuban universities. Case Study: Central University “Marta Abreu” de Las Villas

Càlcul de la petjada ecològica en universitats cubanes. Cas d'estudi: Universitat Central “Marta Abreu” de Las Villas

Recibido: 4 de octubre de 2011; revisado: 13 de marzo de 2012; aceptado: 27 de marzo de 2012

RESUMEN

En el trabajo se adapta una metodología para el cálculo de la huella ecológica en universidades cubanas, la misma ha sido desarrollada por Noelia López Álvarez de la Oficina de Desarrollo Sostenible de la Universidad de Santiago de Compostela y ha sido aplicado en varias universidades españolas. Han sido cuantificados los consumos básicos de recursos de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas: agua, energía eléctrica y otros portadores energéticos, consumo de alimentos, consumo de papel, también se han contabilizado los residuos generados. Asociado a los consumos anteriores se han determinado las emisiones de CO₂. Se ha calculado, en función de las características del país, las áreas requerida para la absorción de las emisiones de CO₂. Como resultado se obtiene una metodología que puede ser empleada en las condiciones de Cuba, al aplicarla a la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas en los años 2008 y 2009 dio como resultados 0.2069 ha/persona y 0.2147 ha/persona respectivamente, lo que está acorde con reporte de otras universidades. Para universidades cubanas es la primera vez que se reporta el cálculo de la huella ecológica por lo que el procedimiento puede ser extrapolado a otros centros de educación superior del país.

Palabras Clave: Huella ecológica, universidades.

SUMMARY

The paper adapts a methodology for calculating the ecological footprint in Cuban universities; has been developed by Noelia Lopez Alvarez, Office of Sustainable Development at the University of Santiago de Compostela and has been applied in several Spanish universities. The basic consumption of resources of the Central University “Marta Abreu” of Las Villas has been quantified: water, electricity, fuel, food consumption, paper consumption and waste water generated. Associated with previous consumption were determined CO₂ emissions. It has been estimated the area required to absorb emissions CO₂. As result of re-

search is obtained a methodology that can be used in the conditions in Cuba. The methodology has been applied in the Central University “Marta Abreu” of Las Villas: in 2008 and 2009 have resulted 0.2069 hectare / persons and 0.2147 hectare / persons respectively, which is consistent with reports from other universities. For Cuban universities is the first time reported the calculation of the ecological footprint so the procedure can be extrapolated to other higher education institutions in the country.

Keywords: Ecological footprint, universities.

RESUM

En aquest treball s'adapta una metodologia per al càlcul de la petjada ecològica en universitats cubanes, la qual ha estat desenvolupada per Noelia López Álvarez de l'Oficina de Desenvolupament Sostenible de la Universitat de Santiago de Compostela i ha estat aplicada en diverses universitats espanyoles. S'han quantificat els consums bàsics de recursos de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas: aigua, energia elèctrica i altres fonts d'energia, consum d'aliments, consum de paper, i també s'han comptabilitzat els residus generats. Paral·lelament als consums anteriors s'han determinat les emissions de CO₂. S'han calculat, en funció de les característiques del país, les àrees requerides per a l'absorció de les emissions de CO₂. Com a resultat s'obté una metodologia que pot ser emprada en les condicions de Cuba, i que, aplicada a la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas en els anys 2008 i 2009, va donar com a resultats 0,2069 ha/persona i 0,2147 ha/persona respectivament, que estan d'acord amb informes d'altres universitats. Per les universitats cubanes és la primera vegada que es publica el càlcul de la petjada ecològica de manera que el procediment pot ser extrapolat a altres centres d'educació superior del país.

Paraules claus: Petjada ecològica, universitats.

*Autores para la correspondencia: * jorgelm@uclv.edu.cu ;
**ivanl@uclv.edu.cu; Telf: (53) (422)-81164
Fax: (53) (422)-81608

1. INTRODUCCIÓN

En 1995, los urbanistas W. Rees y M. Wackernagel introdujeron el concepto de huella ecológica, concepto que se define como “la superficie de territorio ecológicamente productiva necesaria para generar los recursos utilizados y asimilar los residuos producidos por una población definida, con un nivel de vida determinado” (Wackernagel y Rees, 2001). Se trata, pues, de una herramienta de cuantificación ecológica que utiliza áreas de terreno como unidad de medida.

Mediante este indicador se observa que el espacio que ocupan los asentamientos humanos va más allá de su territorio geográfico y que se apropian del capital natural mundial a través de su “consumo” ecológico.

La huella ecológica se distingue por su gran potencial pedagógico y de seguimiento de la actividad de cualquier organización. Este indicador permite comparar el consumo de un determinado sector de población con la limitada productividad ecológica de la tierra.

La huella ecológica evalúa un determinado modelo de vida. Se expresa en hectáreas por persona y año (aunque actualmente se tiende a expresar en hectáreas globales/persona/año), representando la superficie necesaria para asimilar el impacto de las actividades del modelo de vida analizado. La huella de una población está determinada por su número de miembros, el volumen de consumo y la intensidad en el uso de los recursos para proveerla de bienes y servicios.

El objetivo del trabajo es adaptar una metodología que permita realizar el cálculo de la huella ecológica en universidades cubanas, para ello se tomaran en cuenta las principales iniciativas internacionales y se adaptaran a las condiciones de Cuba.

2. METODOLOGÍA

Después de una revisión bibliográfica se decidió usar, como base, la “metodología para el cálculo de la huella ecológica en universidades”, su autora es Noelia López Álvarez de la oficina de desarrollo sostenible, universidad de Santiago de Compostela en España. (López, 2009; López et al., 2008). A la misma se le realizaron los ajustes necesarios para adaptarla a las condiciones de Cuba. Desde el punto de vista del impacto ambiental, una universidad se puede considerar como un sistema integrado dentro de su entorno, con entradas asociadas al consumo de recursos naturales: agua, materiales (construcción de edificios), papel y combustibles fósiles (energía eléctrica, energía calorífica, movilidad) y salidas (producción de residuos).

El impacto asociado al consumo de recursos naturales y a la producción de residuos (que aparecen detallados por tipos en la siguiente tabla) se determina a partir de las emisiones de CO₂ relativas a cada consumo o tipo de residuo producido. Estas emisiones serán posteriormente traducidas a superficie de bosque necesaria para asimilarlas. Para el cálculo de las emisiones de CO₂ se emplean factores de emisión, obtenidos de diversas fuentes, se priorizan los factores de emisión locales, en caso de que estos no existan se utilizan factores aceptados internacionalmente. En algunos casos las emisiones se obtienen multiplicando los consumos por los factores de emisión. Esto sucede para los siguientes consumos: agua, consumos asociados a la construcción de edificios, energía eléctrica, energía calorífica, consumo de combustible fósil asociado a la cogeneración, consumo de papel y producción de residuos.

Tabla 1. Categorías contempladas en la metodología propuesta.

Consumos de recursos naturales	Agua
	Construcción de edificios
	Energía eléctrica
	Energía calorífica
	Cogeneración
	Movilidad
	Papel
Producción de residuos	Peligrosos y no peligrosos

A esta cantidad de bosque se sumará directamente también el espacio ocupado por los edificios universitarios.

La fijación media de carbono para un terreno forestal cubano, que se acumula en biomasa (viva y muerta) y suelo (tierra vegetal y suelo mineral), se estima en 5.06 t CO₂/ha/año, (Manso, 2001). A partir de la cantidad de CO₂ emitida a la atmósfera, dividiendo por la capacidad de fijación de la masa forestal, se obtiene la superficie de bosque.

La metodología propuesta por López Álvarez no contempla el consumo de alimentos, en las condiciones de Cuba es necesario considerar el impacto asociado al consumo de alimentos por el peso que tiene en la huella ecológica de las universidades cubanas.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, la huella ecológica se calcula aplicando la ecuación (1). En todos los casos se ha tomado como base de cálculo un año.

$$\text{Huella} \left(\frac{\text{ha}}{\text{año}} \right) = \frac{\text{Emisiones} \left(\frac{\text{t CO}_2}{\text{año}} \right)}{\text{C. fijación} \left(\frac{\text{t CO}_2}{\text{ha}} \right)} + \text{Superficie Campus} \left(\frac{\text{ha}}{\text{año}} \right) \quad (1)$$

2.1. Parte experimental. Cálculos.

Cálculo de emisiones de CO₂

En el caso de disponer de datos de consumos se aplica directamente el factor de emisión y se obtienen las emisiones de CO₂, tal y como se muestra en la siguiente fórmula, donde *un* indica las unidades en las que se computa cada consumo considerado (Domenech, 2004).

$$\text{Emisiones (kg CO}_2) = \text{consumo (um)} \times \text{Factor de emisión (kg CO}_2/\text{um)}. \quad (2)$$

A la hora de determinar los factores de emisión se puede dar prioridad a los factores locales frente a los globales, siguiendo los criterios establecidos por Rees y Wackernagel. En algunos casos los factores de emisión, tal y como se encuentran en las fuentes consultadas, no están expresados en las mismas unidades que los consumos a los que deben aplicarse; por lo que es necesario una transformación posterior, teniendo en cuenta las diferentes equivalencias entre unidades.

Una vez que se conocen los factores de emisión y se dispone de los datos de consumo, únicamente hay que multiplicar por el correspondiente factor de emisión para conocer las emisiones asociadas.

Consumo de agua

Las emisiones están en función de la energía eléctrica requerida por los sistemas de bombeo y tratamiento. Para conocer la cantidad de combustible requerido en toneladas equivalentes de petróleo (tep) para la generación de esta energía se utiliza el factor de conversión, Fc, consu-

mo específico en uso final, reportado por el ministerio de economía y planificación de Cuba.

$$F_c = 0.352 \text{ tep/MW-h.}$$

$$\text{tep} = F_c * (\text{consumo energía eléctrica}) \quad (3)$$

Para obtener la cantidad de CO₂ liberado a la atmósfera con la quema de este combustible se utiliza el índice de 3 t de CO₂ por cada tep consumida.

$$\text{Emisiones de CO}_2 = \text{tep} * 3 \quad (4)$$

Construcción de edificios

Para conocer las emisiones anuales se considera que la vida útil de los edificios es de 50 años, ya que es el tiempo estimado que transcurre sin que sea necesario realizar obras de acondicionamiento de envergadura suficiente como para modificar el valor del factor. Según el informe MIES (Cuchi, 1999) la generación total de CO₂ de los edificios, es de 475 Kg de CO₂ / m² en toda su vida útil, por tanto para obtener la tasa anual de emisión de CO₂ debido a las edificaciones se divide este valor por 50 (tiempo de vida útil en años) y se obtiene 9.5 Kg de CO₂ / m² al año. Índice anual de emisiones edificios= 9.5 Kg. de CO₂ / m²*año.

$$\text{Emisiones de CO}_2 = (\text{índice anual emisiones edificios}) * (\text{m}^2 \text{ superficie construida}) \quad (5)$$

Energía eléctrica

Se basa en obtener las emisiones debido a la generación de la energía, se procede de forma similar al cálculo del epígrafe consumo de agua, para conocer la cantidad de combustible requerido en tep se utiliza el factor de conversión F_c = 0.352.

$$\text{tep} = F_c * (\text{consumo energía eléctrica}) \quad (3)$$

Para obtener la cantidad de CO₂ liberado a la atmósfera con la quema de este combustible se utiliza el índice de 3 t de CO₂ por cada tep consumida.

$$\text{Emisiones de CO}_2 = \text{tep} * 3 \quad (4)$$

Generalmente los impactos asociados al consumo de energía eléctrica son los mayores en las universidades, razón por la cual debe incentivar el uso de fuentes de energía menos contaminantes. La utilización de fuentes de energía renovables en las universidades reduce la huella ecológica y es un elemento en la formación y educación ambiental de la comunidad universitaria.

Movilidad

Para evaluar las emisiones de CO₂ debidas a los medios de transporte empleados por los estudiantes y profesores se tuvo en cuenta las cantidades de combustibles utilizadas anualmente por la UCLV, ya que su uso es exclusivo de las actividades docentes, investigativas y de extensión universitarias propias de la institución. Los combustibles utilizados, diesel y gasolina, son llevados a toneladas de petróleo equivalente (tep), finalmente para obtener la cantidad de CO₂ liberado a la atmósfera con la quema de este combustible utilizamos el índice de 3 t de CO₂ por cada tep consumida.

$$\text{Emisiones de CO}_2 = \text{tep} * 3 \quad (4)$$

Generación de vapor

Para evaluar las emisiones de CO₂ debidas a la generación de vapor se tuvo en cuenta las cantidades de combustibles (fuel oil) utilizadas anualmente por la UCLV en las calderas de generación, este vapor es utilizado mayoritariamente para la cocción de los alimentos. El combustible utilizado es llevado a tep, finalmente para obtener la cantidad de CO₂ liberado a la atmósfera con la quema de este combustible se utiliza el índice de 3 t de CO₂ por cada tep consumida.

$$\text{Emisiones de CO}_2 = \text{tep} * 3 \quad (4)$$

Consumo de papel

El índice de generación de CO₂ por cantidad de papel producido es de 1.84 kg de CO₂ /kg de papel, este índice es utilizado por N. López Álvarez en la elaboración de la metodología para el cálculo de la huella ecológica en universidades (López et. Al., 2008).

$$\text{Emisiones de CO}_2 = \text{um} (\text{kg de papel}) * 1.84 (\text{kg de CO}_2 / \text{kg de papel}) \quad (6)$$

Consumo de alimentos

Para este acápite se contabilizan todos los consumos del comedor universitario durante el año. El indicador ha sido calculado básicamente en función de los rendimientos por hectáreas de los cultivos o de la productividad de acuíferos teniendo en cuenta las condiciones locales. Para los productos en conserva o que requieren elaboración previa se ha tenido en cuenta el factor de intensidad energética requerida para su elaboración.

Generación de Residuos

El factor de emisión en kg de CO₂/kg de residuos domésticos considerado es de 0.61 (Marañón, et. al., 2008)

$$\text{Emisiones de CO}_2 = \text{um} (\text{kg de residuos}) * 0.61 \text{ CO}_2/\text{kg residuos} \quad (7)$$

3. RESULTADO Y DISCUSIÓN

3.1. Resumen emisiones totales de CO₂

Aplicando la metodología anterior a la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 2. Emisiones de CO₂ en la UCLV y área requerida para su absorción, año 2008.

Categoría	Emisiones CO ₂ (t/año)	Área requerida (ha)
Consumo de agua	4.75	0.94
Construcción de edificios	693.30	137.02
Energía eléctrica	4164.05	822.93
Movilidad	710.29	140.37
Generación de vapor	495.68	97.96
Consumo de papel	22.61	4.47
Consumo de alimentos	—	439.54
Generación de Residuos	526.58	104.07
Área ocupada directamente por edificios	—	7.29
Total	6617.28	1754.63

Tabla 3. Emisiones de CO₂ en la UCLV y área requerida para su absorción, año 2009.

Categoría	Emisiones CO ₂ (t/año)	Área requerida (ha)
Consumo de agua	4.54	0.90
Construcción de edificios	693.30	137.02
Energía eléctrica	3961.01	782.81
Movilidad	657.57	129.96
Generación de vapor	540.05	106.73
Consumo de papel	26.48	5.23
Consumo de alimentos		544.12
Generación de Residuos	492.81	97.39
Área ocupada directamente por edificios		7.30
Total	6375.77	1811.45

Análisis de los resultados obtenidos en el cálculo de la huella ecológica.

La huella ecológica de la UCLV en el año 2008 fue de 0.2069 ha/persona y en el año 2009 de 0.2147 ha/persona. Este valor es superior al reportado por la UAM (Universidad Autónoma de Madrid), esta universidad reporta en el 2003, 0.145 ha/personas (Olalla, 2003) pero en esa universidad no se considera el acápite de consumo de alimentos que se le ha incorporado a la metodología. López (López, 2009; López et al., 2008) reporta un valor de 0.16 ha/persona*año en la Universidad de Santiago de Compostela, España, aunque tampoco considera el consumo de alimentos. Si en los resultados obtenidos en la UCLV se desprecia el acápite de consumo de alimentos se obtienen valores muy similares a los reportados, en ese caso la huella ecológica de la UCLV sería de 0.1551 ha/persona*año en el año 2008 y de 0.1502 ha/persona*año en el año 2009.

Los mayores aportes a la huella ecológica de la UCLV están dados por el consumo de energía eléctrica, seguido del consumo de alimentos, entre ambos representan aproximadamente el 70 % de la huella ecológica.

A continuación se muestra el comportamiento de algunos índices en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.

Comportamiento de las emisiones de CO₂ en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.

En la siguiente figura se muestra la tendencia en las emisiones de dióxido de carbono desde fuentes fijas en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas durante los últimos años, de forma general ha existido una disminución de las emisiones que están asociadas básicamente a la aplicación de medidas de producción más limpia y cambios tecnológicos en áreas de la cocina comedor.

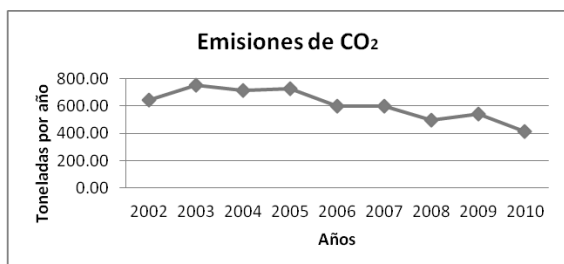


Figura 1. Emisiones de CO₂ desde fuentes fijas en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.

Comportamiento del consumo de energía en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.

El consumo de energía eléctrica y las toneladas equivalentes de petróleo consumidas han tenido una disminución en los últimos años, la causa de la disminución en el consumo energético es multifactorial, obedece a campañas en la comunidad universitaria para reducir los consumos y aumentar la conciencia en problemas energéticos y ambientales, a cambios de equipos eléctricos por otros menos consumidores y también está asociada a las disminución de la disponibilidad de energía eléctrica por el aumento del precio de los combustibles fósiles en el mercado internacional. En la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas no existen fuentes alternativas de generación de energía utilizando fuentes renovables de energía.

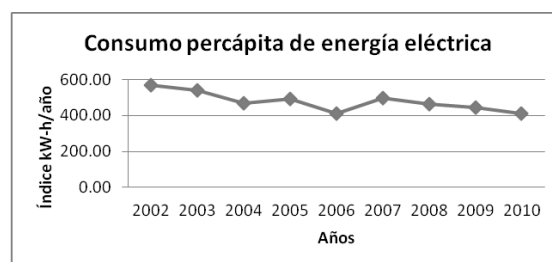


Figura 2. Consumo per cápita de energía eléctrica en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.

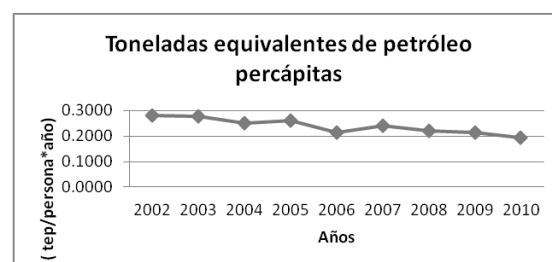


Figura 3. Toneladas de petróleo equivalente per cápitas consumidas en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.

Comportamiento del consumo de agua en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.

El consumo de agua en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas en los últimos años ha estado por encima de las regulaciones establecidas para este acápite, el motivo de este sobreconsumo está dado básicamente por la pérdida de agua en las conductoras principales del sistema y en el mal estado técnico de algunas redes hidráulicas en algunas edificaciones, esto provoca, además, intermitencias en la abasto de agua. En la siguiente figura puede observarse la tendencia en el índice per cápita de consumo de agua.

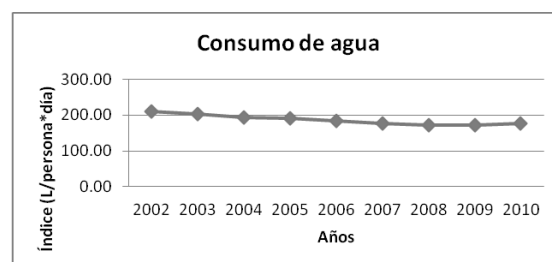


Figura 4. Índice per cápita de consumo de agua en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.

Comportamiento de la generación de residuos sólidos en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.

A pesar de los empeños por garantizar un manejo adecuado en los residuos sólidos generados existen irregularidades que causan impactos negativos al entorno. No existe un sistema de clasificación de los residuos en el origen lo que no favorece el reciclaje de productos de valor, la recolección y la disposición final no cumplen con la legislación vigente. En la siguiente figura aparece la tendencia en la generación de residuos sólidos.

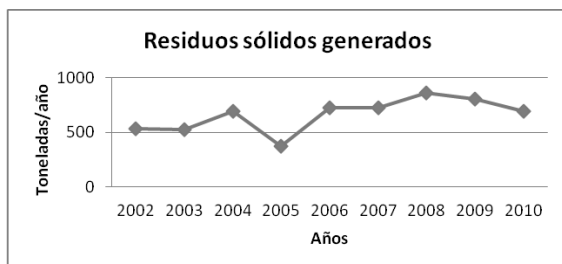


Figura 5. Toneladas de residuos sólidos generados en la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.

4. CONCLUSIONES

1. En este trabajo se ha adaptado una metodología para realizar el cálculo de la huella ecológica en universidades cubanas. Este estudio se aplica a la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas para los años 2008 y 2009. Los resultados del estudio muestran que la universidad necesita una extensión de 1754.63 ha de bosque en el 2008 y de 1811.45 ha en el 2009 para asimilar las emisiones de CO₂ producidas, más de 4 veces la extensión ocupada por el campus.
2. La Huella ecológica de la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas en el año 2008 fue de 0.2069 ha/persona y en el año 2009 de 0.2147 ha/persona, valores similares a los reportados para otras universidades.
3. El principal impacto ambiental identificado en la Universidad central Marta Abreu de Las Villas es el asociado al consumo de electricidad, seguido por el impacto asociado al consumo de alimentos.
4. La huella ecológica es un índice de sostenibilidad que usado armónicamente con un sistema de indicadores de sostenibilidad permite identificar los impactos ambientales más significativos causados al entorno y constituye un elemento en el sistema de gestión integral de las universidades.

Nomenclatura utilizada:

CO₂: Dióxido de carbono.

Fc: consumo específico en uso final, (tep/MW-h).

ha: hectáreas.

kg: kilogramos.

tep: tonelada equivalente de petróleo.

um: unidad de medida en que se computa un consumo.

t: toneladas.

UCLV: Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Noelia López Álvarez de la Oficina de Desarrollo Sostenible de la Universidad de Santiago de Compostela por los materiales facilitados para la realización del trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Wackernagel Mathis y Rees William. 2001. Nuestra huella ecológica, Reduciendo el impacto humano sobre la Tierra. Ediciones LOM. Santiago de Chile.
2. López Álvarez N. 2009. Metodología para el Cálculo de la huella ecológica en universidades. Universidad de Santiago de Compostela. Oficina de Desarrollo Sostenible. http://www.conama9.org/conama9/download/files/CTs/987984792_NL%F3pez.pdf
3. López Álvarez, N; López Rodríguez, R; Taboada Fernández, J. L. 2008. Impacto ambiental en centros da USC; Coordinación do Plan de Desenvolvemento Sostible da Universidade de Santiago de Compostela e Consellería de Medio Ambiente da Xunta de Galicia,
4. Manso R. 2001. Resultado de la estimación de la captura de carbón en Cuba entre los años 1989 y 1997. Simposio internacional de medición y monitoreo de la captura de en ecosistemas forestales. 19 al 20 de octubre 2001. Valdivia Chile. ISSN 1016-3263.
5. Domenech, J. L. 2004. La huella ecológica empresarial: el caso del puerto de Gijón. Actas del VII Congreso Nacional de Medio Ambiente. 22-26 Nov., 2004. Madrid. CD-ROM: 8 pp.
6. Cuchí, A., López, I. 1999. Informe MIES. Una aproximació a l'impacte ambiental de l'Escola d'Arquitectura del Vallès. Bases per a una política ambiental a l'ETSAV, Universidad Politécnica de Cataluña con el apoyo del Departamento de Medio Ambiente de la Generalitat de Cataluña.
7. Marañón, et. al. 2008. Propuesta de índices de conversión de residuos para la huella ecológica. Observatorio iberoamericano del desarrollo local y la economía social. Año 1 – Nro. 4 – Abril, mayo, junio de 2008. ISSN 1988-2483.
8. Olalla Tárraga M. 2003. Indicadores de sostenibilidad y huella ecológica. Aplicación a la UAM. http://www.uam.es/servicios/ecocampus/especifica/descargas/investigacion/Resumen_PFC_Indicadores.pdf. Revisado 12 de mayo 2011.

Determinación de la calidad energética y la composición del gas de síntesis producido con biocombustibles. Parte II: Combustibles Sólidos, Bagazo de caña de azúcar

Luis E. Arteaga-Pérez^{*(a)}, Yannay Casas-Ledón^(a,b), Raúl Pérez-Bermúdez^(c), Lizet Rodríguez-Machín^(c), Luis M. Peralta-Suárez^(a), Julio O. Prieto-García^(d), Jo Dewulf^(b)

^aDepartamento de Ingeniería Química. ^cDepartamento de Ingeniería Mecánica. ^dDepartamento de Licenciatura Química. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5.5. Santa Clara, c.p. 54830, Villa Clara, Cuba. ^bResearch Group ENVOG, Ghent University, Coupure Links 653, 9000 Ghent, Belgium

Assesment of the energy quality of the synthesis gas produced from biomass derived fuels: Part II: Solid Fuels, Sugar Cane Bagasse

Determinació de la qualitat energètica i la composició del gas de síntesi produït amb biocombustibles. Part II: Combustibles Sòlids, bagàs de canya de sucre

Recibido: 28 de noviembre de 2011; revisado: 7 de marzo de 2012; aceptado: 12 de marzo de 2012

RESUMEN

La termo-conversión de biomasa sólida se ha convertido en una de las rutas con mayor potencial para la reutilización de dicho recurso en la producción sostenible de energía. Este hecho toma notable importancia para los países en vías de desarrollo. En el presente artículo se desarrolla la modelación termodinámica de la gasificación del bagazo de caña de azúcar. Los modelos se validan con datos experimentales obtenidos a escala piloto para dos fuentes de biomasa: cáscara de arroz y bagazo. La planta piloto de gasificación en lecho fluidizado está situada en el Departamento de Energía de la Universidad de Campinas (UNICAMP). De manera subsiguiente a la validación de los modelos se desarrolla un estudio paramétrico para evaluar el efecto de la relación aire/combustible (0,28-0,34) y la temperatura del aire sobre la potencia del gasificador, la composición del gas de síntesis, el LHV y el HHV. El exceso de aire se calcula para reducir la formación de alquitrán y mantener un nivel adecuado de CH₄ e H₂ en los gases de gasificación.

Palabras clave: Gas de síntesis, Modelación, Reformación, Termo-conversión

RESUM

La termo-conversió de biomassa sòlida s'ha convertit en una de les rutes amb més potencial per a la reutilització d'aquest recurs en la producció sostenible d'energia. Aquest fet pren notable importància per als països en vies de desenvolupament. En aquest article es desenvolupa el model termodinàmic de la gasificació del bagàs de canya de sucre. Els models es validen amb dades experimentals obtingudes a escala pilot per a dues fonts de biomassa:

cloca d'arròs i bagàs. La planta pilot de gasificació en llit fluiditzat està situada en el Departament de Energia de la Universidad de Campinas (UNICAMP). Subsegüentment a la validació dels models, es desenvolupa un estudi paramètric per avaluar l'efecte de la relació aire / combustible (0,28-0,34) i la temperatura de l'aire sobre la potència del gasificador, la composició del gas de síntesi, el LHV i l'HHV. L'excés d'aire es calcula per tal de reduir la formació de quitrà i de mantenir un nivell adequat de CH₄ i H₂ en els gasos de gasificació.

Paraules clau: Gas de síntesi, modelatge, reformació, termo-conversió

SUMMARY

The thermo-conversion of liquid and solid biomass resources is becoming one of the best alternatives for waste solids reuse in the green energy production, especially for developing countries. In the present paper a thermodynamic modelation of sugar cane bagasse gasification is carried out. Validation of these models is carried out using two biomass sources: sugar cane bagasse and rice peel. The experimental data for validation is obtained in a biomass gasification pilot plant located at the Thermal Energy Department of University of Campinas (UNICAMP). After validation a parametric study was developed to assess the effect of fuel/air ratio (0,28-0,34) and air temperature on gasifier power output, syngas composition, LHV and HHV. The air excess is calculated to guarantee the tar formation as low as possible and to maintain an adequate content of CH₄ and H₂ in the gas.

*corresponding author: luisseap@uclv.edu.cu;
Telf: (53) (422)-81164 Fax: (53) (422)-81608

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

1. INTRODUCCIÓN

Con el incremento de la demanda energética, las investigaciones relacionadas con el aprovechamiento de combustibles derivados de la biomasa, se han incrementado notablemente. Este hecho se vincula no solo a la compatibilidad ambiental de dichos portadores energéticos sino también a la alternativa de utilizarlos como elemento de transición de una era fósil a una completamente renovable y sostenible. Los procesos más difundidos para convertir biomasa sólida en combustibles sólidos, gaseosos y líquidos son [1-2]: Pirólisis, Combustión, Gasificación y Licuefacción.

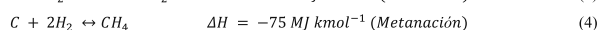
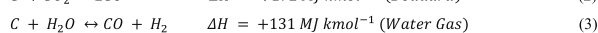
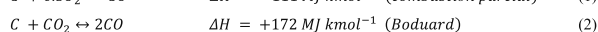
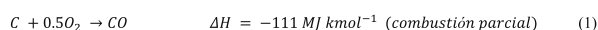
La termo-conversión de biomasa tiene impactos ambientales, sociales y económicos debido a que estos procesos son la base para obtener los mismos productos que se derivan de los combustibles fósiles, con índices de eficiencia y sostenibilidad incluso superiores a los de las tecnologías tradicionales [1]. En una comunicación anterior se realizó el estudio energético de la termo-conversión de etanol a través de procesos de reformado catalítico [3], sin embargo dada la importancia de los recursos sólidos con origen biológico y el interés de utilizar los mismos para la producción de etanol, se decide analizar la presente alternativa.

El presente artículo se enfoca en los principios termodinámicos que rigen la tecnología de gasificación de biomasa, pues este elemento unido a la cinética de las reacciones permite controlar la composición y características de los gases producidos según la aplicación deseada. La gasificación de biomasa es un proceso que involucra la transformación de materiales carbonáceos en una corriente gaseosa y ceniza básicamente. Este proceso se basa en el fraccionamiento del sólido en un gas multicomponente con capacidad para ser purificado y utilizado como combustible o como base sintética para la producción de compuestos químicos de alto valor agregado en una biorrefinería [4]. Este proceso toma lugar cuando un agente oxidante: aire, oxígeno, vapor o agua reacciona con el carbón contenido en la biomasa. Los gases producidos son comúnmente identificados como *gases de gasificación* (GG) y han sido utilizados en disímiles aplicaciones tales como: turbinas de gas, celdas combustibles, ciclos combinados y producción de compuestos químicos a través de la conocida ruta de Fisher-Tropsch.

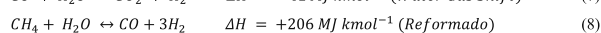
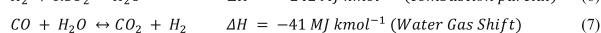
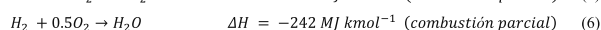
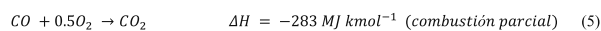
La calidad energética del GG varía en dependencia del oxidante utilizado y las condiciones del proceso. Cuando el gasificador opera con oxígeno puro, la calidad energética del gas es (HHV=10-18MJm⁻³) más del doble de la obtenida si en el lugar del oxígeno al reactor se alimenta aire. El esquema de reacción en la gasificación puede dividirse en tres zonas bien definidas, que a su vez están completamente integradas: la zona de pirólisis (*denominada también como devolatilización, descomposición térmica o carbonización*), la región de gasificación y la combustión, esta última genera parte del calor necesario en la gasificación provocando una operación parcialmente autotérmica, por lo que la gasificación y combustión se analizan como procesos combinados [1]. Los gases de gasificación derivados de biomasa contienen básicamente H₂, CO, CH₄, C_xH_y, CO₂ y N₂. Las fracciones molares de estas especies en el GG dependen del diseño del reactor, la composición de la biomasa y las condiciones operacionales.

La reducción al mínimo de la formación de alquitran es el problema fundamental en las tecnologías de gasificación, para lo cual se han utilizado variantes catalíticas, la gasificación con vapor y diferentes esquemas de reactores. El uso de vapor de agua permite incrementar la calidad energética del gas a través de la conversión del metano por medio de las reacciones de reformado cuyo equilibrio se favorece notablemente en presencia de vapor de agua. Se han reportado un gran número de esquemas de reacción para describir el sistema, sin embargo los elementos cinéticos siguen siendo un problema de alta complejidad debido a la conjugación de fenómenos superficiales. Las siguientes condiciones de referencia se aplican para estudiar la operación de la etapa de gasificación [1,5]:

Reacciones heterogéneas



Reacciones homogéneas



La integración factible entre un sistema de gasificación de biomasa (G-B) y celdas combustibles se ve limitado por la composición del GG y las condiciones operacionales del proceso. Recientemente, las celdas combustibles de óxido sólido (SOFC), operando con hidrógeno puro o gas de síntesis derivado de biocombustible han atraído la atención de la comunidad científica, debido a su potencial de aplicación en sistemas estacionarios para la generación distribuida de energía. Las celdas SOFC destacan entre los diferentes modelos desarrollados por su versatilidad para operar con gases que contienen hidrocarburos ligeros así como el monóxido de carbono. Además, poseen alta eficiencia en la conversión de la energía, modularidad, no necesitan materiales nobles como electrodos y operan a elevadas temperaturas (600-1000°C) lo cual favorece su inclusión en estrategias de ciclo combinado y los electrodos soportan la conversión in-situ de CH₄, C₂H₄ y CO [6,7]. En el presente proyecto se desarrolla la evaluación de un sistema integrado SOFC-GB, considerando la operación de la celda a mediana temperatura 700°C. La eficiencia operacional se evalúa para diferentes temperaturas de operación, factores de exceso de aire (calculada como la fracción de oxígeno por encima del estequiométrico) y relaciones vapor/biomasa controladas (S/C=0,5 – 0,7), para evitar pérdidas de eficiencia por exceso en el consumo de energía. El factor de utilización del oxidante en la celda se fija en 0,75 para utilizar los gases efluentes del ánodo en el calentamiento de la etapa de gasificación. Los modelos desarrollados se validan con datos experimentales a escala piloto.

2. PARTE EXPERIMENTAL. PLANTA PILOTO DE GASIFICACIÓN

La planta piloto está instalada en el departamento de energía térmica de la Universidad de Campinas en Brasil. La sección de gasificación comprende un gasificador de

lecho fluidizado de acero al carbono con 0.92m de diámetro externo. El diámetro efectivo del reactor es de 0.40m y la altura de 4.60m. El diámetro del freeboard es de 0.52m. El reactor tiene 100kg/h de biomasa de capacidad nominal con 1m de altura de lecho. El control de la temperatura se realiza con varios termopares que ajustan la variable a lo largo del equipo. El compresor de aire es de 14.7kW y tiene un sistema de distribución que permite la alimentación uniforme en el reactor. En la Figura 1 se representa el esquema del flujo tecnológico de la planta. El gas analizado se quema y la formación de alquitranes se registra con una sonda isocinética.

Los experimentos se desarrollan básicamente para bagazo de caña de azúcar y para cáscara de arroz los cuales se caracterizaron previamente con los siguientes análisis reportados en Basu, (2010) [1]:

√ Granulometría

√ Análisis detallado (Ultimate). ASTM-D-5373-08

√ Análisis aproximado (Proximate). ASTM-D3172-3175

La composición elemental (base seca) y el análisis inmediato se reportan en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización del bagazo y la cáscara de arroz.

Análisis detallado		
Elementos	Bagazo	Cáscara de Arroz
Carbón, %	48	38.3
Hidrógeno, %	6.2	5.7
Oxígeno, %	43.1	40.6
Nitrógeno, %	0.4	1.2
Azufre, %	0	0
Ceniza, %	2.3	14.2
Análisis aproximado		
Propiedad	Bagazo	Cáscara Arroz
Carbono fijo, %	14.7	10.36
Material Volátil, %	47.8	63.24
Humedad, %	35	11.94
Ceniza, %	2.5	14.46

En los experimentos se controlan las siguientes variables:

- El flujo de aire se calcula en base al factor de exceso, definido para la minimización de la formación de alquitrán entre 0.28 y 0.4. Este rango de operación ha sido reportado por otros autores [1,5,10].
- La temperatura de los GG a la salida del reactor.
- La composición del gas.

La composición de los gases se mide con un cromatógrafo de gases GC90 equipado con un detector de conductividad térmica y una columna PorapakQ.

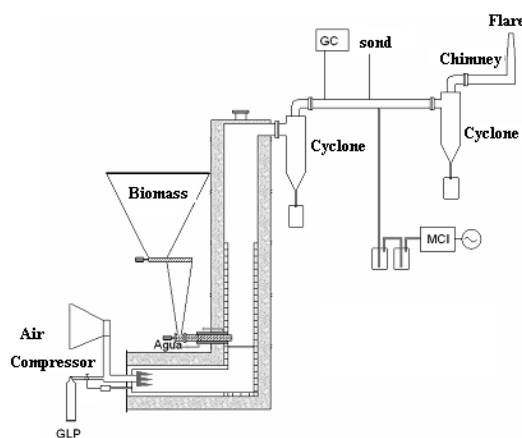


Figura 1. Planta piloto de gasificación. UNICAMP.

3. MODELACIÓN DE LOS SISTEMAS

Todas las etapas involucradas en el análisis se modelaron en Aspen Plus. En todos los casos se utiliza la ecuación cúbica de estado de RKS para estimar las propiedades de los fluidos involucrados.

3.1 Sección de gasificación

El diagrama de simulación se representa en la Figura 2 y la descripción de cada bloque en dicho diagrama se detalla en la Tabla 2.

El módulo de gasificación de biomasa comprende una sección de alimentación, un compresor de aire, un recipiente de almacenamiento, un quemador para suplir las necesidades térmicas en el precalentamiento del aire y la arrancada del equipo. En la sección principal se encuentra el reactor de gasificación y aguas debajo de este el sistema de purificación de gas con un ciclón y un intercambiador de calor para ajustar la temperatura de alimentación a la celda. Debido al carácter endotérmico de la gasificación, debe suministrarse calor al sistema para suplir las necesidades térmicas en la etapa de reacción. Generalmente este calor se obtiene por la combustión de una fracción de biomasa o de los gases producidos. Las pérdidas térmicas en el gasificador así como el carbón que no reacciona se asumen en 3% y 4% respectivamente.

Tabla 2. Descripción del modelo de gasificación.

Nombre	Bloque	Descripción
Secador	Reactor esteq. Flash2	El secado se simula utilizando la combinación de un reactor de conversión y un separador flash.
Element. Decomp.	Reactor rendim.	Descompone la biomasa no convencional en sus elementos constituyentes.
Pirólisis	Reactor Gibbs	Simula la pirólisis y la oxidación parcial.
Gasificador	Reactor Gibbs	Simula el gasificador.
Ciclón	Ciclón	Simula la operación en el ciclón para la eliminación de partículas en los GG.
Puntos negros	Mezcladores divisores	Simula la separación del carbón no convertido y la ceniza.

El cálculo se efectúa para estado estacionario, modelo cero dimensional, el secado y la pirólisis son instantáneos y el carbón se asume como un sólido convencional. La eficiencia en el ciclón se fija en un 80%. Se utiliza un bloque en FORTRAN para dividir la biomasa en sus elementos constituyentes y se considera la variación de entalpía a través de un bloque RYIELD (reactor de rendimiento). Las líneas discontinuas en la Figura 2 representan las variaciones de entalpía en cada reactor y se suman para estimar las necesidades térmicas en el proceso. En la etapa de gasificación se utiliza un modelo de reactor GIBBS basado en el método de minimización de la energía libre que permite, a través de la restricción de temperaturas a reacciones en el equilibrio, lograr una descripción detallada de la composición del gas obtenida experimentalmente.

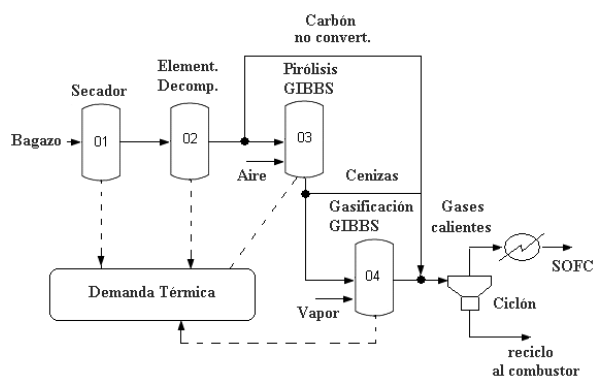


Figura 2. Diagrama del modelo de gasificación en Aspen Plus.

3.2 Celda combustible de óxido sólido

El modelo matemático de la SOFC se presenta esquemáticamente en la Figura 3 el ánodo se simula como una serie de modelos de reactores cinéticos, de equilibrio y de conversión. Debido a que la relación S/C en el GG alimentado varía, una corriente de vapor se utiliza para controlar esta relación y evitar la formación de carbón depuesto sobre la superficie. Se aplica un modelo de reactor cinético para simular el reformado insitu de metano Ec. (8) considerando una ecuación ley de potencia con orden negativo para el agua según lo reportado por Nagel [7]. Para la WGSR Ec. (7) se aplica un modelo de equilibrio, de esta forma la composición de los gases efluentes se obtiene de forma rigurosa y se puede tener una aproximación fiable del contenido energético de este gas para su potencial de recuperación energética. El modelo de calentador y compresor permite ajustar la presión y la temperatura del aire alimentado a la celda.

El oxígeno consumido por la reacción electroquímica se separa del aire por un bloque de separación específica y el flujo de aire alimentado se calcula en base a una utilización del 50%. El coeficiente de utilización del combustible se fija en 75% basado en los resultados reportados en Arteaga-Pérez et al., [6] y en referencia a la ecuación (9). El balance de calor en la celda considera el calor consumido por el reformado de metano y el producido por la conversión de WGSR y la reacción electroquímica.

$$FUC = \frac{(f^{in} H_2 + X_{CH_4} \cdot f^{in} CH_4 + X_{CO} \cdot f^{in} CO - f^{out} H_2)}{(f^{in} H_2 + X_{CH_4} \cdot f^{in} CH_4 + X_{CO} \cdot f^{in} CO)} \quad (9)$$

Siendo: f^{in} , f^{out} los flujos molares de entrada y salida a la celda ($kmols^{-1}$). X_{CH_4} y X_{CO} son la conversión de metano y dióxido de carbono en el ánodo respectivamente.

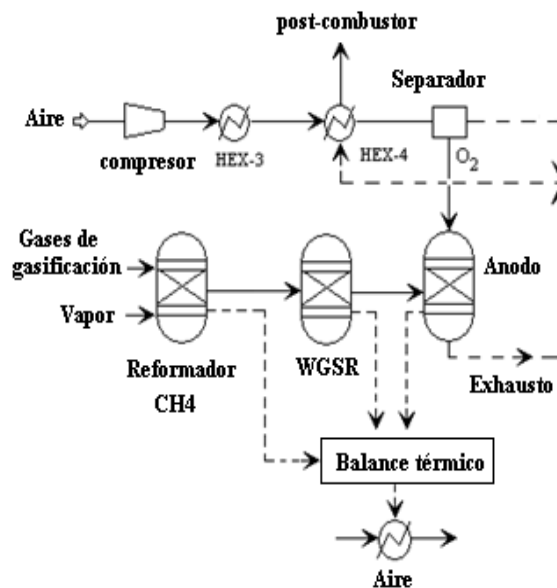


Figure 3. Diagrama del modelo de la SOFC en Aspen Plus.

4. DEFINICIÓN DE PARÁMETROS

Los parámetros utilizados para medir la factibilidad del proceso fueron: la composición de los gases de gasificación, la potencia producida por la celda SOFC, el HHV y LHV de los GG y la eficiencia del sistema, a continuación se definen matemáticamente:

Potencia en la celda: $P_{cell} = I_{cell} \times V_{cell}$: Para el cálculo de la potencia se toma en consideración los sobrepotenciales de activación, concentración y las pérdidas óhmicas y la corriente a la celda considera el flujo de metano que entra al ánodo:

Corriente en la celda:

$$I_{cell} = [2F f^{in} H_2 + X_{CH_4} \cdot f^{in} CH_4 - f^{out} H_2] \quad (10)$$

Potencia del gasificador: $P_g = Q_g \times HHV_g$ (11)

Eficiencia térmica del sistema:

$$\eta_s = \frac{P_g}{m_{Biomasa} \times HHV_B} \quad (12)$$

Siendo: I_{cell} , la corriente producida (A), F es la constante de Faraday, $F_i^{in,out}$ son los flujos molares de las (i) especies involucradas ($i=H_2, CH_4$) ($mols^{-1}$), X_{CH_4} es la conversión de metano en el ánodo, P_g potencia del gasificador (kW), Q_g flujo másico de los GG (kgs^{-1}), P_{cell} potencia producida por la celda (kW), $m_{Biomasa}$ flujo másico de bagazo (kgs^{-1}). Los HHV y LHV de los gases se calculan por las contribuciones individuales de los componentes (Tabla 3). Las influencias del factor de aire, la adición de vapor y la temperatura del oxidante son las variables independientes en el estudio.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Validación del modelo

Los resultados obtenidos a escala piloto se utilizan para realizar la validación del modelo teórico de gasificación. Los datos de entrada en el cálculo relacionan los datos de composición del bagazo y la cáscara de arroz (Tabla 1) además del factor de aire.

Para determinar la exactitud del modelo se toman cuatro experimentos, las filas sombreadas en la Tabla 3 muestran la comparación de dichos puntos con los datos calculados por el modelo matemático. La composición de hidrógeno, metano y monóxido de carbono es el elemento clave en el ajuste pues estos componentes son los que definen el poder calórico del gas y la relación entre ellos justifica la posibilidad de utilizar el gas en procesos de síntesis química. Además, la presión parcial de dichas especies en el gas incide sobre el potencial teórico de la pila, el cual se calcula a través de la ecuación de Nerst y sobre la capacidad del gas exhausto anódico para ser utilizado como portador energético aguas abajo.

Para el ajuste se restringe el equilibrio de las siguientes reacciones:

√ Boduard (Ec.2)

√ Oxidación parcial de hidrógeno (Ec.6)

√ Reformado de metano (Ec.8)

El incremento en el factor de aire produce una reducción proporcional en la concentración de los componentes que contribuyen al HHV y LHV del gas (CO , H_2 , CH_4). Los valores del HHV varían 2,10MJ/kg para un cambio del 12% del exceso de aire en el bagazo y 1,0MJ/kg para la cáscara de arroz. Este efecto se explica a través de la incidencia del flujo de aire sobre la etapa de oxidación parcial (Ec. 1, 5 y 6) el cual muestra su evidencia experimental con el incremento de la temperatura de los gases de gasificación ($\Delta T=137^\circ\text{C}$). A estas condiciones la cinética de la oxidación del hidrógeno (Ec.6) y el metano se favorecen considerablemente y el equilibrio de la reacción de metanación (Ec.4) se inhibe, mientras que el reformado con vapor del metano es favorecido lo cual permite explicar la caída en la composición de esta especie en el rango estudiado. Las filas utilizadas en la validación corresponden al uso de un

mínimo exceso de aire (28%) y un valor intermedio (34%) para el cual se verifican experimentalmente niveles mínimos de alquitrán ($10\text{g}/\text{Nm}^3$).

Para las corridas experimentales el flujo de combustible se fija en $80\text{kg}/\text{h}$ y la presión de operación a 1atm. Se comprueba que las predicciones del modelo están en coherencia con los resultados experimentales para ambas materias primas. Las diferencias entre los HHV y LHV del GG son función de las variaciones en la composición de CH_4 e H_2 . Por ejemplo, para el bagazo de caña el CH_4 presenta un error en la predicción de 2,3% y el H_2 de 4,5% respectivamente y para la cáscara de arroz estos errores son 3,2 y 3,8%. Las diferencias en el metano son comunes cuando se realizan cálculos de equilibrio de gasificación debido a que el alquitrán es un problema fundamental en la operación en lecho fluidizado.

Doherty et al., [5] y Li et al., [8] reportan un modelo con resultados similares. En el presente informe las diferencias entre las predicciones teóricas y los datos experimentales para el HHV y la composición del GG permiten utilizar el modelo para realizar los análisis de sensibilidad en las secciones subsiguientes.

5.2 Aplicación del modelo. Efecto de los parámetros operacionales

El estudio de sensibilidad se concentra en el uso del bagazo debido a que es la fuente de biomasa sólida más abundante en Cuba y para la cual existe una infraestructura de recolección. Además, en la mayoría de los países productores de azúcar cuya industria se basa en el uso de esta gramínea existen instaladas facilidades para la cogeneración de electricidad. El presente artículo pretende explorar el uso de tecnologías altamente eficientes en conjunto con procesos de conversión controlada del bagazo en alternativa a la ruta tradicional: combustión-vapor-electricidad. Los valores para el factor de aire se fijan en el rango donde los niveles de alquitrán medidos experimentalmente fueron menores. Los datos de entrada al modelo se mantienen iguales a los utilizados en la validación.

Tabla 3. Resultados experimentales para la gasificación de bagazo y cáscara de arroz.

Biomasa	Aire Fact.	TGG (°C)	CO (%)	CH ₄ (%)	H ₂ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/k)
	0,28	732,5	18,32	5,01	5,72	16,34	0,49	54,12	4,08	3,84
Modelo	0,28	730	18,02	5,13	5,56	11,88	0,50	58,91	4,17	3,92
Bagazo	0,31	784	16,23	3,99	5,64	16,34	0,57	57,23	3,51	3,31
	0,34	803,5	15,94	3,56	5,05	15,62	0,45	59,38	3,28	3,10
Modelo	0,34	803	13,86	3,57	4,79	16,59	0,46	60,73	3,16	2,97
	0,37	849,5	14,91	3,27	4,56	16,63	0,68	59,95	3,00	2,83
	0,4	869,5	14,15	3,21	3,94	16,98	0,7	61,02	2,82	2,66
	0,28	732,5	18,21	4,09	5,75	16,49	0,34	55,12	3,77	3,56
Modelo	0,28	729	18,05	3,96	5,93	17,50	0,31	54,25	3,43	3,24
Cásc. Arroz	0,31	794	16,38	3,74	5,68	15,81	0,24	58,15	3,46	3,26
	0,34	801,5	16,18	3,54	5,4	13,67	0,72	60,49	3,38	2,19
Modelo	0,34	801	15,13	3,64	5,17	11,37	0,7	63,99	3,20	3,01
	0,37	857,1	15,41	3,63	5,27	13,64	1,01	61,04	3,31	3,12
	0,4	866	14,47	3,49	4,56	15,61	0,77	61,1	3,04	2,87

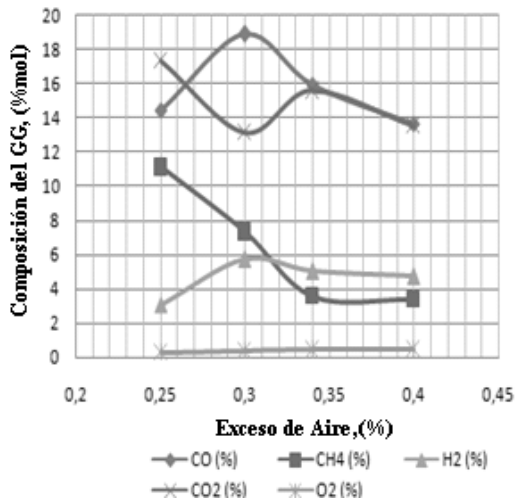


Figura 4. Efecto del exceso de aire en la composición del GG.

El efecto del exceso de aire y la temperatura de salida de los gases de gasificación tienen relación directa, la cual se fundamenta en los principios anteriormente planteados, referidos a las reacciones de oxidación parcial que tienen lugar. En la Figura 4 hay tres especies de relevancia: CO, CH₄ y H₂. La proporcionalidad establecida entre los perfiles del CH₄ y el H₂ se explica a través de la reacción de reformado, la cual a temperaturas superiores a los 700°C y con presencia de H₂O es altamente favorecida. Además, la reacción WGSR influye sobre los perfiles de CO y CO₂, nótese que para exceso de aire superior a 0,30 la presencia de H₂ y CO en el gas decae lo cual provoca una afección en la calidad energética del producto (Figura 5). El equilibrio de la reacción de metanación se inhibe a temperaturas elevadas, es por ello que la concentración de CH₄ para exceso de aire entre 0,25 y 0,34 cae drásticamente y a valores superiores el equilibrio se verifica en sentido inverso. Por encima de 0,34, el metano permanece prácticamente constante, un comportamiento similar fue reportado por Li et al., [8], sin embargo para 0,40 este gas se convierte totalmente debido a la conjugación de reacciones de oxidación y reformado. Tomando en consideración estos resultados se debe operar con un 0,30 de exceso de aire para obtener alta calidad energética del gas (HHV=5 MJ/kg, LHV=4,69 MJ/kg) y en consecuencia elevada potencia de gasificación (6,57 MW).

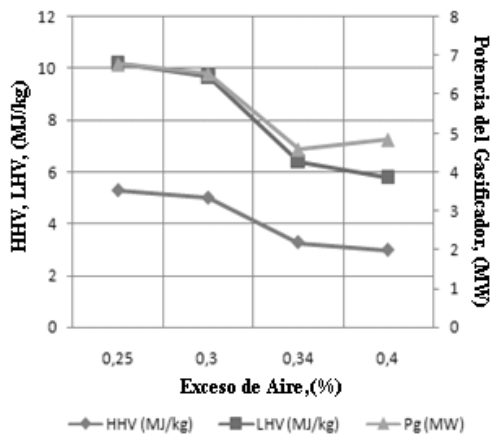


Figura 5. Efecto del exceso de aire sobre el HHV y la potencia del gasificador.

El precalentamiento del aire favorece la relación de síntesis (CO/H₂) y la conversión del metano [5]. En el rango analizado se aprecia un incremento exponencial en la potencia del gasificador. Incluso cuando las Figuras 6 y 7 sugieren operar a la mayor temperatura posible, el comportamiento real es diferente debido a que el calor consumido para precalentar el aire se debe minimizar para reducir las pérdidas de eficiencia. En el rango entre 120°C a 250 °C se aprecia una variación del 70% del consumo de calor neto en el sistema, se recomienda operar a 150 °C para lograr un balance entre el consumo energético, la eficiencia y la potencia de gasificación.

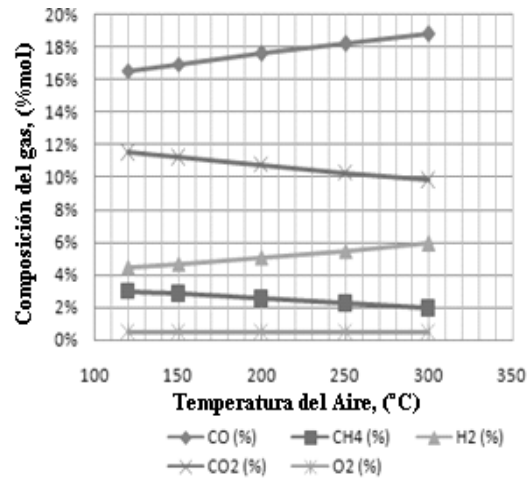


Figura 6. Efecto de la temperatura del aire sobre la composición del GG

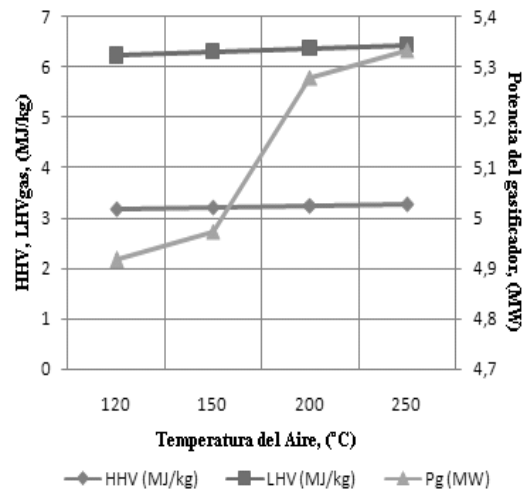


Figura 7. Efecto de la temperatura del aire sobre el HHV y la potencia del gasificador.

El contenido energético de los gases de gasificación es similar a los obtenidos de otras materias primas [9] con la ventaja adicional de que en la conversión del bagazo de caña no se producen emisiones de NH₃ ni H₂S. La potencia producida por la celda y el gasificador son los elementos de mayor peso en la eficiencia del proceso. La humedad en el ánodo (~20%) se logra controlar por un flujo de vapor debido a que el contenido de agua en los GG no es suficiente para garantizar este parámetro. Los niveles de hidrógeno y metano permiten operar la celda para

una potencia de salida entre 300kW y 450kW. A 150°C de precalentamiento y 30% de exceso de aire la eficiencia del sistema es de 74,3% (Figuras 8 y 9). Sin embargo, el estudio presentado aquí no toma en consideración estrategias de integración energética que podrían conllevar a valores superiores de la eficiencia.

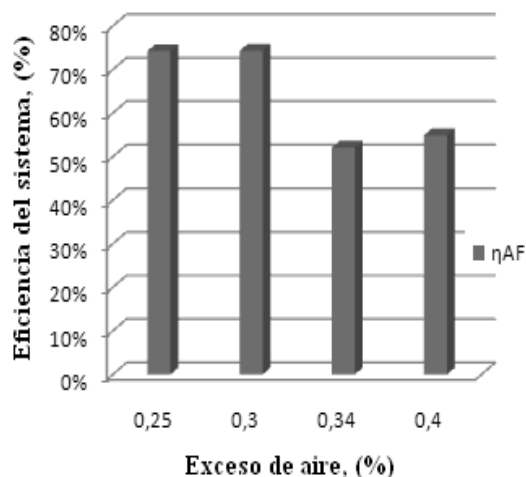


Figura 8. Efecto del exceso de aire sobre la eficiencia.

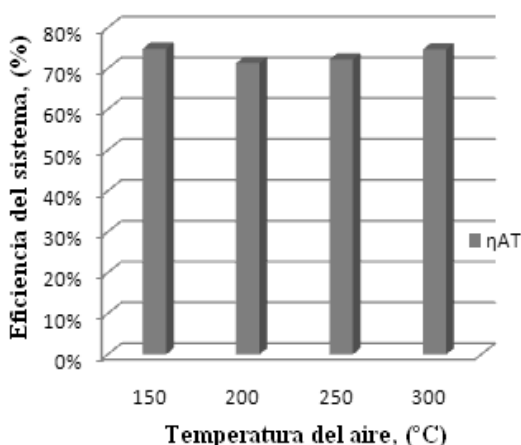


Figura 9. Efecto de la temperatura del aire sobre la eficiencia. AF=0,3

6. CONCLUSIONES

Se propone un modelo termo-cinético para analizar la integración de los gases de gasificación de bagazo de caña de azúcar con una celda combustible de alta temperatura. El modelo de gasificación se validó con datos a escala piloto en un gasificador de lecho fluidizado operando con dos fuentes de biomasa (cáscara de arroz y bagazo de caña). La integración del gasificador con la SOFC alcanza la mayor eficiencia ($\eta_s = 74,30\%$) para un exceso de aire del 30%, 150°C de temperatura.

Los problemas relacionados con los fenómenos electroquímicos y la integración energética deben ser analizados para encontrar una estrategia operacional que permita optimizar el comportamiento energético del sistema. Además, la estrategia de procesos presentada podría compararse con un ciclo combinado para demostrar su potencial.

7. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los proyectos LFA "ALE-Pyrolysis and Gasification of Biomass. Advanced training on bioenergy II-0185-FA" y VLIR "Environmental Education and Development of Clean Technologies".

8. Bibliografía

1. Basu, P., (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design. Academic Press. Elsevier. 978-0-12-374988-8.
2. Quak, P. Knoef, H., Stassen, H. (1999) Energy from Biomass-A Review of Combustion and Gasification Technologies. Energy Series. WTP 422.
3. Arteaga-Pérez, L.E. Casas, Y., Peralta, L.M. Prieto, J.O. Granda, D. Treto, M.A (2011). Determinación de la calidad energética y la composición del gas de síntesis producido con biocombustibles. Parte I: Combustibles Líquidos, Etanol. Revista Afinidad. Vol 68.
4. Nag. A. (2008). Biofuels refining and performance. Mc Graw Hill. Co. 0-07-148970-3.
5. Doherty, W. Reynolds, A., Kennedy, D. (2009) The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using Aspen Plus simulation. School of mechanical and transport engineering. Dublin Institute of Technology.
6. Arteaga-Pérez, L.E. Casas, Y. Peralta, L.M. Kafarov, V. Dewulf, J. Giunta, P. (2009). An auto-sustainable Solid Oxide Fuel Cell system fueled by bio-ethanol. Process simulation and Heat Exchanger Network synthesis. Chem. Eng. Journal. 150 242–251.
7. Nagel, F. P., Schildhauer, T. J., Biollaz, M. A. & Stucki, S. (2008). Charge, mass and heat transfer interactions in solid oxide fuel cells operated with different fuel gases—A sensitivity analysis. Journal of Power Sources, 184, 129 - 142.
8. Li X.T., Grace J.R., Lim C.J., Watkinson A.P., Chen H.P., Kim J.R. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. Biomass and Bioenergy 2004; 26:171-93.
9. Yang, F. Luo, S. Hu, Z. Xiao, B. Cheng, G. (2010). Hydrogen-rich gas production by steam gasification of char from biomass fast pyrolysis in a fixed bed reactor: Influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition. Bioresource technology 101, 5633-5637.
10. Mitta, N.R. Ferrer-Nadal, S. Lazovic, A.M. Perales, J.F., Velo, E. Puigjaner, L. (2006). Modeling and Simulation of a Tyre Gasification Plant for Synthesis Gas Production. and 9th International Symposium on Process Systems Engineering 16th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. 1771-1776.

Remediation of petroleum contaminated soil by photo-Fenton process applying black, white and germicidal light

Otidene Rossiter Sá da Rocha^{*,a,b}, Renato F. Dantas^b, Marta M. M. Bezerra Duarte^b, Márcia Maria Lima Duarte^a, Valdinete Lins da Silva^b

^aUniversidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Núcleo Tecnológico – NT, Campus Universitário - Lagoa Nova, Cep: 59072-970 – Natal-RN. Brasil. ^bUniversidade Federal de Pernambuco, Av. Prof. Arthur de Sá, S/N, Cidade Universitária, 50.740-521 – Recife-PE. Brasil.

Tratamiento de suelos contaminados con petróleo por el proceso foto-Fenton con aplicación de luz negra, blanca y germicida

Tractament de sòls contaminats amb petroli, pel procés foto-Fenton amb aplicació de llum negra, blanca i germicida

Recibido: 9 de febrero de 2012; aceptado: 28 de abril de 2012

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar la aplicación del proceso de foto-Fenton para tratar suelos contaminados con petróleo. En este trabajo se ha investigado la influencia del tiempo de irradiación, la concentración de peróxido de hidrógeno y el uso de la luz visible, UV-A y UV-C. Además, se evaluó la presencia de un catalizador externo (Fe^{2+}). El tratamiento fotocatalítico del suelo contaminado con petróleo ha demostrado ser un método eficaz para eliminar el carbono orgánico total (COT), alcanzando aproximadamente 50% de eliminación de COT al final del tiempo de reacción. El uso de luz UV-A ha promovido mayor eliminación de COT que las otras fuentes de irradiación, aumentando cerca de 17 y 10 % la eliminación de COT en comparación a la luz UV-C y visible, respectivamente. En el caso del tratamiento utilizando lámparas UV, la adición de Fe no ha sido necesaria para lograr altos niveles de eliminación de COT.

Palabras clave: residuos de petróleo, oxidación avanzada, suelo contaminado, foto-Fenton.

SUMMARY

The aim of this work was to study the application of photo-Fenton process to remediate oil contaminated soil. In this work, the influence of irradiation time, hydrogen peroxide concentration and the use of visible, UV-A and UV-C light were investigated. In addition, the presence of external catalyst (Fe^{2+}) was assessed. The photocatalytic treatment of petroleum contaminated soil was an efficient method for removing the total organic content, achieving about 50% of TOC removal at the end of the reaction time. The use of

UV-A light promoted higher TOC removal than other irradiation sources, increasing 17 and 10% the TOC removal when compared to UV-C and visible light, respectively. In the case of treatment using UV lamps, the addition of external Fe was not necessary to achieve high levels of TOC removal.

Keywords: petroleum waste; advanced oxidation; contaminated soil; photo-Fenton.

RESUM

L'objectiu d'aquest treball va ser estudiar l'aplicació del procés de foto-Fenton per tractar sòls contaminats amb petroli. En aquest treball s'ha investigat la influència del temps d'irradiació, la concentració de peròxid d'hidrogen i l'ús de la llum visible, UV-A i UV-C. A més, es va avaluar la presència d'un catalitzador extern (Fe^{2+}). El tractament fotocatalític del sòl contaminat amb petroli, ha demostrat ser un mètode eficaç per eliminar el carboni orgànic total (COT), assolint aproximadament un 50% d'eliminació de COT al final del temps de reacció. Amb l'ús de llum UV-A s'aconsegueix una eliminació de COT més gran que amb les altres fonts d'irradiació, augmentant prop del 17% i del 10%, l'eliminació de COT en comparació a la llum UV-C i visible, respectivament. En el cas del tractament utilitzant làmpades UV, l'addició de Fe no ha estat necessària per aconseguir alts nivells d'eliminació de COT.

Paraules clau: Residus de petroli, oxidació avançada, sòl contaminat, foto-Fenton.

*Corresponding author: otidene@eq.ufrn.br. Phone/ fax number: +55(81) 21267291/+55(81) 21267278.

1. INTRODUCTION

A significant portion of soil contamination is generally attributed to oil refinement and its derivatives. This contamination often occurs during extraction, transport, refining or disposal (Freire, 2000; Tam, 2005).

Despite technological advances, processes are susceptible to flaws. With regard to the oil industry, these faults may contaminate water in offshore drilling, as well as the soil during onshore extraction. Another source of contamination are leaks, thus a substantial part of organic matter, primarily the hydrophobic fraction, is adsorbed in soil. These compounds slowly desorb and may reach the water table, promoting significant contamination levels over time (Robinson, 1990).

In recent years, advanced oxidative processes (AOP) have gained importance for their effectiveness in degrading organic compounds (Da Rocha, 2010; Dantas, 2010). They have also been employed as promising alternatives in waste treatment and/or remediation of soils contaminated with highly toxic and recalcitrant substances (Legrini, 1993; Kanel, 2003; Kim, 2006).

Fenton's reaction is obtained by the combination of hydrogen peroxide and iron salt (Fe^{2+} or Fe^{3+}) in aqueous acidic medium. This reaction produces hydroxyl radicals with oxidizing power to degrade a large number of contaminants (Fenton, 1876; Chamarro, 2001; Watts, 2002; Lundstedt, 2006). Several studies report the use of inorganic minerals present in the soil, mainly magnetite, hematite and goethite, with the exception of ferrihydrite, as iron source for the Fenton reaction (Watts and Dilley, 1996; Kanel, 2003; Baciochi, 2004; Flotron, 2005). In the last decade, the Fenton's reaction has been applied in the chemical remediation of contaminated soil (Mater, 2007; Ndjou'ou and Cassidy, 2006), however according to Sirguy, (2008), the application of Fenton processes for the remediation of petroleum contaminated soil may cause the inhibition of plants growing due to the reduction in the pH of the soil. However, this problem can be attenuated by stabilization with lime.

The aim of this study is to assess the application of photo-Fenton process to remediate oil contaminated soil. To determine the best experimental condition for each system, the influence of the following variables were studied: irradiation time, irradiation source (visible, UV-A and UV-C light), catalyst presence (Fe^{2+}) and hydrogen peroxide concentration. To analyze the data, a factorial plan was applied using the total organic carbon (TOC) removal as response.

2. MATERIAL AND METHODS

The soils samples used in this work came from the area where the "Abreu and Lima" oil refinery (Pernambuco, Brazil) ($8^{\circ} 23' 37.20''$ S, $34^{\circ} 58' 37.95''$ W) will be built.

Soil characterization assays were conducted according to EMBRAPA methodology (1997). The following physical and chemical characteristics of the soil were measured: granulometry, pH, electrical conductivity ($\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$), organic matter ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), nitrogen ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), C/N ratio, assimilable phosphorous ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) and sorptive complex (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} , Al^{3+} , H^{+} ($\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$)). The used methodology to measure total organic carbon ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) was the modified Walkley Black method. This method consists of oxidizing the organic carbon from the soil with potassium dichro-

mate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0.4 N) in presence of sulfuric acid, forming carbonic gas and water.

Soil samples were artificially contaminated at a ratio of 20 mL of crude oil for every kilogram of soil and then the samples were submitted to a photochemical advanced oxidation process ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$).

Photochemical oxidation assays were carried out in Petri dishes with a surface area of 63.6 cm^2 . To perform the runs, Petri dishes containing 2 g of soil were placed into photochemical reactors. Three reactors with different irradiation sources were used: visible light (Philips, 20W), UV-A (Higuchi, F20T10 20W) and UV-C (Philips, 20W). Each reactor had three lamps, able to irradiate four Petri dishes. A schematic drawing of the photocatalytic reactor is shown in Figure 1.

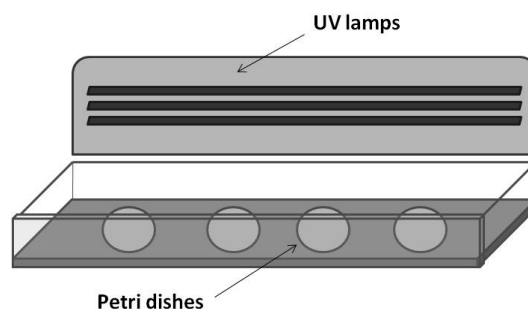


Figure 1 – Photochemical reactor (Rocha, 2010)

The UV-A reactor emitted 98 lux and radiation of $373 \mu\text{W cm}^{-2}$ in the wavelength range between 290 and 390 nm, and $10.4 \mu\text{W cm}^{-2}$ at a wavelength of 254 nm. The visible light reactor produced 1900 lux and radiation of $74 \mu\text{W cm}^{-2}$ in wavelengths ranging from 290 to 390 nm and $11.2 \mu\text{W cm}^{-2}$ at 254 nm. The UV-C reactor emitted 2500 lux and radiation of $53 \mu\text{W cm}^{-2}$ at a wavelength between 290 and 390 nm and $18.6 \mu\text{W cm}^{-2}$ at 254 nm.

A 2^3 factorial plan was applied to evaluate the influence of the following experimental conditions: external catalyst concentration (Fe^{2+}) (0; 0.17 and 0.34 mmol L^{-1}), hydrogen peroxide concentration (68; 102 and 136 mmol L^{-1}) and irradiation time (6; 9 and 12 h). Process efficiency was assessed as a function of TOC removal. Analysis of total organic carbon was conducted according to the modified Walkley-Black method (EMBRAPA, 1997).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The first section of the investigation focused the soil characterization. Table 1 illustrates its physical and chemical properties. The studied soil was slightly acidic, with pH of 4.7. Most of the sample consisted of coarse sand ($2-0.2 \text{ mm}$, $487 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) and clay ($<0.002 \text{ mm}$, $300 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Due to natural iron presence in the soil, the photo-Fenton-like reaction may occur with H_2O_2 addition and irradiation.

After soil artificial contamination, the TOC increased from $0.20 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $13.61 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Before experimentation, blank experiments were performed to evaluate the influence of H_2O_2 oxidation and direct photolysis. Nevertheless, no significant degradation was observed.

The influence of hydrogen peroxide concentration, external catalyst concentration and irradiation time were evaluated using a 2^3 experimental plan. Response in terms of TOC removal percentage was used to assess the process

efficiency as well as identify the best experimental conditions. TOC removals obtained with visible, UV-A and UV-C light for the photo-Fenton process ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) are shown in Table 2. According to the obtained data, the TOC removal achieved using the UV-A was about 17 and 10 % higher than those achieved by germicidal and write light, respectively.

Table 1 - Physical and chemical characteristics of the soil.

Properties	Values
Soil	
Total Organic Carbon ($g\ kg^{-1}$)	0.20
Electrical conductivity ($dS\ m^{-1}$)	0.21
pH	4.7
Organic matter ($g\ kg^{-1}$)	0.34
Nitrogen ($g\ kg^{-1}$)	0.1
C/N Ratio	2.0
Sand 2-0,2 mm ($g.kg^{-1}$)	487
Fine sand 0,2-0,05 mm ($g.kg^{-1}$)	105
Silt 0,05-0,002 mm ($g.kg^{-1}$)	108
Clay <0,002 mm ($g.kg^{-1}$)	300
Textural Sandy clay loam	
Extractable phosphorus ($mg\ kg^{-1}$)	2.0
Easily extractable Fe ($g\ kg^{-1}$)	9.1
Exchangeable cations ($nmol\ (+)\ kg^{-1}$)	
Ca	0.10
Mg	0.10
K	0.00
Na	0.00
H	0.37
Al	1.17
Contaminated soil	
Total Organic Carbon ($g\ kg^{-1}$)	13.61

Figure 2 shows the Pareto chart for all studied variables and their interactions for experiments using the white light photo reactor. The Y axis contains the independent variables or inter-variable interactions. The X axis represents the absolute value of the estimated effect, calculated from the ratio of estimated effects and their respective standard deviations. All variables on the Pareto chart to the right of p -value = 0.05 show statistical significance. Figure 2 demonstrates that all effects were statistically significant. However, for this type of irradiation, irradiation time and hydrogen peroxide concentration were the most signifi-

cant. In this case, the only variable that was not significant was the presence of external catalyst.

Table 2 - Results of a 2^3 factorial plan with different types of radiation.

Experiment	Time (h)	Fe^{2+} ($mmol\ L^{-1}$)	H_2O_2 ($mmol\ L^{-1}$)	TOC removal - visible light (%)	TOC removal - UV-A light (%)	TOC removal - UV-C light (%)
1	6	0.00	68	14.3	22.0	27.0
2	12	0.00	68	19.7	18.5	25.0
3	6	0.34	68	16.5	15.1	11.5
4	12	0.34	68	21.9	20.7	33.7
5	6	0.00	136	21.4	20.6	25.1
6	12	0.00	136	38.4	42.7	38.5
7	6	0.34	136	25.6	27.2	29.8
8	12	0.34	136	38.8	50.3	31.0
9	9	0.17	102	41.2	36.4	30.0
10	9	0.17	102	40.1	36.3	29.5
11	9	0.17	102	39.5	34.8	33.3

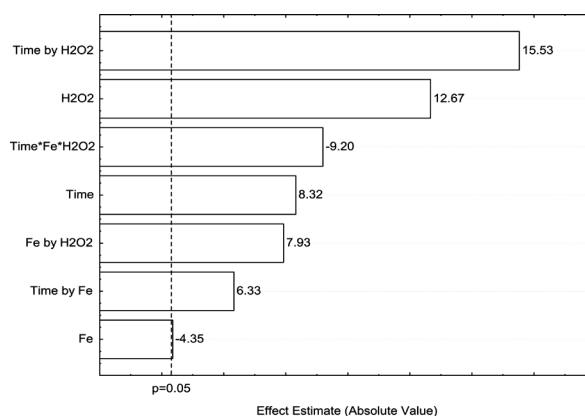


Figure 2 - Pareto chart of the values of the effects of all the variables studied for the visible light reactor using the $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ process.

In order to better evaluate the results, response surfaces generated by the Statistica Experimental Design program were built (Figure 3). A response surface is obtained when a response variable, in this case TOC removal, is graphically represented in function of two or more factors of the process in order to obtain its optimization. Figure 3a in-

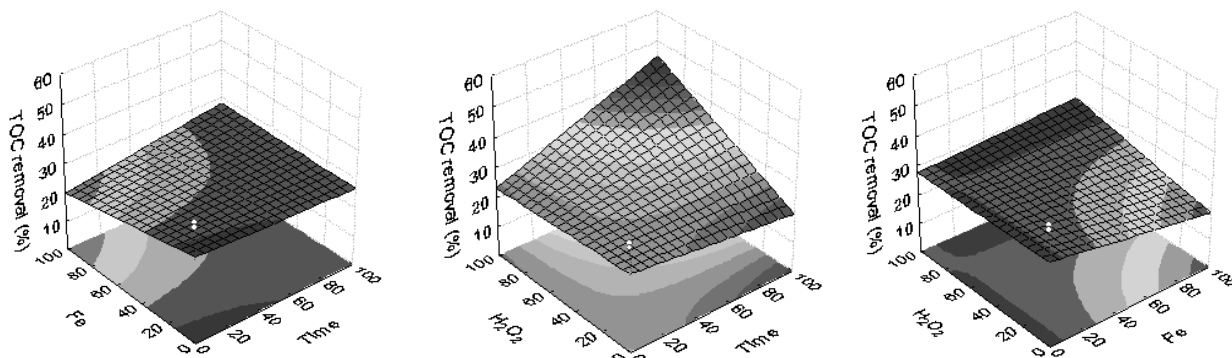


Figure 3 - Response surface graphics based on TOC removal for visible light experiments. (a) = Fe ($mmol$) vs time (h); (b) = H_2O_2 ($mmol$) vs time (h); (c) = H_2O_2 ($mmol$) vs Fe ($mmol$).

dicates that TOC removal increases with the augment of hydrogen peroxide concentration, however, this effect is only noticeable at higher Fe concentration. Figure 3b put in evidence the importance of irradiation time. This graphic demonstrates that at lower irradiation time H_2O_2 concentration is not statistically significant, thus high TOC removals are only obtained with the increase of both H_2O_2 and irradiation time. Finally, Figure 3c illustrates that even at longer irradiation time Fe concentration increase did not promote an important augment on TOC degradation.

Figure 4 presents the Pareto chart for the effects of the studied variables and their interactions using the UV-A reactor. Results were similar to those obtained with visible light. The majority of the variables and their interactions were significant, except Fe concentration. The response surface generated, based on TOC removal was used to analyze the influence of irradiation time, H_2O_2 and Fe concentrations (Figure 5).

Figure 5 corroborate with the previous conclusions obtained for the visible light photo reactor. As in the previous results, the higher TOC removal was achieved by the combination of higher quantity of H_2O_2 treated at higher irradiation time. Moreover, the absence of Fe concentration significance should be point out.

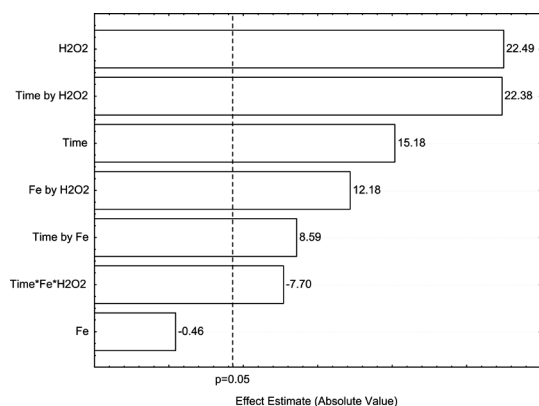


Figure 4 - Pareto chart of the values of the effects of all the variables studied for the UV-A light reactor using the $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ process.

The final section of this study deals with the use of the UV-C photo reactor. Figure 6 shows the Pareto chart for the effects of all studied variables and their interactions. In

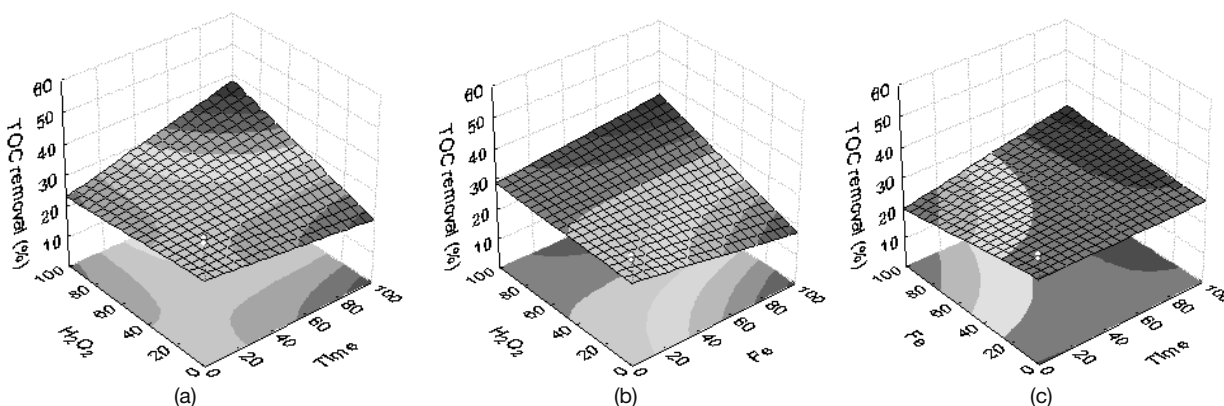


Figure 5 - Response surface graphics based on % TOC removal for UV-A light experiments. (a) = H_2O_2 (mmol) time (h); (b) = H_2O_2 (mmol) vs Fe (mmol); (c) = Fe (mmol) vs time (h).

this case, the only statistically significant effect was the irradiation time and the interaction between the three variables. Thus, due to the absence of interactions significance, the response surfaces were not evaluated. This set of experiments demonstrated that photo-Fenton process using UV-C light was not suitable for this type of contamination. In this case, the augment of oxidant did not promotes significant increase of TOC removal, thus it can be suggested that the use of more energetic radiation is not necessary for the treatment of oil contaminated soils.

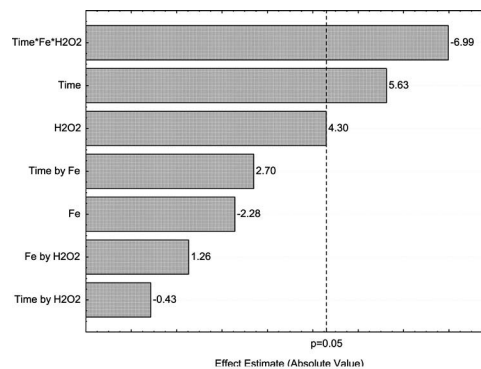


Figure 6 - Pareto chart of the values of the effects of all the variables studied for the UV-C light reactor using the $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ process.

An overall evaluation of the three radiations sources (visible, UV-A and UV-C light) indicates that the use of UV-A light would achieve best results in terms of TOC removal. This fact could be explained by the higher radiation intensity in the range between 300 and 400 nm emitted by the UV-A lamps. According to literature, in the case of soil treatment, the natural iron can form complexes with organic matter such as humic substances. Thus, iron species may exist as iron-humates, which absorbs at wavelength range from 300 to 400 nm (Aguer and Richard, 1996; Fukushima 2000; Fukushima and Tatsumi, 2001).

4. CONCLUSIONS

The study demonstrated that the photochemical oxidation treatment of petroleum contaminated soil was able to achieve high levels of TOC removal. Visible UV-A, and

UV-C light achieved higher TOC removal between 6 and 12 hour of treatment. The treatment using UV-A light produced higher TOC removal than other irradiation sources. However, additional factors such as the cost of the lamps must be taken into account when selecting the best irradiation source. The addition of external catalyst (Fe) was not necessary, which would simplify the treatment since only the addition of hydrogen peroxide would be mandatory.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the "Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico" (CNPq) and the "Fundação de Amparo a Ciência do Estado de Pernambuco" (FACEPE) for financial support.

6. BIBLIOGRAPHY

1. Aguer, J.-P., Richard, C., 1996. Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 93, 193-198.
2. Baciocchi, R., Boni, M.R., D'Aprile, L., 2004. Application of H_2O_2 lifetime as an indicator of TCE Fenton-modificado oxidation in soils. *Journal of Hazardous Materials B107*, 97-102.
3. Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S., 2001. Use of Fenton Reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research* 35, 1047-1051.
4. Chen, Y., Sun, Z., Yang, Y., Ke, Q., 2001. Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 142, 85-89.
5. Dantas, R.F., Rossiter, O., Teixeira, A.K.R., Simões, A. S.M., Silva, V. L., 2010. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 158, 143 - 147.
6. EMBRAPA. Brazilian Enterprise for Agricultural Research - National Research Center of Soil. (1997). *Methods of soil analysis*. 2nd edition. Rio de Janeiro. Brazil.
7. Fenton, H.J.H., 1876. On a New Reaction of Tartaric Acid (Letter to the editor), *Chemical News*, 1876.
8. Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., Camel, V., 2005. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon from soil, sludge and sediment sample using the Fenton's reagent process. *Chemosphere* 59, 1427-1437.
9. Freire, R.S., Pelegrine, R., Kubota, L.T., Durán, N., Peralta-Zamora, P., 2000. New trends for treatment of industrial waste containing organochlorinated species. *Química Nova* 23, 504-511.
10. Fukushima, M., Tatsumi, K., Morimoto, K., 2000. Fate of aniline after the degradation by photo-Fenton reaction in aqueous solution containing iron(III) and humic acid. *Environmental Science and Technology* 34, 2006-2013.
11. Fukushima, M., Tatsumi, K., 2001. Degradation pathways of pentachlorophenol by
12. photo-Fenton systems in the presence of iron(III), humic acid and hydrogen peroxide.
13. *Environmental Science and Technology* 35, 1771-1778.
14. Ghaly, M.Y., Hartel, G., Mayer, R., Haseneder, R., 2001. Photochemical oxidation p-chlorophenol by UV/ H_2O_2 and photo-Fenton process: A comparative study. *Waste Management* 21, 41-47.
15. Kanel, S.R., Neppolian, B., Heechul, C., Yang, J.-W., 2003. Heterogeneous catalytic oxidation of Phenanthrene by Hydrogen Peroxide in soil slurry: Kinetics, Mechanism, and Implication. *Soil Sediment Contamination* 12, 101-117.
16. Kim, J.H., Han S.J., Kim, S.S., Yang, J.W., 2006. Effect of soil chemical properties on the remediation of phenanthrene-contaminated soil by electrokinetic-Fenton process. *Chemosphere* 63, 1666-1676.
17. Krutzler, T., Bauer, R., 1999. Optimization of a photo Fenton prototype reactor. *Chemosphere* 38, 2517-2532.
18. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 93, 671-698.
19. Lundstedt, S., Persson, Y., Oeberg, L., 2006. Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere* 65, 1288-1294.
20. Mater, L., Rosa, E.V.C., Berto J., Correa, A.X.R., Schwingel, P.R., Radetski, C.M., 2007. A simple methodology to evaluate influence of H_2O_2 and Fe^{2+} concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum. *Journal of Hazardous Materials* 149, 379-386.
21. Ndjou'ou, Anne-Clarisse; Cassidy, D., 2006. Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil. *Chemosphere* 65, 610-1615.
22. Pereira Netto, A.D., Moreira, J.C., Dias, A.E.X., Arbilla, G., Ferreira, L.F.V., Oliveira, A.S., Berek, J., 2000. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitrados (NHPA): uma revisão metodológica (Assessment of human contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their nitrated derivatives (NHPA): a methodological review). *Química Nova* 23, 765-773.
23. Robinson, K.G., Farmer, W.S., Novak, J.T., 1990. Availability of sorbed toluene in soils for biodegradation by Acclimated Bacteria. *Water Research* 24, 345-350.
24. Sirgueya, C., Silva, P. T. S., Schwartz, C., Simonot, M.-O., 2008. Impact of chemical oxidation on soil quality. *Chemosphere* 72, 2, 282-289.
25. Tam, N.F.Y., Wong, T.W.Y., Wong, Y.S., 2005. A case study on fuel oil contamination in a mangrove swamp in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 51, 1092-1100.
26. Da Rocha, O.R.S., Dantas, R.F., Duarte, M.M.M.B., Duarte, M.M.L., Silva, V. L., 2010. Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chemical Engineering Journal* 157, 80-85.
27. Wang, Y., Zhou, Q., Peng, S., Ma Lena, Q., Niu, X., 2009. Toxic effects of crude-oil-contaminated soil in aquatic environment on and their hepatic antioxidant defense system. *Journal of Environmental Sciences* 21, 612-617.
28. Watts, R.J., Dille, S.E., 1996. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-modificado remediation of diesel-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 51, 209-224.
29. Watts, R.J., Stanton, P.C., Howsawkung, J., Teel, A.L., 2002. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research* 36, 4283-4292.

Corrosion inhibition mechanism of Piperacillin Sodium for mild steel protection in acidic media

Imran Reza*, Ejaz Ahmad and Farhan Kareem
Pakistan Institute of Nuclear Science & Technology

Mecanismo de inhibición de la corrosión por Piperacilina Sódica para la protección de acero dulce en medio ácido

Mecanisme d'inhibició de la corrosió per Piperacilina Sódica per a la protecció d'acer suau en medi àcid.

Recibido: 26 de enero de 2012; revisado: 9 de marzo de 2012; aceptado: 29 de mayo de 2012

RESUMEN

Se ha estudiado la inhibición de la corrosión de acero dulce en solución 1M de HCl por Piperacilina Sódica mediante la medida de la pérdida de peso y técnicas electroquímicas como Resistencia de Polarización, Polarización Potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Los resultados obtenidos a 30°C demuestran que con este compuesto farmacéutico se consigue un 93% de eficacia de inhibición con una concentración óptima de 7.2×10^{-4} M. Estos resultados muestran que la inhibición tiene lugar por adsorción del inhibidor sobre la superficie del metal sin alterar el mecanismo del proceso de corrosión. La adsorción de Piperacilina sódica tiene lugar según la isoterma de adsorción de Langmuir. Estudios de polarización potenciodinámica indican que la Piperacilina Sódica actúa como un inhibidor de tipo mixto. Los datos obtenidos mediante estudios de EIS han sido analizados para modelar el circuito equivalente apropiado para explicar mejor el proceso de inhibición de la corrosión. Se discute el mecanismo de inhibición por Piperacilina sódica.

Palabras clave: Piperacilina sódica, corrosión, acero dulce, EIS, isoterma de Langmuir.

SUMMARY

The corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by Piperacillin Sodium was studied by weight loss measurement and electrochemical techniques *i.e.* Polarization Resistance, Potentiodynamic Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The results obtained at 30 °C divulged that this pharmaceutical compound had established 93% inhibition efficiency at an optimum concentration of 7.2×10^{-4} M. These outcomes show that inhibition takes place by adsorption of the inhibitor on metal surface without altering the mechanism of corrosion process. The adsorption of Piperacillin Sodium takes

place according to Langmuir adsorption isotherm. Potentiodynamic polarization studies indicate that Piperacillin Sodium acts as a mixed type of inhibitor. Data collected from EIS studies has been analyzed to model the appropriate equivalent circuit for better explanation of corrosion inhibition process. The inhibition mechanism of Piperacillin Sodium has been discussed.

Keywords: Piperacillin sodium, corrosion, mild steel, EIS, Langmuir's isotherm

RESUM

S'ha estudiat la inhibició de la corrosió d'acer dolç en solució 1M d'HCl per Piperacilina Sòdica mitjançant la mesura de la pèrdua de pes y tècniques electroquímiques como la Resistència de Polarització, Polarització Potenciodinàmica i Espectroscòpia d'Impedància Electroquímica (EIS). Els resultats obtinguts a 30°C demostren que amb aquest producte farmacèutic s'aconsegueix un 93% d'eficàcia d'inhibició amb una concentració òptima de 7.2×10^{-4} M. Aquests resultats mostren que la inhibició ve causada per té lloc per adsorció de l'inhibidor sobre la superfície del metall sense alterar el mecanisme del procés de corrosió. La adsorció de Piperacilina sòdica té lloc segons la isoterma d'adsorció de Langmuir. Estudis de polarització potenciodinàmica indiquen que la Piperacilina Sòdica actua com un inhibidor de tipus mixt. Les dades obtingudes mitjançant estudis d'EIS s'han analitzat per modelar el circuit equivalent adequat per explicar millor el procés d'inhibició de la corrosió. Es discuteix el mecanisme d'inhibició per Piperacilina sòdica.

Mots clau: Piperacilina sòdica, corrosió, acer dolç, EIS, isoterma de Langmuir

*Corresponding author: aimze74@hotmail.com

1- INTRODUCTION

Corrosion inhibition of mild steel is a matter of theoretical as well as practical importance. Acids are widely used in industries such as pickling, cleaning, descaling, etc. Because of their aggressiveness, inhibitors are used to reduce the rate of dissolution of metals. Compounds containing nitrogen, sulphur and oxygen have been reported as inhibitors 2–6. The most efficient organic inhibitors are organic compounds having π -bonds in their structures. The efficiency of an organic compound as an inhibitor is mainly dependent on its ability to get adsorbed on metal surface which consists of a replacement of water molecule at a corroding interface.

The adsorption of these compounds is influenced by the electronic structure of inhibiting molecules, steric factor, aromaticity and electron density at donor site, presence of functional group such as —CHO , —N=N , R—OH etc., molecular area and molecular weight of the inhibitor molecule 7–12.

A large number of organic compounds are known to be applicable as corrosion inhibitors for mild steel. However, only a few non-toxic and eco-friendly compounds have been investigated as corrosion inhibitors. Tryptamine 13, succinic acid 14, L-ascorbic acid 15 and sulfamethoxazole 16, were found to be effective inhibitors for acid environments. Dithiobiurets exhibited the best performance towards the corrosion of mild steel in HCl solutions showed very less toxicity 17. The inhibitive effect of four antibacterial drugs, namely ampicillin, cloxacillin, flucloxacillin and amoxicillin towards the corrosion of aluminium was investigated. The inhibition efficiency follow the order amoxicillin > ampicillin > cloxacillin > flucloxacillin. The inhibition action of these drugs was attributed to blocking the surface via formation of insoluble complexes on the metal surface 18. Various rhodamine azosulpha drugs were used as a potential class of corrosion inhibitor on 304 stainless steel 19. El-Naggar has studied the corrosion inhibition activity of sulpha drugs namely sulphaguanidine, sulphamethazine, sulphamethoxazole and sulphadiazine as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions and reported them as potential inhibitors 20. Inhibition effect of mild steel in acidic medium by ciprofloxacin, norfloxacin and ofloxacin were also reported 21. Inhibition of iron by cefatrexyl in various acids was studied and reported its lower inhibition activity against HCl 22. Prabhu *et al.* reported the inhibitor activity of tramadol on mild steel in HCl and H_2SO_4 23.

Piperacillin Sodium is the commercial name of (2S, 5R,6R)-6-[[[(2R)-2-[(4-ethyl-2,3-dioxopiperazine-1-carbonyl)amino]-2-phenylacetyl]amino]-3,3-dimethyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo [3.2.0]heptane-2-carboxylic acid, monosodium salt. Its molecular weight is 539.5 g mol⁻¹. Clinically, Piperacillin sodium is used to treat intra-abdominal infections, respiratory and urinary tract infections, skin and soft-tissue infections, and other infections caused by susceptible organisms. The selected pharmaceutical compound has high values of LD-50 (lethal dose 50) which is a property that shows the low toxicity of this compound. The LD50 value of Piperacillin sodium is >7000 in rats, which makes it attractive because of less toxicity. The solubility of Piperacillin sodium is also moderate and does not need some specific solvent or special arrangements to make aqueous solutions for use. These features make it attractive for its use as corrosion inhibitor.

Perusal of available literature reveals no data are available regarding the behavior of Piperacillin sodium as corrosion inhibitor for mild steel protection. In the present study, the inhibitive performance of this compound is reported for the first time, using gravimetric and electrochemical techniques. The inhibition mechanism has been discussed on the basis of these studies.

2- EXPERIMENTAL

The mild steel coupons with dimensions 5cm × 2cm × 0.1cm were cut from a sheet. The chemical composition (wt. %) of these metallic coupons is as follows:

C: 0.17, Mn: 0.03, Si: 0.14, S: 0.028, P: 0.033 and Fe: balance

The aggressive solution of hydrochloric acid (AR grade) was used for all studies. Millipore water was used to prepare the acid solutions. Piperacillin sodium, in purest form, was procured and used without further purification. Its chemical structure is shown in Fig. 1.

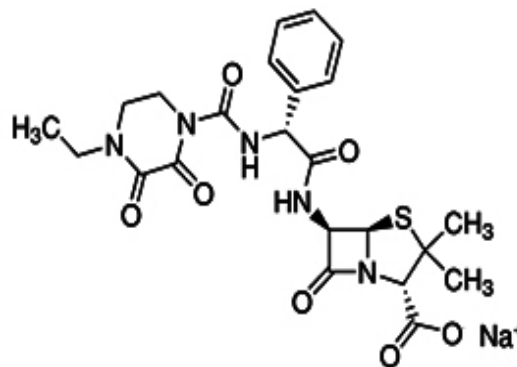


Figure 1. Molecular structure of Piperacillin Sodium

These coupons had been used for weight loss experiments. Prior to their use, the samples were abraded successively by use of SiC papers of 100, 200, 400, 600 and 800 grade; and then thoroughly cleansed with Millipore water and then with ethanol. The specimens were dried with hot air. All the experiments were performed at room temperature *i.e.* 30°C for an immersion time of 3 hrs 20. The inhibition efficiency (%) and degree of surface coverage (θ) were calculated from the following.

Where, W_0 and W_i are weight loss without and with addition of inhibitor, respectively.

$$I. E (\%) = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\theta = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \quad (2)$$

The electrochemical experiments were performed using conventional three electrode cell at room temperature and naturally aerated conditions. The working electrode was mild steel of composition, stated above. The exposed area of each sample was 1 cm² and the rest being covered by using polymeric resin. A graphite rod was used as counter electrode and saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode. The working electrodes were polished following the procedure, stated above. The polarization and impedance studies were conducted in 200 ml 1M HCl solutions using Gamry Potentiostat/Galvanostat (model Reference-600) with DC-105 and EIS-300 software. All the

experiments were carried out after the stabilization of the system i.e. open circuit potential (OCP) after half an hour of electrode immersion.

The linear polarization experiments were carried out from cathodic potential of $-0.02V$ versus OCP to an anodic potential of $+0.02V$ versus OCP at a sweep rate $0.125mVs^{-1}$ to study the polarization resistance (R_p). The values of inhibition efficiency (%) were determined by following equation:

$$I.E. (\%) = \frac{R_p^i - R_p^0}{R_p^i} \times 100 \quad (3)$$

Where, are polarization resistances with and without addition of inhibitor.

The potentiodynamic polarization was carried out from cathodic potential of $-0.25V$ versus OCP to an anodic potential of $+0.25V$ versus OCP at a sweep rate $0.5mVs^{-1}$ to study the result of inhibitor on mild steel corrosion. The linear sections of anodic and cathodic curves were extrapolated using Tafel technique to obtain the corrosion current densities (i_{corr}). The corrosion inhibition efficiency (%) was evaluated by following equation:

$$I.E. (\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^i}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (4)$$

While, are corrosion current densities without and with addition of inhibitor.

The impedance studies were carried out using AC signals of $10mV$ amplitude for the frequency spectrum from 100 kHz to 0.01 Hz. The charge transfer resistance values were calculated from the diameter of the semi-circles of the Nyquist plots. The corrosion inhibition efficiency (%) was determined by following expression:

$$I.E. (\%) = \frac{R_{ct}^0 - R_{ct}^i}{R_{ct}^0} \times 100 \quad (5)$$

Where and are the charge transfer resistances in presence and absence of inhibitor. The values of double layer capacitance (C_{dl}) have been calculated as described previously¹⁹.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Weight loss study

The values of percentage inhibition efficiency (% IE) and corrosion rate (C.R) obtained from weight loss method at different molar concentrations of Piperacillin sodium in 1 N HCl at $30^\circ C$ are summarized in Table 1. It had been observed that Piperacillin sodium inhibits the corrosion of mild steel in HCl solution, at various concentrations used in the study i.e. $1.8 - 9.0 \times 10^{-4}$ M. However, no significant change was shown beyond 7.2×10^{-4} M concentration of the inhibitor in 1 N HCl at room temperature. Therefore, it is considered as the optimum concentration of the inhibitor at the described conditions. It is evident from Table 1 that the corrosion rate decreased from 48.3 to 3.21 mm year⁻¹ on the addition of 7.2×10^{-4} M of inhibitor.

3.1.1 Adsorption isotherm and effect of temperature

The mechanism of corrosion inhibition can be explicated on the basis of adsorption behavior²¹. The degrees of surface coverage (θ) for different inhibitor concentrations were assessed by weight loss data. Data were tested graphically by fitting to various isotherms. A straight line (Fig. 2) was obtained on plotting C_{inh} vs. C_{inh}/θ for Piperacillin sodium. It is observed that plot obeys Langmuir ad-

sorption isotherm through surface coverage of adsorbed inhibitor molecules on mild steel surface. The higher inhibitive property of Piperacillin sodium is ascribed to the presence of π electrons, quaternary nitrogen atom, amino group and the larger molecular size, which ensures greater coverage of the metallic surface²².

An effect of temperature on the performance of inhibitor, using weight loss study at several temperatures between 30 and $60^\circ C$ is shown in the Fig. 3. The Fig. 3 suggested that the inhibition efficiency was decreased from 93% to 81.5% with increase in temperature from 30 to $60^\circ C$. This phenomenon is assumed due to desorption of inhibitive film.

Table1. Corrosion parameters for mild steel in $1M$ HCl solution without and with inhibitor from weight loss measurement at $30^\circ C$ for 3 hrs.

Inhibitor Conc/ M $\times 10^{-4}$	Weight Loss/ mg cm ⁻²	Corrosion Rate/ mm year ⁻¹	I.E/ %
0	13.08	48.3	
1.8	4.17	15.5	68
3.6	2.62	9.74	82
5.4	1.31	4.83	90
7.2	0.91	3.21	93
9.0	0.91	3.21	93

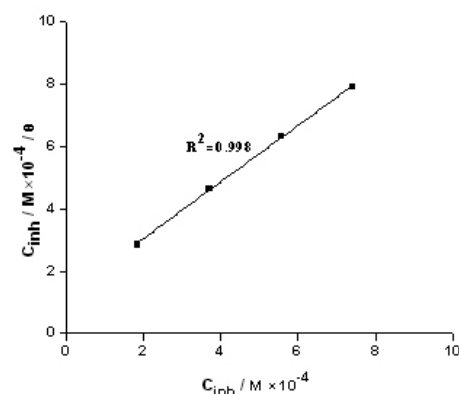


Figure 2. Langmuir's adsorption isotherm plot for adsorption of inhibitor on mild steel surface in 1 M HCl at $30^\circ C$

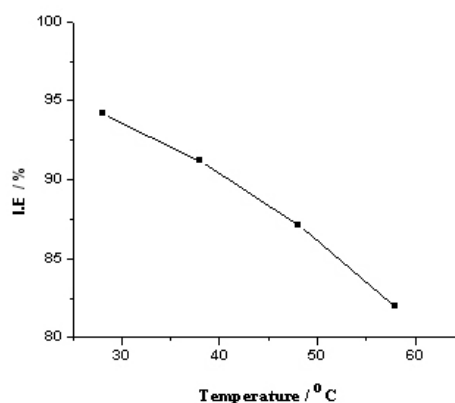


Figure 3. Variation in inhibition efficiency with increase in temperature ($30 - 60^\circ C$) on mild steel in $1M$ HCl with optimum concentration of inhibitor for 3 hrs immersion time

3.2 Electrochemical studies

3.2.1 Polarization Resistance

Table 2 shows the variation of polarization resistance of mild steel with the addition of Piperacillin sodium in the studied media. The polarization resistance (R_p) values of mild steel in 1 M HCl increases from 15.6 $\Omega \text{ cm}^2$ of inhibitor free solution to 253 $\Omega \text{ cm}^2$ of 7.2×10^{-4} M concentration of inhibitor.

Table 2. Polarization and EIS parameters for the corrosion of mild steel in 1 M HCl without and with Piperacillin sodium at 30°C.

Inhibitor Concentration/ M $\times 10^{-4}$	Linear Polarization		Tafel Polarization					EIS		
	R_p / $\Omega \text{ cm}^2$	I.E. / %	- E_{corr} / mV vs SCE	β_a / mV dec ⁻¹	β_c / mV dec ⁻¹	I_{corr} / $\mu\text{A cm}^2$	I.E. / %	R_{ct} / $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dl} / $\mu\text{F cm}^{-2}$	I.E. / %
0	15.6		472	93.5	101.2	1370		13.1	1412	
1.8	72.1	78.3	491	83.1	98.5	229	83.3	69.4	493	81.1
3.6	104	85.0	498	93.5	103.8	191	86.1	91.8	339	85.7
5.4	142	89.0	498	96.5	102.4	160	88.3	116.6	282	88.7
7.2	253	93.8	500	86.7	104.8	122	91.1	173.7	197	92.4

3.2.2 Tafel polarization

Fig. 4 shows the Tafel polarization curves for mild steel in 1 N HCl with the addition of various concentrations of Piperacillin sodium. The important corrosion parameters derived from these curves are presented in Table 2. From Table 2 it is clear that the corrosion current density (I_{corr}) value decreases from 1370 to 122 $\mu\text{A cm}^2$ with the addition of optimum concentration of piperacillin sodium. It is seen from Table 2 that cathodic and anodic Tafel slope values β_a and β_c are not very much affected with addition of inhibitor as compared to the blank solution. It indicates that this inhibitor adsorbs on metal surface by simply blocking the active sites and the mechanism of anodic and cathodic reactions is unaffected. However, a shift of corrosion potential (E_{corr}) towards cathodic side *i.e.* -472 to -500 mV was established. According to Riggs²¹, the classification of a compound as an anodic or cathodic inhibitor is feasible when the corrosion potential displacement is at least 85mV in relation to that one measured for the blank solution. The addition of Piperacillin sodium does not alter the value of E_{corr} significantly indicating the mixed type of inhibiting behavior of the added inhibitor.

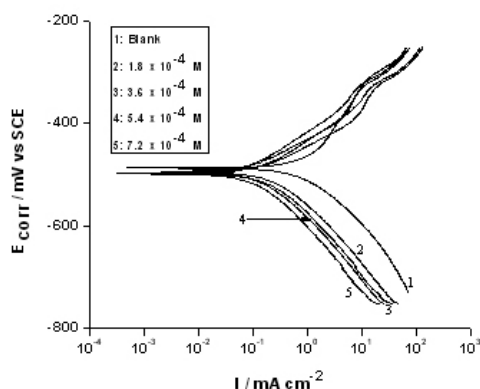


Figure 4. Potentiodynamic polarization behavior of mild steel in 1 M HCl without and with addition of inhibitor at 30°C

3.2.3 Electrochemical impedance spectroscopy

Electrochemical impedance measurements were carried over the frequency range from 100 kHz to 0.01 Hz at open circuit potential. The simple equivalent Randle circuit for these studies is shown in Fig. 5, where R_s represents the solution resistance; the parallel combination of resistor, R_t and capacitor C_{dl} represents the protective film/ metal in-

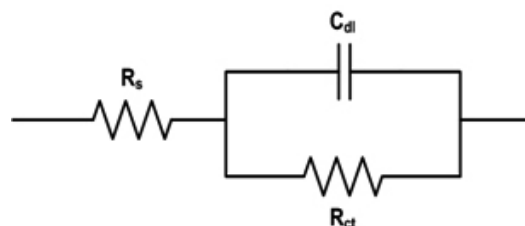


Figure 5. Proposed equivalent circuit for impedance studies

terface. The impedance behavior of mild steel in 1 N HCl with and without addition of various concentrations of Piperacillin sodium is presented as complex impedance plot (Nyquist plot) in Fig. 6.

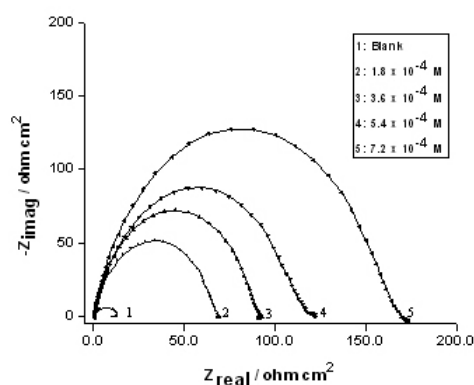


Figure 6. Nyquist plot for mild steel behavior in 1 M HCl without and with addition of inhibitor at 30°C

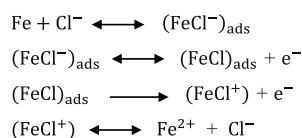
The existence of single semi circle shows the single charge transfer process during dissolution which is unaffected by the presence of inhibitor molecules. Deviation from perfect circular shape is often referred to the frequency dispersion of interfacial impedance. This anomalous behavior is generally attributed to the inhomogeneity of the metal surface arising from surface roughness or interfacial phenomena

²²⁻²⁴. It is seen that addition of inhibitor increases the values of charge transfer resistance (R_{ct}) and reduces the double layer capacitance (C_{dl}). The decrease in C_{dl} is attributed to increase in thickness of electronic double layer ²⁵. The increase in R_{ct} value is ascribed to the formation of protective film on the metal/solution interface ^{26, 27}. These observations suggest that Piperacillin sodium molecules function by adsorption at metal surface thereby causing the decrease in C_{dl} values and increase in R_{ct} values. The charge transfer resistance (R_{ct}) and the interfacial double layer capacitance (C_{dl}) derived from these curves are given in Table 2. A small inductive loop can be seen in static conditions for both uninhibited and inhibited solutions. The presence of this low frequency inductive loop may be attributed to the relaxation process obtained by adsorption of species like $(Cl^-)_{ads}$ and $(H^+)_{ads}$ on the electrode surface. It may also be attributed to the re-dissolution of passivated surface ²⁸.

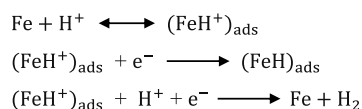
4. Mechanism of corrosion and inhibition

In hydrochloric acid solution the following mechanism is proposed for the corrosion of mild steel ²⁹.

The anodic dissolution mechanism of mild steel is:



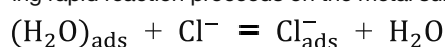
The cathodic hydrogen evolution mechanism is:



Generally, corrosion inhibition mechanism in acid medium is the adsorption of the inhibitor onto the metal surface. The process of the adsorption is influenced by different factors like nature and the charge of the metal, the chemical structure of the organic inhibitor and the type of aggressive electrolyte. The charge of the metal surface can be determined from the potential of zero charge (pzc) on the correlative scale (φ_c) ³⁰ by the equation:

$$\varphi_c = E_{corr} - E_{q=0} \quad (8)$$

Where $E_{q=0}$ is the potential of zero charge. However, in the present studies, value of E_{corr} obtained in HCl is 472 mV vs. SCE. In hydrochloric acid solution the sodium salt of inhibitor is changed in to free acid. The latter compound remains soluble due to the protonation of the NH group. Benerjee and Malhotra ³¹ reported the pzc of iron in hydrochloric acid solution is -530 mV vs. SCE. Therefore, the value of φ_c is +58 mV vs. SCE, so the metal surface acquires positive charge. The adsorption of cationic Piperacillin species does not take place and the adsorption of Cl^- ion occurs and surface becomes negatively charged. Now due to the electrostatic attraction, the protonated Piperacillin molecules adsorb physically *i.e.* physisorption and thereby giving high inhibition by Piperacillin molecules. In presence of Cl^- ions, following rapid reaction proceeds on the metal surface:



The substitution of water molecules with Cl^- ions leads to the probability of the formation of adsorbed ion pairs and neutral molecules formed by the adsorbed Cl^- ions and Piperacillin cations ³².

5. CONCLUSION

The inhibition efficiency of Piperacillin sodium increases with increase in the inhibitor concentration. The inhibitor showed maximum inhibition efficiency *i.e.* 93% at 7.2×10^{-4} M inhibitor concentration. Langmuir's adsorption isotherm and impedance studies showed that Piperacillin sodium inhibits through adsorption on the metallic surface, blocking active sites. Potentiodynamic polarization proved Piperacillin sodium, a pharmaceutical compound as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in acidic media having mixed type of inhibitor property with slight dominance of cathodic inhibition. Results obtained by different techniques are in good agreement.

BIBLIOGRAPHY

1. S.A. Ali 1, M.T. Saeed 2. *Corros. Sci.* 45 (2003) 253
2. M. Lagrenee 1, B. Mernari 2. *Corros. Sci.* 44 (2002) 573
3. M.A. Quraishi 1, F.A. Ansari 2, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 233
4. M.A. Quraishi 1, S. Khan 2, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 539
5. F. Bentiss 1, M. Lagrenee 2. *Corros. Sci.* 41 (1999) 789
6. I. Lukovits 1, E. Kalman 2. *Corrosion.* 51 (1995) 201
7. R.C. Ayers Jr. 1, N. J. Hackerman 2. *Electrochem. Soc.* 110 (1963) 507
8. S.K. Shukla 1, M.A. Quraishi 2. *Corros. Sci.* 50 (2008) 2867
9. M.A. Quraishi 1, S.K. Shukla 2. *Mater. Chem. Phys.* (2009). 113, 685
10. G. Moretti 1, F. Guidi 2. *Corros. Sci.* 46 (2004), 387
11. F.C. Giacomelli 1, C. Giacomelli 2. *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004), 124
12. E.S. Ferreira 1, C. Giacomelli 2. *Mater. Chem. Phys.* 83, (2004). 129
13. E.E.F. El Sherbini 1. *Mater. Chem. Phys.* 60, (1999) 286
14. M.A. Quraishi 1, J. Rawat 2. *J. Appl. Electrochem.* 30, (2000) 745
15. M. Abdallah 1. *Corros. Sci.* 46 (2004), 1981
16. M.M. El-Naggar 1. *Corros. Sci.* 49 (2007), 2226
17. M.S. Morad 1. *Corros. Sci.* 50, (2008). 436
18. R.A. Prabhu 1, A.V. Shanbhag 2. *J. Appl. Electrochem.* 37, (2007) 491
19. Sudhish Kumar Shukla 1, M.A. Quraishi 2. *Corros. Sci.* 52, (2010) 314
20. S.T. Hirozawa 1. in: Proc. Eighth Eur. Symp. Corros. Inhib. Ann. University, vol. 1, Ferrara, Italy, 1995, p. 25.
21. O.L. Riggs Jr. 1. *Corrosion Inhibitors*, 2nd ed., C.C. Nathan, Houston, TX, (1973)
22. H. Shih 1, H. Mansfeld 2. *Corros. Sci.* 29, (1989) 1235
23. S. Martinez 1, M. Mansfeld 2. *J. Appl. Electrochem.* 33, (2003). 1137
24. M. Elayyachy 1, A. El Idressi 2. *Corros. Sci.* 48, (2006). 2470
25. M.G. Hosseini 1, M. Ehteshamzadeh 2. *Electrochim. Acta* 52, (2007) 3680
26. F. Bentiss 1, M. Traisnel 2. *Corros. Sci.* 42, (2000). 127
27. S. Murlidharan 1, K.L.N. Phani 2. *J. Electrochem. Soc.* 142, (1995) 1478
28. H.H. Hassan 1, E. Abdelghani 2. *Electrochim. Acta* 52, (2007) 6359
29. A. Yurta 1, B. Balaban 2. *Mater. Chem. Phys.* 85, (2004) 420
30. A.A. Hermas 1, M.S. Morad 2. *J. Appl. Electrochem.* 34, (2004). 95

-
31. G. Benerijee 1, S.N. Malhotra 2. *Corrosion* (NACE) 48 (1992)., 10
 32. N.I. Podobaev 1, N.V. Chukhareva 2. *Prot. Met.* 37, (2001). 197

Mercury Complexes Derived From Some Acetone Derivatives Ligands

Adel S. Orabi

Chemistry Department, Faculty of Science, Suez Canal University, Ismailia, Egypt.

Complejos de Mercurio Derivados de algunos ligandos de derivados de acetona.

Complexos de Mercuri derivats d'alguns lligands de derivats d'acetona.

Recibido: 9 de febrero de 2012; revisado: 21 de mayo de 2012; aceptado: 29 de mayo de 2012

RESUMEN

Se prepararon complejos de Hg₂(II) y Hg(II) con 1,3-difenil-1-etanolimina-propilidino-3-ona (HB¹), 4-phenyl-2-ethanolimino-2-butilidino-4-ona (HB²), 2-ethanolimino-2-pentilidino-4-ona (HB³), y 2-(2-hydroxy-anilidino)-2-pentilidino-4-ona (H₂B⁴) como ligandos, los cuales se caracterizaron mediante análisis elemental, mediciones de conductividad eléctrica, determinación de susceptibilidad magnética, detección de contenido del agua, espectroscopia de masas, ir, uv/vis espectroscopia, y termo-gravimetría. Los complejos formados pueden ser formulados como [Hg₂(Bⁿ)₂(H₂O)_m] y [Hg(Bⁿ)(H₂O)_m].NO₃ (donde n = 1, 2, 3 o 4) con dos excepciones, uno de ellas se refiere al Hg₂(II)-H₂B⁴, que tiene por fórmula [Hg₂(HB⁴)₂(H₂O)_m], y el otro para Hg(II)-H₂B⁴, que tiene la fórmula [Hg(B⁴)(H₂O)_m]. La conductividad de la solución 0,001M de los complejos en DMSO revela la naturaleza ionizable de un grupo nitrato para los complejos de mercurio(II), mientras que los complejos de Hg(II)-B⁴ y mercurio (I), actúan como una solución no electrolítica. Los estudios termogravimétricos así como el balance de contenido de agua revelan la naturaleza coordinada de las moléculas de agua más que la naturaleza cristalina. La determinación de la susceptibilidad magnética muestra el comportamiento ferromagnético de los complejos formados. Los cálculos de mecánica molecular (MM2) y la modelización molecular se llevaron a cabo en la esfera de coordinación de los complejos sintetizados.

Palabras clave: complejos sólidos, espectro de masas, estabilidad térmica, cálculo MM2.

RESUM

Es van preparar complexos d'Hg₂(II) i Hg(II) amb 1,3-difenil-1-etanolimina-propilidino-3-ona (HB¹), 4-phenyl-2-ethanolimino-2-butilidino-4-ona (HB²), 2-ethanolimino-2-pentilidino-4-ona (HB³), i 2-(2-hydroxy-anilidino)-2-pentilidino-4-ona (H₂B⁴) com lligands, els quals es van caracteritzar mitjançant anàlisi elemental, mesuraments de conductivitat elèctrica, determinació de susceptibilitat magnètica, detecció de contingut d'aigua, espectroscòpia de masses, ir, uv/vis espectroscòpia, i termo-gravimetria. Els complexos formats poden ser formulats com [Hg₂(Bⁿ)₂(H₂O)_m] i [Hg(Bⁿ)(H₂O)_m].NO₃ (on n = 1, 2, 3 o 4) amb dues excepcions, un d'elles per el Hg₂(II)-H₂B⁴, que té per fórmula [Hg₂(HB⁴)₂(H₂O)_m], i l'altre per el Hg(II)-H₂B⁴, que té

per fórmula [Hg(B⁴)(H₂O)_m]. La conductivitat de la solució 0,001M dels complexos en DMSO revela la naturalesa ionitzable d'un grup nitrato per als complexos de mercuri(II), mentre que els complexos d'Hg(II)-B⁴ i mercuri (I), actuen com una solució no electrolítica. Els estudis termogravimètrics i també el balanç de contingut d'aigua revelen la naturalesa coordinada de les molècules d'aigua més que la naturalesa cristal·lina. La determinació de la susceptibilitat magnètica mostra el comportament ferromagnètic dels complexos formats. Els càlculs de mecànica molecular (MM2) i la modelització molecular es van dur a terme en l'esfera de coordinació dels complexos sintetitzats.

Paraules clau: complexos sòlids, espectre de masses, estabilitat tèrmica, càlcul MM2, modelització molecular.

SUMMARY

Hg₂(II) and Hg(II) complexes with 1,3-diphenyl-1-ethanolimine-propylidino-3-one (HB¹), 4-phenyl-2-ethanolimino-2-butilidino-4-one (HB²), 2-ethanolimino-2-pentylidino-4-one (HB³), and 2-(2-hydroxy-anilidino)-2-pentylidino-4-one (H₂B⁴) as ligands were prepared and characterized by elemental analysis, electrical conductivity measurements, magnetic susceptibility determination, water content detection, mass, ir, uv/vis spectroscopy, and thermogravimetry. The formed complexes can be formulated as [Hg₂(Bⁿ)₂(H₂O)_m] and [Hg(Bⁿ)(H₂O)_m].NO₃ (where n = 1, 2, 3 or 4) with two exception, one of them for Hg₂(II)-H₂B⁴, has [Hg₂(HB⁴)₂(H₂O)_m] formula and the other for Hg(II)-H₂B⁴, has [Hg(B⁴)(H₂O)_m] formula. The conductivity of 0.001M of the complexes in DMSO reveal of the ionizable nature of one nitrate group for mercury(II) complexes meanwhile Hg(II)-B⁴ and mercury(I) complexes act as non-electrolyte solution. The thermalgravimetric studies and also the water content accounting reveal the coordinated nature of the water molecules rather than the crystalline nature. The magnetic susceptibility determination shows the ferromagnetic behavior of the formed complexes. Molecular mechanical calculation (MM2) and molecular modeling were carried out on the coordination sphere of the synthesized complexes

Keywords: solid complexes, mass spectra, thermal stability, MM2 calculation, molecular modeling

*Corresponding author: orabiadel@hotmail.com

1. INTRODUCTION

Schiff bases derived from acetone derivatives have gained much attention because of their biological,^{1, 2} industrial,³⁻⁸ and analytical applications.⁹⁻¹³ Of further interest, mercury(II) ion was used as a probe in bioinorganic studies. For example, the native zinc ion in carboxypeptidase's has been replaced by mercury(II) and other metal ions.^{14, 15} Sulfur atom in position 4 of the uridine of the nucleic acid RNA has been shown to be a good metal binding site for Hg(II) and Pt(II) ions.¹⁶ Also, the toxicological effects of mercury on human bodies have received wide concern and extensive study in recent years and it can accumulate in human issues that may induce biological diseases.¹⁷⁻¹⁹ Therefore, determination of trace mercury in biological samples is very important. Moreover, mercury(II) ion was used by x-ray crystallographers and in electron microscopy to facilitate the elucidation of the structure of the macromolecules.¹⁶ A careful survey of the literature has shown that no systematic work has been done on Hg₂(II) and Hg(II) complexes with the title compounds. We thought it to be interesting to prepare some Hg₂(II) and Hg(II) nitrate complexes with these ligands. The structure of the formed complexes was studied by different physicochemical methods. The molecular mechanical calculations (MM2) and the molecular modeling were carried out to evaluate the total energy of the formed complexes and compared it with the experimental results.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Reagents

Hg₂(NO₃)₂ and Hg(NO₃)₂ were purchased from BDH and used without extra purification. All organic solvents were of analytical grade and purified by standard methods. The Schiff base ligands 1,3-diphenyl-1-ethanolimine-propylidene-3-one (HB¹), 4-phenyl-2-ethanolimino-2-butyridine-4-one (HB²), 2-ethanolimino-2-pentylidene-4-one (HB³), and 2-(2-hydroxy-anilidino)-2-pentylidene-4-one (H₂B⁴) were prepared as described previously²⁰

2.2. Syntheses

0.01M Hg₂(NO₃)₂ or Hg(NO₃)₂ (in ethanol-water mixture) and 0.02M of ethanolic Schiff base solution were mixed and refluxed for 4 h. Yellow, gray or black complexes were obtained after recrystallization from hot ethanol. The crystals were dried in *vacuo* for a few hours. The purities of the complexes were checked by measurement of their melting points and TLC (silica gel GF254 type 60, mesh size 50-250, eluted with ethanol-chloroform).

2.3. Equipments

Infrared spectra were recorded in the range of 4000-200 cm⁻¹ (KBr discs) on a Perkin-Elmer 883 spectrophotometer. Elemental analysis were carried out using a Heraeus CHN Rapid Analyzer. The water content of the complexes were carried out using Abimed Vaporizer VA-06 and Abimed Moisturemeter CA-06. Thermal analysis of the complexes under investigation were carried out on a STA 409 Netzsch Simultaneous thermoanalyzer. Uv/vis spectra were measured at room temperature on a Beckman model 5260 spectrophotometer (KBr discs). The conductance measurements of 0.001M solutions of the complexes in DMSO solvent were performed using a WTW model LF-42 conductivity bridge fitted with an LTA-100 conductivity cell. The MM2 calculations and the molecular modeling were carried out using chemoffice program. Mass spectra of the complexes were obtained with a mass spectrometer Varian MAT 711. Magnetic susceptibilities of the complexes were measured on a Bruker Magnet B-E 15 instrument.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The reactions of Hg₂(NO₃)₂ and Hg(NO₃)₂ with the ligands HB¹, HB², HB³ and H₂B⁴ in ethanol-water medium resulted in the formation of 1:1 (metal:ligand) complexes with the molecular formula [Hg₂(Bⁿ)₂(H₂O)_m] and [Hg(Bⁿ)(H₂O)_m].NO₃ (where n = 1, 2, 3 or 4) with two exception, one of them for Hg₂(II)-H₂B⁴, has [Hg₂(HB⁴)₂(H₂O)_m] formula and the other for Hg(II)-H₂B⁴, has [Hg(B⁴)(H₂O)_m] formula. The complexes were found to be yellow, gray, and black colored non-hygroscopic powders, stable at normal conditions. The el-

Table 1. Elemental analysis and physical properties of the synthesized complexes

Compounds	Molecular weight	Color	Melting point	Elemental analysis								Cond. X10 ⁶	μ _{eff}
				C%		H%		N%		M%			
				Calculate	Found	Calculate	Found	Calculate	Found	Calculate	Found		
HB ¹ ligand	267.33	Yellow	125	76.38	76.30	6.41	6.70	5.24	5.30	-----	-----	-----	-----
Hg ₂ (II)	1005.88	Yellow	240	40.60	40.84	4.01	3.72	2.79	2.50	39.88	39.61	12	0.732
Hg(II)	564.94	Yellow	185	36.14	36.58	3.57	3.18	4.96	5.02	35.51	35.88	58	0.459
HB ² ligand	205.26	Yellow	170	70.22	70.60	7.37	7.43	6.82	6.96	-----	-----	-----	-----
Hg ₂ (II)	917.76	Yellow	120	31.41	31.27	4.39	4.11	3.05	3.28	43.71	44.02	10	0.707
Hg(II)	502.87	Yellow	185	28.66	28.39	3.61	3.40	5.57	5.36	39.89	39.70	71	0.370
HB ³ ligand	143.19	Yellow	160	58.72	58.48	9.15	9.15	9.78	9.78	-----	-----	-----	-----
Hg ₂ (II)	721.56	Gray	> 300	23.30	23.52	3.91	3.98	3.88	3.50	55.60	55.72	15	1.105
Hg(II)	422.79	Yellow	> 300	19.89	19.69	3.34	3.68	6.63	6.93	47.44	47.06	75	0.340
H ₂ B ⁴ ligand	191.23	Yellow	184	69.09	69.13	6.85	6.81	7.32	7.65	-----	-----	-----	-----
Hg ₂ (II)	853.68	Yellow	160	30.95	31.06	3.78	3.95	3.28	3.61	46.99	46.85	8	0.152
Hg(II)	443.85	Black	> 300	29.77	30.05	3.86	3.59	3.16	3.40	45.19	45.34	11	0.182

cond. = conductivity (Ohm⁻¹.cm².mol⁻¹)

emental analysis (CHNM%) confirmed the postulated formula. Also the water molecules counting using the Abimed Vaporizer and Moisturemeter, predicting the quantity of the H₂O molecules in the synthesized complexes (Table 1).

3.1. Conductivity

The conductance of the complexes in DMSO (0.001M) (Table 1) indicates the varieties in the conductance behavior. Mercury(I) complexes act as non-electrolytes meanwhile Hg(II) act as 1:1 electrolytes with one exception for Hg(II)-H₂B⁴ complex which act as non-electrolyte. The 1:1 electrolytic solutions reveal the ionic nature of the corresponding complexes which may be act as A⁺B⁻ system, where A⁺ = coordination sphere, and B⁻ = ionization sphere = NO₃⁻ group.^{21, 22}

3.2. Magnetic Susceptibility (μ_s)

The most obvious feature of the magnetism of second and third row elements, when compared to the first row, is the much greater frequency with which diamagnetism occurs and the fact that paramagnetic moments are usually much lower. The value of μ_s for the mercury(I) complexes lower than the expected value (Hg₂(I)) is diamagnetic in the simple ionic salt), could be the effect of antiferromagnetic interaction causes a lowering in μ_s and where the interaction is direct, is the phenomenon of covalent bonding.²³ The Hg(II) complexes gave some ferromagnetic properties, where the μ_s is somewhat greater than the diamagnetic value ($\mu_s = 0$) (Table 1). The ferromagnetism and antiferromagnetism effect indicate in some extent, there are some intermolecular and/or intramolecular magnetic interaction.²³

3.3. Infrared Spectra

The significant ir data of the ligands as well as those of their mercury(I) and mercury(II) complexes are listed in Table 2. The band which centered nearly at 3400 cm⁻¹ which is present in all complexes as a weak or a medium broad band may be due to the coordinated water molecules.²⁴ The band which appeared at 3000-3350 cm⁻¹ for the free ligands could be assigned as ν O-H and ν N-H which reveals

the keto \longleftrightarrow enol structure. These bands exerted shifts to lower frequencies for HB¹ and HB² complexes meanwhile HB³ and H₂B⁴ complexes gave positive shifts (shift to higher frequencies). This behavior may be indicated that, the alcoholic oxygen in the ligands could be involved in the coordination process. The bands centered nearly at 1600 and 1550 cm⁻¹ were assigned to ν C=N and ν C=C; they displayed positive shift upon complexation. This result may be due to the summation of two effects, which could be summarized in the following equation:

Total shift in ν C=N = [shift due to the coordination with the metal ion] + [shift due to the breaking of the hydrogen bond in the ligand].

The shift of the ν C=N due to the coordination with the metal ion always negative, because C=N look like C=O group as it good π donor and bad σ acceptor. The shift of the ν C=N due to the breaking of the hydrogen bond (inter and/or intrahydrogen bond) usually positive. When the total shift has negative value, could be indicated that, the coordination of the C=N group by the metal ion lowering the wavenumber more than the hydrogen bonding and the vice versa is true.^{25, 20} The band centered at 1305 cm⁻¹ for the ligand H₂B⁴, could be due to the ν C-O of the phenol, which gave positive shift for the complexes of mercury(I) and mercury(II), which could be indicated the sharing of this site as coordinated one, and from the value of the shifting indicating that, the mercury(II) > mercury(I) with respect to the coordination process. The ν M-O band appeared at 529-583 cm⁻¹, meanwhile ν M-N band appeared at 450-485 cm⁻¹ which supports the chelation process through the N and O atoms. Nitrate group appeared at 1305, 1308 and 1350 cm⁻¹ for Hg(II)-B¹, Hg(II)-B² and Hg(II)-B³ complexes respectively, which could be indicated that, the presence of this group in the ionization sphere as free ion.²⁶ Unfortunately, the stretching of the Hg-Hg bond don't detected in the working wavenumber range.

Table 2. Significant ir frequencies and uv/vis spectra (cm⁻¹) for the synthesized complexes using KBr disc.

Compounds	ν (H ₂ O)	ν (OH, NH)	ν N=C	ν C-O phenol	ν (NO ₃)	ν M-O	ν M-N	Uv/vis
HB ¹ ligand	-----	3310 m, br	1590 s, 1550 s, 1530 m	-----	-----	-----	-----	42553 sh, 40000 s, 29412 s,br
[Hg ₂ (B ¹) ₂ ·4H ₂ O]	3460 m	3050 m	1661 s 1591 s	-----	-----	530 w	470 w	32258 m, 26316 m, 24096 sh
[Hg(B ¹)·2H ₂ O]NO ₃	3435 m	3056 m	1661 1591 1576	-----	1305 m	567 w	483 w	32051 sh, 20833 m, 24390 sh
HB ² ligand	-----	3350 s	1600 s 1590 s 1520 m	-----	-----	-----	-----	41667 sh, 40000 sh, 33333 s
[Hg ₂ (B ²) ₂ ·6H ₂ O]	3420 m	3232 m	1680 sh 1630 m 1580 m	-----	-----	553 w	480 w	32258 m, 26316 m
[Hg(B ²)·2H ₂ O]NO ₃	3438 m	3260 sh	1680 sh 1641 s 1571 sh	-----	1308 m	555 w	485 w	32258 m, 27778 m
HB ³ ligand	-----	3270 s	1600 s 1550 s	-----	-----	-----	-----	41667 m, 33333 s
[Hg ₂ (B ³) ₂ ·2H ₂ O]	3425 m	3280 sh	1686 m 1636 s	-----	-----	530 w	450 w	32258 m, 26316 sh
[Hg(B ³)·H ₂ O]NO ₃	3434 m	3275 sh	1688 s 1635 s	-----	1350 m	529 m	451 w	31746 m, 26178 sh
H ₂ B ⁴ ligand	-----	3000 m	1600 s 1540 s	1305 s	-----	-----	-----	37037 s, 31746 w
[Hg ₂ (HB ⁴) ₂ ·4H ₂ O]	3300 w	3072 m	1606 s 1551 s	1319 s	-----	532 w	463 w	31746 w, 25641 m, 22472 w, 18349 w
[Hg(B ⁴)·3H ₂ O]	3440 m	-----	1600 sh 1572 m	1383 s	-----	583 w	450 w	31746 w, 25641 m, 22472 w, 18519 m

br = broad s = strong m = medium sh = shoulder w = weak

3.4. Electronic Spectra

All complexes gave new band with red shifts for the ligands bands. The complexes derived from H_2B^4 ligands gave the largest number of bands while HB^3 has the smallest number. Although HB^2 has one phenyl group in the side chain and HB^1 has two phenyl group, they gave the lower number of bands when comparing with the H_2B^4 . This result could be indicated that, the presence of phenyl group closely present near the interact site with the metal ion through the oxygen atom was favorable for the $\pi \rightarrow \pi^*$, $d\pi-\pi\pi$ transition and also the CT type. The presence of new bands in the synthesized complexes in the range of the visible spectra could be facilitate the use of the ligands under consideration as analytical reagent for detection the mercury(I) and mercury(II) ions in different samples²⁴ (Table 2, Figure 1).

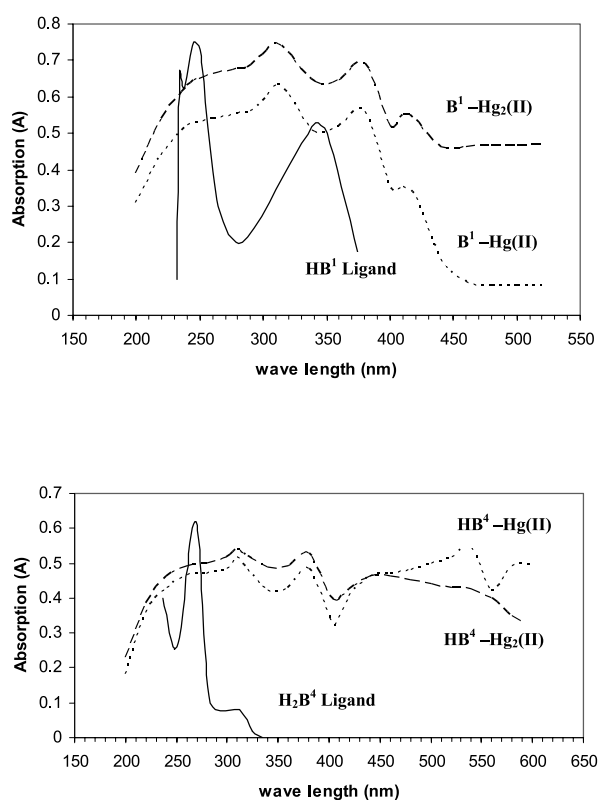
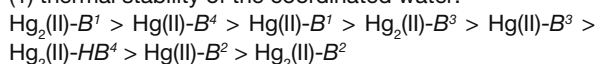


Figure 1: Uv/vis spectra of the HB^1 and H_2B^4 ligands and there complexes (as example).

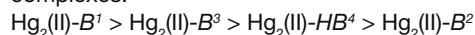
3.5. Thermal Analysis

The thermogravimetric studies of the synthesized complexes gave more insight on their molecular structure. The initial and final temperature peak indicate in some extent the high thermal stability of the decomposed components of the complexes. The liberation of water molecules from the complexes reveal the coordinating nature of these molecules. From the thermograms, the weight loss supports the formula listed in Table 2. The obtained results suggest the following thermal stability order of the different species (Table 3):

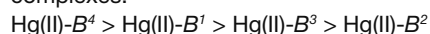
(1) thermal stability of the coordinated water:



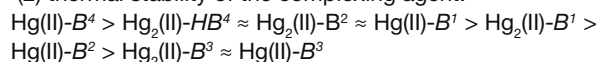
(a) thermal stability of the coordinated water for mercury(I) complexes:



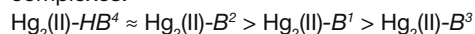
(b) thermal stability of the coordinated water for mercury(II) complexes:



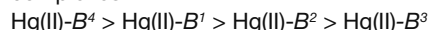
(2) thermal stability of the complexing agent:



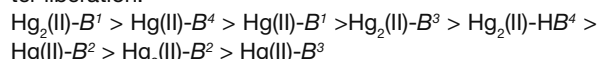
(a) thermal stability of the complexing agent for mercury(I) complexes:



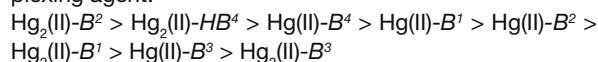
(b) thermal stability of the complexing agent for mercury(II) complexes:



(3) the reaction interval (T_F-T_I) order for the coordinated water liberation:



(4) the reaction interval order for the liberation of the complexing agent:



From the thermograms and the data listed in Table 3, could be concluded the following concepts: (1) the most stable coordinated water belong to the $Hg_2(II)-B^1$ complex, and the least one present in the complex $Hg_2(II)-B^2$. (2) the most stable ligand-metal bonds belong to the complex $Hg(II)-B^4$, and the least one is $Hg(II)-B^3$. (3) the fastest thermal reaction (small reaction interval) for the liberation of the coordinated water belong to the decomposition of the $Hg_2(II)-B^1$ and the lowest one came from $Hg(II)-B^3$. (4) the smallest reaction interval for the decomposition of the complexing agent belong to $Hg_2(II)-B^2$ and the largest one belong to $Hg_2(II)-B^3$ complex. (5) the order of the thermal stability of the coordinated water go well with its thermal reaction interval with one exception for $Hg(II)-B^3$. The high stability of the complexing agent of the complexes derived from H_2B^4 might be due to the unsaturated orbitals of this ligand which nearly occurring beside the metal ion orbitals, which could be overlapped with the orbitals of the mercury(I) and mercury(II) through the $d\pi-\pi\pi$ interaction. This result go well with the data obtained from uv/vis spectroscopy. The final residue, which inspected at nearly 650 °C, nearly equal zero, which may be concluded that, the complete evaporation of the mercury(I) and mercury(II) after some thermal redox reaction which turn these ions to the metallic nature, which easily evaporate under these conditions.

3.6. Mass Spectra

The mass spectra of the synthesized complexes gave the molecular ion peak without the coordinated water, which could be due to the high temperature of the measuring conditions. The molecular ion peak for mercury(I) complexes derived from HB^1 , HB^2 , HB^3 and H_2B^4 are 467, 405, 343, and 391 respectively, which could be formed after the breaking of Hg-Hg bond, meanwhile mercury(II) complexes are 529, 467, 405, and 390 respectively. All mercury(I) complexes gave $m/z = 202$ reveal the presence of the mercury(I) while mercury(II) appeared at 101. Scheme 1 and figure 2 shows the fragmentation of the mercury(I)- B^1 complex (as an example). The complex undergo thermal loss of the coordinated water to form the fragment ($C_{14}H_{16}NO_2Hg$) which has $m/z = 467$ ($I = 10$), followed by sequence of fragmentations to give different m/z values, like 466(5), 465(6), 423(10), 422(12), 421(10), 349(15),

Table 3. The thermal analysis for the synthesized complexes.

Compound	T (°C)			Weight loss (%)		Assignment
	T _I	T _F	RI	Found	Calculated	
[Hg ₂ (B ¹) ₂ .4H ₂ O]	120	206	86	7.50	7.16	Liberation of 4 H ₂ O
	206	600	394	93.00	92.83	Decomposition of B ¹ + evaporate Hg
[Hg (B ¹).2H ₂ O]NO ₃	140	200	60	6.40	6.38	Liberation of 2 H ₂ O
	200	620	420	94.01	93.63	B ¹ + evaporate Hg + liberation of NO ₃
[Hg ₂ (B ²) ₂ .6H ₂ O]	120	161	41	12.00	11.78	Liberation of 6 H ₂ O
	161	620	459	88.50	88.22	Decomposition of B ² + evaporate Hg
[Hg(B ²).2H ₂ O]NO ₃	120	162	42	7.42	7.16	Liberation of 2 H ₂ O
	162	580	418	93.00	92.84	B ² + evaporate Hg + liberation of NO ₃
[Hg ₂ (B ³) ₂ . 2H ₂ O]	130	185	55	5.00	4.99	Liberation of 2 H ₂ O
	185	560	375	94.80	95.01	Decomposition of B ³ + evaporate Hg
[Hg(B ³). H ₂ O]NO ₃	150	180	30	4.02	4.26	Liberation of H ₂ O
	180	560	380	95.88	95.74	B ³ + evaporate Hg + liberation of NO ₃
[Hg ₂ (HB ⁴) ₂ .4H ₂ O]	130	175	45	8.73	8.44	Liberation of 4 H ₂ O
	175	620	445	91.30	91.55	Decomposition of B ⁴ + evaporate Hg
[Hg(B ⁴).3H ₂ O]	140	205	65	12.00	12.18	Liberation of 3 H ₂ O
	205	640	435	83.50	87.82	Decomposition of B ⁴ + evaporate Hg

T_I = Initial temperature peak
T_F = Final temperature peak
RI = Reaction interval

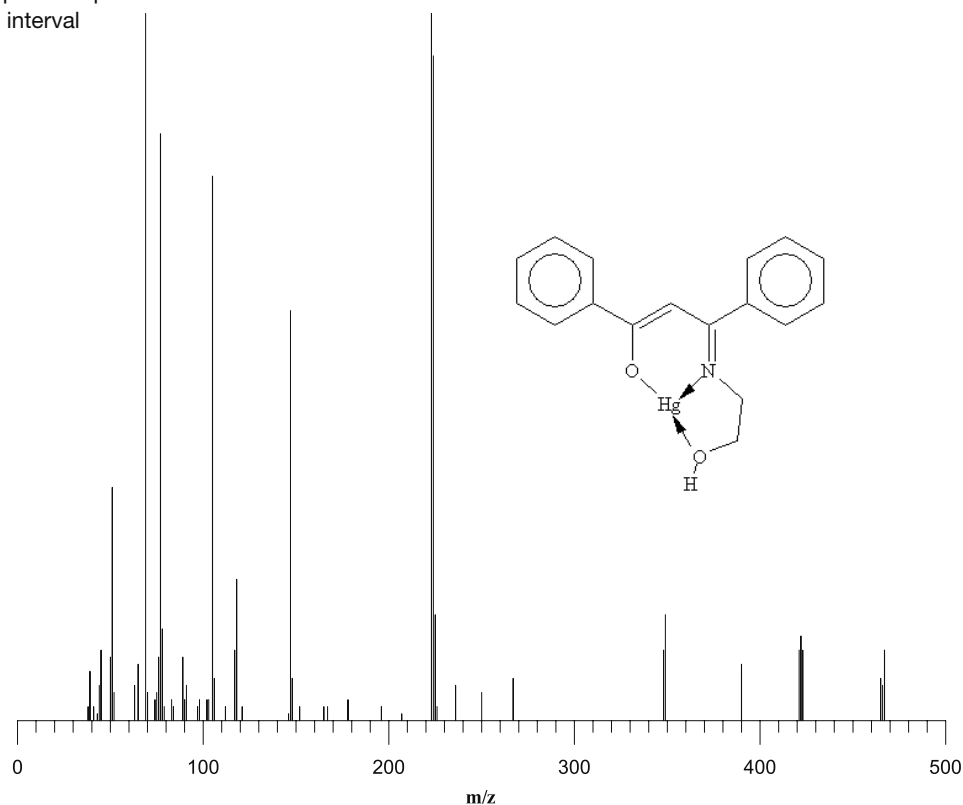
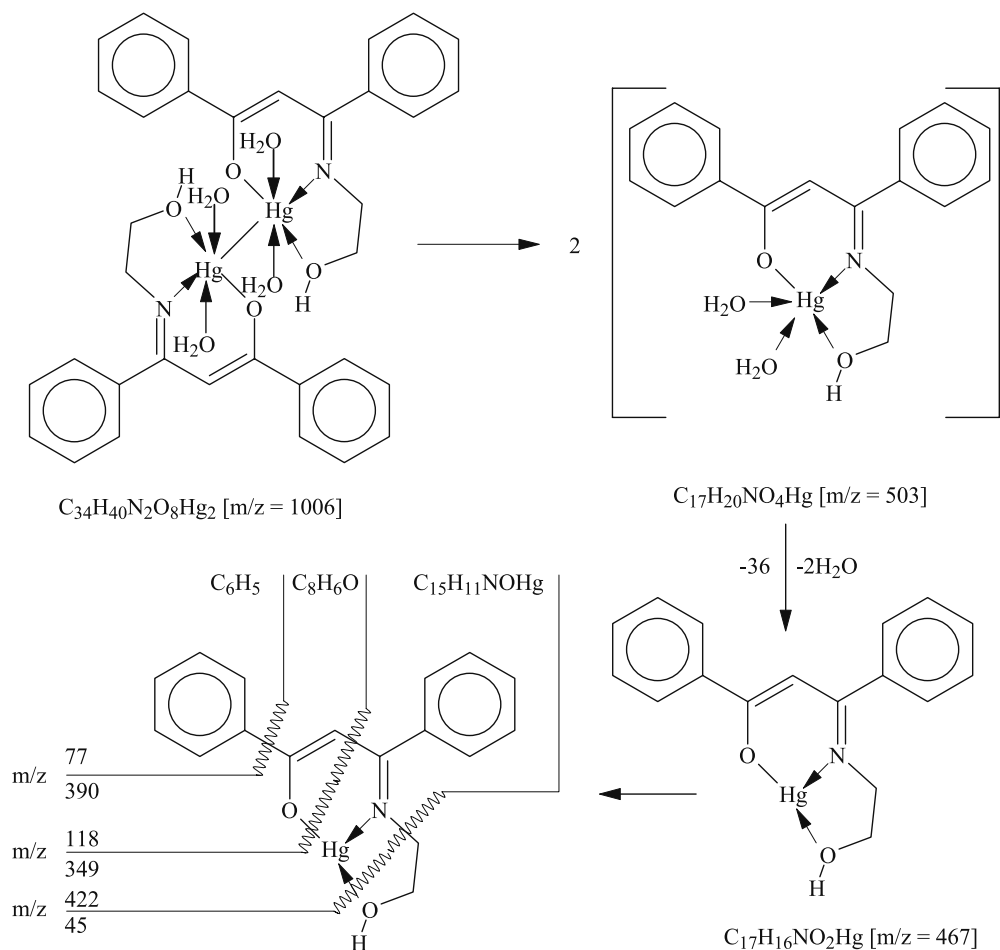


Figure 2: The Mass spectra of the Hg₂(II)-B¹ complex.

sequence of fragmentations to give different m/z values, like 466(5), 465(6), 423(10), 422(12), 421(10), 349(15), 348(10), 340(8), 118(20), 117(10), 77(75), 45(10) Figure 2. The data obtained from the mass spectra go well with the other tools used in this work.

Finally, from the elemental analysis, conductance, magnetic susceptibility, ir, uv/vis, thermal analysis, mass spectra, the structure of the formed complexes could be postulated as shown in the Schemes 2 and 3.



Scheme 1: The main fragments of the $[Hg_2(B^1)_2 \cdot 4H_2O]$ complex.

3.7. Molecular Mechanical Calculation (MM2) and Molecular Modeling

Molecular mechanics (using chem.-office program) describes the energy of a molecule in terms of a set of classically derived potential energy functions. The potential energy functions and the parameters used for their evaluation are known as a "force-field". Molecular mechanics typically treats atoms as spheres, and bonds as springs. The mathematics of spring deformation (Hooke's Law) is used to describe the ability of bonds to stretch, bend, and twist. Non-bonded atoms (greater than two bonds apart) interact through van der Waals attraction, steric repulsion, and electrostatic attraction/repulsion. These properties are easiest to describe mathematically when atoms are considered as spheres of characteristic radii. The total potential energy of a molecule can be described by the following summation of interactions.²⁷⁻²⁹ Total Energy = Stretching

Energy + Bending Energy + Torsion Energy + Non-Bonded Interaction Energy.

Table 4, shows the results which obtained from the MM2 calculations which carried out on the different spatial arrangement of the synthesized complexes to obtain the most stable structure which give the least total energy. The values of the total energy were found to be at 140.69-551.29 kcal/mol range for complexes derived from $Hg_2(II)$

ions, meanwhile $Hg(II)$ complexes has 138.10-158.60 kcal/mol range. The torsion parameter could be assigned as the predominate parameter with one exception for complex derived from HB^3 ligand and $Hg_2(II)$ ion, where the 1.4VDW parameter was the predominant. The total steric energy order for the coordination sphere for the synthesized complexes could be arranged as the following:

- (a) $Hg_2(II)$ complexes > $Hg(II)$ complexes
- (b) $Hg_2(II)-B^2 > Hg_2(II)-HB^4 > Hg_2(II)-B^1 > Hg(II)-B^1 > Hg(II)-B^4 \geq Hg(II)-B^3 > Hg_2(II)-B^3 \geq Hg(II)-B^2$

From the table 4, $[Hg_2(B^2)_2 \cdot 6H_2O]$ has the highest steric energy (551.29 kcal/mol), meanwhile, $[Hg(B^2) \cdot 2H_2O]$ gave the lowest energy (138.10 kcal/mol).

The obtained order go well with some extent with the inverse order of the thermal stability of the decomposition of the complexing agent and the coordinated water, i.e., when the total decomposition temperature is high reveal

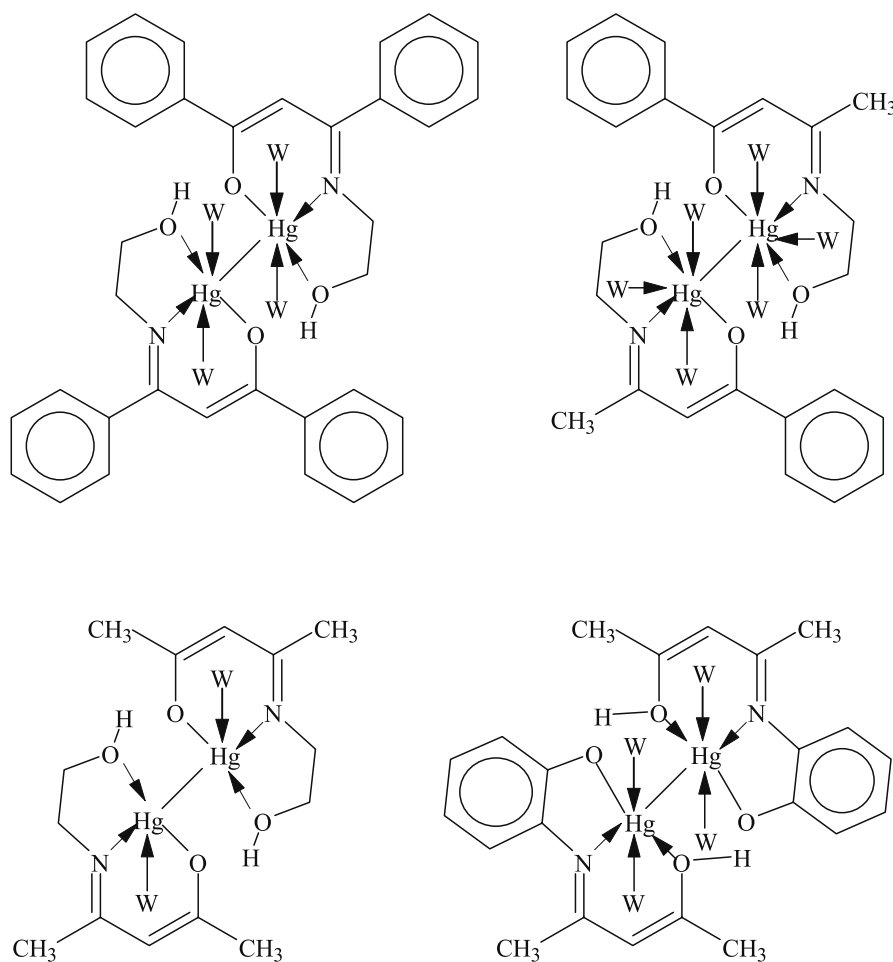
the stability of the complex, which consequently gave minimum total steric energy in the MM2 calculations.

(c) the contribution of the parameter in the total steric energy has the following order:

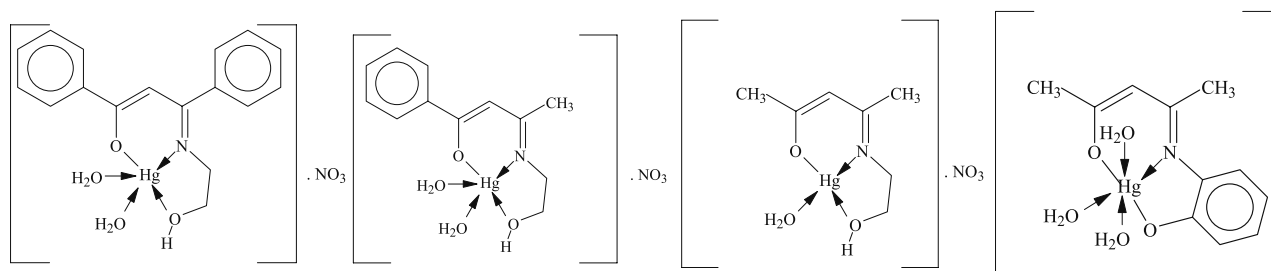
Torsion > 1.4VDW > bend > stretch > non 1.4VDW > dipole/dipole > stretch-bend. This order indicates the high energy for the through-space interaction of atoms separated by two atoms (more than two bonds).²⁷⁻³¹ From the MM2 and molecular modeling work, could be formulated the coordination sphere of the complexes under investigation as shown in the Scheme 4, which goes well with the postulated structures which obtained previously from the experimental works (Scheme 2 and 3).

4. CONCLUSION

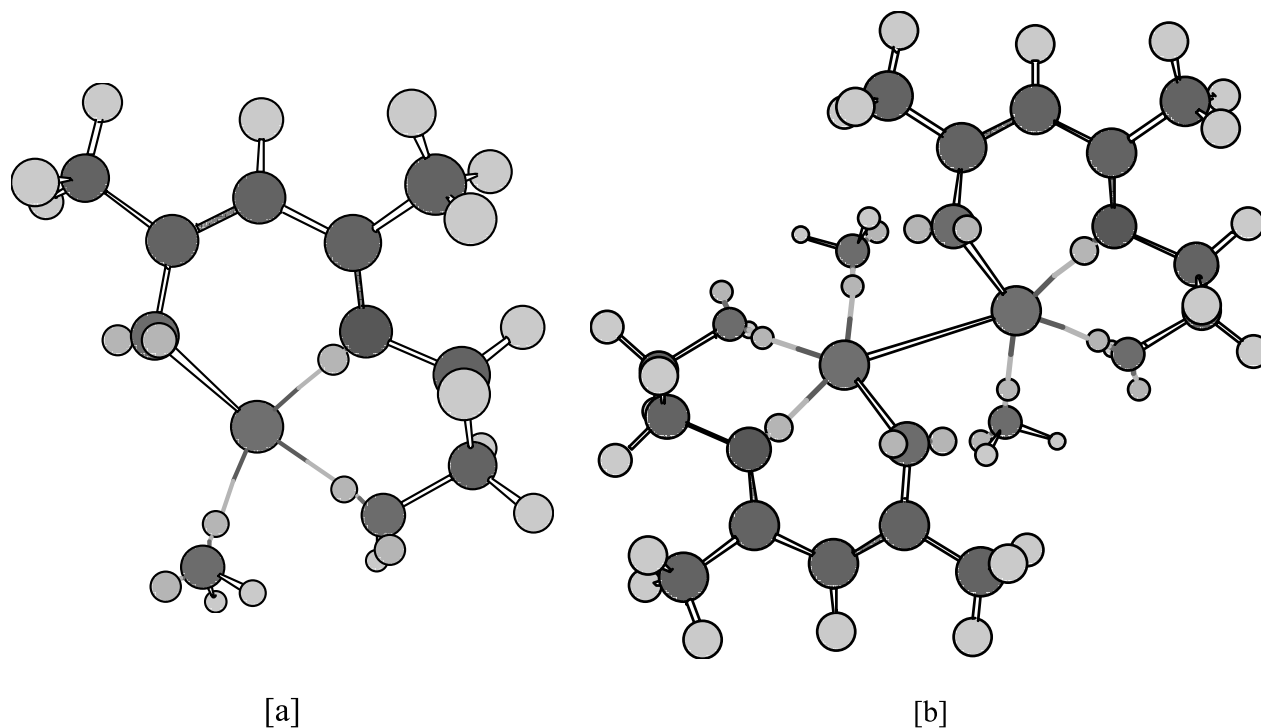
The ability of the preparation of the solid complexes of the Hg(II) ions with the Schiff bases under consideration could give some promotion in the detection and/or extraction of this metal ion, which plays a very harmful role in the environment as a toxic element. The ligands, which are able to interact with Hg(II) ion, could be designed as efficient ligands and could be used as a part in the manufacturing of some sensors which could be able to detect Hg(II) ions in soil, water and air. The molecular modeling and quantum mechanics calculations introduce some numerical parameters which give some ability to select the best ligand accompanied with the best conformation to obtain the most stable complex.



Scheme 2: The postulated structures of the synthesized Hg₂(II)-ligand complexes (W = water molecule).



Scheme 3: The postulated structures of the synthesized Hg(II)-ligand complexes.



Scheme 4: The molecular modeling of the synthesized complexes [a]: $[\text{Hg}(\text{B}^3)\cdot\text{H}_2\text{O}]^+$, [b]: $[\text{Hg}_2(\text{B}^3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ as example.

Table 4. The types of the energy which effect on the synthesized complexes inside the coordination sphere.

Complexes	Types of energy*							Total
	Stretch	Bend	Stretch-bend	Torsion	Non-1.4VDW	1.4VDW	Dipole/dipole	
$[\text{Hg}_2(\text{B}^1)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	36.29	47.69	-1.27	157.94	-20.95	74.69	23.05	317.44
$[\text{Hg}(\text{B}^1)\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$	21.27	24.43	-0.10	82.08	-5.51	31.02	5.40	158.60
$[\text{Hg}_2(\text{B}^2)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	78.70	65.34	0.91	306.57	-4.20	90.21	13.75	551.29
$[\text{Hg}(\text{B}^2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$	8.28	17.34	0.19	74.39	-4.02	32.37	9.56	138.10
$[\text{Hg}_2(\text{B}^3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	14.67	28.68	-0.30	48.57	-8.86	54.82	3.11	140.69
$[\text{Hg}(\text{B}^3)\cdot \text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$	4.48	65.84	0.09	51.49	-1.69	25.62	2.72	148.55
$[\text{Hg}_2(\text{HB}^4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	84.64	56.38	0.34	171.92	-5.40	67.15	9.01	384.04
$[\text{Hg}(\text{B}^4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	10.14	17.78	-0.08	97.97	-5.36	31.91	-3.31	149.05

* The units are kcal/mole for all terms. The values of the energy terms shown here are approximate and can vary slightly based on the type of processor used to calculate them

5. BIBLIOGRAPHY

1. Kaim, W. and Schwederski, B., 1996, Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements In The Chemistry Of Life, Wiley: New York.
2. Das, A.K., 1990, A Text Book On Medicinal Aspects Of Bio-Inorganic Chemistry, CBS, India.
3. Munoz, J.A., Ballester, A., Gonzalez, F. and Blazquez, M.L., 1995, Hydrometallurgy 38, 59.
4. Yanase, N. and Sekine, K., 1995, Materials Research Society Symposium Proceedings. Pittsburgh, 353, p 2.
5. Bruno, J., Casas, I., Cera, E., Ewing, R.C., Finch, R.J. and Werme, L.O., 1995, Materials Research Society Symposium Proceedings. Pittsburgh, 353, p 1.
6. Steffey, B.D., Miedaner, A., Maciejewski-Farmer, M.L., Bernatis, P.R., Herring, A.M., Allured, V.S., Carperos, V. and DuBois, D.L., 1994, Organometallics 13, 4844.
7. Syamal, A., Singh, M.M., 1994, Reactive Polymers 24, 27.
8. Hines, K. and Theriot, L.J., 1991, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 21(1), 89.
9. Sievers, R.E., Eisentraut, K.J., Griest, D.J., Richardson, M.F., Wolf, W.R., Ross, W.D., Frew, N.M. and Isenhour, T.L., 1971, Second Lunar Science, 2, 1451.
10. Ross, W.D., Scribner, W.G. and Sievers, R.E., 1970, 8th Int. Symp. On Gas Chromatography, p 369.
11. Mushak, P., Glenn, M.T. and Savory, J., 1973, Fluorine Chem. Rev., 6, 116.
12. Rodriguez-Vazquez, J.A., 1974, Anal. Chim. Acta., 73, 1.
13. Sali, S.K., Kulkarni, N.K., Sampath, S. and Jayadevan, N.C., 1994, Journal of Nuclear Materials, 217, 294.
14. Qaseer, H.A., Al-Rawashdeh, N. and El-Qisairi, A.K., 2003, Acta. Chim. Solv., 50, 687.
15. Hughes, M.N., 1990, The Inorganic Chemistry of Biological Processes, Wiley: New York, 2nd edn., pp 107-108.
16. Lippard, S.J. and Berg, J.M., 1994, Principle of Bioinorganic Chemistry, University Science Books, pp 1-3 and pp 69
17. Chen, Y., Dong, X., Da, Y., Hu, Q. and Yu, H., 2008, Asian Journal Of Chemistry, 20(6), 4639.
18. Collasiol, A., Pozebon, D. and Maia, S.M., 2004, Anal. Chem. Acta., 518, 157.
19. Welz, B., 1985, Atomic Absorption Spectrometry, Weinheim, Wiley-VCH, edn. 2, pp.75-79
20. Ibrahim, E.S., Sallam, S.A., Orabi, A.S., El-Shetary, B.A. and Lentz, A., 1998, Monatshefte Fur Chemie, 129, 159.
21. Huheey, J.E., 1975, Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity. Harper and Row: United Kingdom.
22. Geary, W.J., 1971, Coord. Chem. Rev., 7, 81.
23. Earnshaw, A., 1968, Introduction to Magnetochemistry, London, Academic Press INC, pp.70-83.
24. Orabi, A.S., 1998, Monatshefte Fur Chemie, 129, 1139.
25. Lal Ram, A., Singh, M.N. and Das, S., 1986, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 16(4), 513.
26. Curtis, N.F. and Curtis, Y.M., 1965, Inorg. Chem., 4, 804.
27. Gavezotti, A. and Filippini, G., 1994, J. Phys. Chem., 98, 4831.
28. Allinger, N.L., 1977, J. Am. Chem. Soc., 99, 8127.
29. Allinger, N.L., Yuh, Y.H. and Lii, J-H., 1989, J. Am. Chem. Soc., 111, 8551.
30. Gresh, N., Cisneros, G.A., Darden, T.A. and Piquemal, J-P., 2007, J. Chem. Theory comput., 3, 1960.
31. Schlick, T., 2000, Molecular Modeling And Simulation: An Interdisciplinary Guide Interdisciplinary Applied Mathematics: Mathematical Biology, Springer-Verlag, New York, NY.

Gold recovery from sulphide minerals: a bioprocessing approach

Hussin A.M.Ahmed¹ and Ayman A. El-Midany²

¹Mining Engineering Dept, Faculty of Engineering, King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

²Mining, Petroleum, and Metallurgical Engineering Dept, Faculty of Engineering, Cairo University, Egypt

Recuperación de oro de sulfuros minerales: una técnica basada en bioprocesos

Recuperació d'or de sulfurs minerals: una tècnica basada en bioprocessos

Recibido: 16 de febrero de 2012; revisado: 21 de mayo de 2012; aceptado: 23 de mayo de 2012

RESUMEN

A veces la recuperación de oro de sus menas representa un reto. Esto se debe a una fina disseminación y a la incrustación del oro dentro de los sulfuros asociados. Se han ensayado numerosos métodos para solucionar este problema, incluyendo la calcinación y la oxidación además de procesos biológicos. Entre éstos últimos métodos, el uso de bacterias aumenta la biooxidación de los sulfuros y, en consecuencia, facilita su lixiviación. Por tanto, el objetivo de este artículo es investigar la bio-recuperación de oro de la mena de oro de Alhura, zona situada en el Reino de Arabia Saudí. Los parámetros investigados incluyen el tamaño de la mena cargada, en mm; la cantidad de bacterias, en ml; el tiempo de retención, en días; la velocidad de rotación en rpm; el ratio de adición del nutriente bacteriano K_2SO_4 en kg/t; y el ratio de adición del nutriente bacteriano $(NH_4)_3PO_4$, en kg/t. El examen estadístico de estos parámetros indicó que los más significativos son: el tamaño de la mena de oro, la dosis de bacterias y el nutriente K_2SO_4 además del tiempo de retención. Consecuentemente, en condiciones óptimas, (10 ml de volumen de bacterias, tiempo de retención de 6 días, y 6.5 Kg/t de K_2SO_4 como alimento de las bacterias), se obtuvo un concentrado de oro conteniendo hasta 107 g/t de oro, a partir de una mena de 1,14 g/t de oro.

Palabras clave: menas de oro, sulfuros, bioprocesos, lixiviación.

SUMMARY

Sometimes gold recovery from its ores represents a challenge. This is due to fine dissemination and interlocking of the gold within the associated sulfide minerals. Many approaches were tried to solve this problem, they included roasting, oxidation in addition to bioprocessing. In the last approach, application of bacteria enhances sulfides bio-oxidation and consequently facilitates their leaching. Therefore, this paper aims at investigating gold biorecovery from Alhura area gold ore, located at Kingdom of Saudi Arabia. Investigated parameters included Feed Size, mm; Dose of bacteria, ml; Retention time, day; Steering

speed, rpm; Bacteria nutrient addition rate, K_2SO_4 , kg/t; Bacteria nutrient addition rate, $(NH_4)_3PO_4$, kg/t. Statistical screening of these parameters showed that the most significant ones are: ore feed size, dose of bacteria and K_2SO_4 nutrition in addition to retention time. However at optimum conditions, (10 ml bacterial dose, 6 days retention time, and 6.5 Kg/t K_2SO_4 as bacteria nutrient) a gold concentrate containing up to 107 g/t gold from an ore containing 1.14 g/t gold was obtained.

Key words: gold ores, sulfides, bioprocessing, leaching

RESUM

De vegades la recuperació d'or de les seves menes representa un repte. Això es deu a una fina disseminació i a la incrustació de l'or de l'or en dels sulfurs associats. S'han assajat nombrosos mètodes per solucionar aquest problema, incloent la calcinació i l'oxidació a més de processos biològics. Entre aquests últims mètodes, l'ús de bacteris augmenta la biooxidació dels sulfurs i, en conseqüència, facilita la seva lixiviació. Per tant, l'objectiu d'aquest article és investigar la biorecuperació d'or de la mena d'or d'Alhura, zona situada en el Regne d'Àrabia Saudita. Els paràmetres investigats inclouen la mida de la mena carregada, en mm; el volum de bacteris, en ml; el temps de retenció, en dies; la velocitat de rotació en rpm; el ràtio d'addició del nutriente bacterià, K_2SO_4 , en kg/t; i el ràtio d'addició del nutriente bacterià $(NH_4)_3PO_4$, en kg/t. L'examen estadístic d'aquests paràmetres va indicar que els més significatius són: la mida de la mena d'or carregada, el volum de bacteris i el nutriente K_2SO_4 a més del temps de retenció. Conseqüentment, en condicions òptimes, (10 ml de bacteris, temps de retenció de 6 dies, i 6.5 Kg/t de K_2SO_4 com a aliment dels bacteris), es va obtenir un concentrat d'or continent fins a 107 g/t d'or, a partir d'una mena d'1,14 g/t d'or.

Paraules clau: menes d'or, sulfurs, bioprocessos, lixiviació.

*Corresponding author: hussien135@gmail.com

1. INTRODUCTION

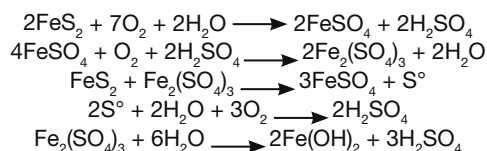
Recently, the processing of low grade disseminated gold ores is in an increasing order. Therefore, this has been immensely investigated (Marais, 1990; Anon, 1993; Malhotra and Armstrong, 1993; Olson., 1994; Lorenzen, 1995; Torres and Costa, 1995; Johansson et al., 1999). The applied techniques were also documented in different review articles (Nieves and Francisco, 1995; Nilanjana, 2010). However, it was shown that the difficulty to recover gold from its ore may be attributed to one of these two major reasons:

1. Gold fine dissemination in bearing minerals such as sulfides, quartz or silicates,
2. The active carbonaceous matter content of the gold ore, which adsorb the leached gold in a cyano-complex structure and thus preventing its recovery

To overcome these reasons the diagnostic leaching technique, as a tool for gold extraction and characterization, was developed in South Africa in 1986 (Tumilty and Schmidt, 1986), and is now widely used to provide a good indication of gold deportation in its various occurrence phases (Henley, 1989). To improve the ability of the technique to deal with refractory gold ores different modifications were tried (Whitlock, 1997; Amankwah et al., 2005). These include:

- Oxidative roasting as a pre-oxidation step before cyanidation to remove harmful active carbonaceous constituents by oxidation or volatilization.
- Biooxidation pretreatment especially for sulfidic gold ores to enhance leaching and to decompose the sulfide matrix, thus exposing the encapsulated precious metals to leaching solution.

Bio-leaching or bacterial leaching is fundamentally a process which is the result of a variety of bacteria oxidizing sulfide host minerals to liberate metal values. In the case of pyrite, the following equations describe the typical reactions that occur in a bacterially-catalyzed oxidation system (Ubal dini et al., 2000).



Bioleaching can take place in the form of heap leaching or stirred tank leaching. Although, the bioleaching in stirred tanks at industrial scale is limited to sulfidic concentrates, for recovery of gold and base metals, it has two main advantages: 1) the economic potential for its application into industrial scale, 2) microbial growth selectivity in the bioreactors (Dominique, 2007; Ciftci and Akcil, 2010).

Many Saudi gold ores are often found as very finely disseminated particles in the sulfide matrix which hampers their extraction by cyanidation. To improve the direct leaching of such difficult-to-be leached sulfides, high doses of cyanide are used with no trials made to test more advanced leaching techniques as bioleaching. Therefore, in this paper, the bioleaching in agitated tank of Al Masane gold deposits was investigated. The significant parameters affecting the process were optimized. The stepwise optimization was used starting with Plackett-Burman screening design to address the most significant factors and followed by surface response design, Box-Behnken design to determine the optimum levels of significant parameters.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. The ore samples

An ore sample, for this study, was selectively chosen from Al Masane Alkobra gold deposits which are located in southwestern Saudi Arabia. The deposit area is located approximately 640 km southeast of Jeddah at latitude 18°08'N and longitude 43°51'E. The samples were selected and picked so as to be of major sulfide contents.

2.2. Stirred tank bio-leaching process

Stirred tank bio-leaching process applied in this work was carried out in a typical procedure described elsewhere (Attia and El-Zeky, 1989). Where, the key components of the process involve concentration of a ground ore, usually by flotation, followed by oxidation of the gold-bearing sulfides to the required extent in a multi-stage process. Oxidized solids discharged from the last reactor are separated from the bio-leachate, washed and cyanide leached for gold extraction in a conventional carbon in pulp (CIP) or other cyanidation circuit. The bio-leachate, usually containing primarily soluble iron and arsenic in addition to acid, is treated by controlled lime neutralization to produce stable precipitates for disposal.

2.3. The Used Bacterium

Thiobacillus ferrooxidans was used in this work for oxidation of sulfide ores before cyanidation. The bacteria were locally prepared at the same procedure explained by Natal'ya and coworkers (Natal'ya et al., 2010). *Thiobacillus ferrooxidans* has a cell size in the range of 0.5 to 0.6 μm long (Lewis, 1990). Its energy sources are ferrous iron and reduced sulfur. It will oxidize virtually all known sulfide minerals, including pyrite, arsenopyrite, copper sulfides etc. It thrives in the pH range 1.0 to 6.0, the optimum pH for maximum growth rate being between 2.0 to 2.5. Similarly, it survives in the temperature range 2 °C to 40 °C, but its maximum efficiency was found within the range of 28–35 °C (Natal'ya et al., 2010). This bacterium is robust, thriving in H_2SO_4 environments at pH less than 2.5. None of these bacteria has been found to cause plant or animal diseases (Ciftci and Akcil, 2010).

2.4. Statistical Design Methodology

Screening and central composite statistical experimental designs are used to determine the effect of various factors on the gold extraction. The statistical software package Design-Expert 6.1, Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA was used for regression analysis of experimental data and to plot response surface. ANOVA was used to estimate the statistical parameters.

2.3.1. Screening Design (Plackett-Burman Design)

The Plackett-Burman design (PB), (Plackett and Burman, 1946) was used to screen out the most statistically significant process factors. PB design is based on the first order model:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i$$

Where Y is the response (gold g/t, gold recovery%, yield %), β_0 is the model intercept and β_i are the coefficients, and x_i are the levels of the independent variables. The variables examined, in the screening stage and the design matrix, were shown in Table 1.

2.3.2. Optimization using Box-Behnken design

A Box-Behnken design (Box and Behnken, 1960) was used to further investigate the three most significant factors determined from the screening design. The design-matrix of different runs, 15 experiments, is shown in Table

2. According to this design, the optimal conditions were estimated using a second order polynomial function by which a correlation between studied factors and response was generated. The general form of this equation is:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2$$

Where Y is the predicted response (the gold content (g/t), gold recovery % and yield %), X_1 , X_2 and X_3 are studied variables; β_i are equation constants and coefficients.

Software package, Design-Expert 6.0.5, Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA, was used for regression analysis of experimental data and to plot response surface. Analysis of variance (ANOVA) was used to estimate the statistical parameters. The extent of fitting the experimental results to the polynomial model equation was expressed by the determination coefficient, R^2 . F-test was used to estimate the significance of all terms in the polynomial equation within 95% confidence interval.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Chemical Analysis

The chemical analysis of selected samples from Al-Houra locality is given in Table 3. It shows that the ore contains a high amount of silver. In addition mineralogical investigation of the ore shows that it has a high chalcopyrite and arsenopyrite portions.

Table 1. Experimental Plackett-Burman (PB) design for 11 variables

Run No.	Variable Levels										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-
2	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+
6	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-
7	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
8	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+
9	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
10	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+
11	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+
12	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+
Variables	Low Level (-)					High Level (+)					
1) Ore feed size,	-0.025					-0.075					
2) Dose of bacteria, ml	1					10					
3) dummy ♣											
4) dummy											
5) Retention time, day	1					10					
6) Solid / Liquid ratio	1					10					
7) Steering speed, rpm	500					2500					
8) dummy											
9) Bacteria nutrient addition rate, K_2SO_4 , kg/t	1					12					
10) Bacteria nutrient addition rate, $(NH_4)_3PO_4$, kg/t	0.2					2					
11) dummy											

♣ dummy variables are used to calculate the variance of the experimental runs

3.2. Process Statistical Analysis

3.2.1. Optimization of the bioleaching process

3.2.1.1. Screening statistical design

PB design offers good and fast screening procedure and mathematically computes the significance of large number of factors in small number of experiments. In this study, the gold in concentrate and its recovery, Table 4, were used as responses in calculating the statistical effect of variables. The effect of variables is shown in Table 5.

Table 2. Box-Behnken (3 levels and 3 variables)

Run No.	Bacteria dose, ml	Retention time, day	Bacteria nutrient addition rate, K_2SO_4 , kg/t
1	-1	-1	0
2	-1	+1	0
3	+1	-1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	+1
7	+1	0	-1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	+1
11	0	+1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0
Levels			
Variables	-1	0	+1
Dose of bacteria, ml	1	5.5	10
Retention time, day	1	5.5	10
Bacteria nutrient addition rate, K_2SO_4 , kg/t	1	6.5	12

Table 3. Chemical Analysis of selected samples from Al-Houra Locality

Constituent (unit)	Zn (%)	Cu (%)	Au (g/t)	Ag (g/t)
Value	3.98	0.99	1.14	35.3

Table 4. PB results for gold assay and its recovery corresponding to the different carried tests

Test	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Gold, g/t	83	86	91	76	114	91	105	60	99	81	94	103
Gold Rec., %	45.4	48.6	52.8	34.9	79.9	49	55	24.9	61.2	38.9	48.2	66.2

Table 4 shows that run #5 gives the best gold g/t as well as gold recovery %. By analyzing the PB designs for both responses, i.e., gold and its recovery show that there is a coincidence between the trends of both designs in terms of the significant factors affecting the extraction process. Therefore, the gold recovery ANOVA table, Table 5, was chosen as an example of such statistical analysis. The sig-

nificance of the main affecting factors was estimated by analysis of variance using F-tests, Table 5. The model F-value of 362.20 implies that the model is significant. There is only a 0.28% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise. In deciding the significant parameters of the process, the values of "Prob > F" were considered where values less than 0.0500 indicate significance. In this case, B (Dose of bacteria, ml), C (Retention time, day), F (Bacteria nutrient addition rate, K_2SO_4 , kg/t), and G (Bacteria nutrient addition rate, $(NH_4)_3PO_4$, kg/t) are the most significant parameters. In addition, the standard deviations are 0.87, 0.84 and correlation coefficients (R-Squared) are 0.9997, 0.9994 for gold and its recovery, respectively. The obtained results is in good agreement with work done by Chapman (Chapman et al., 1993). Nevertheless, the both nutrients are significant, the bacteria nutrient addition rate, K_2SO_4 , kg/t was used in optimization of the extraction process due to its higher effect on the gold recovery, Table 5.

Table 5 Gold recovery, % Analysis of variance (ANOVA) [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	2321.70	9	257.97	362.2	0.0028	significant
A	11.42	1	11.42	16.04	0.0571	
B	319.73	1	319.73	448.91	0.0022	
C	547.76	1	547.76	769.08	0.0013	
E	6.29	1	6.29	8.83	0.0971	
F	77.71	1	77.71	109.11	0.0090	
G	34.79	1	34.79	48.84	0.0199	
H	212.65	1	212.65	298.57	0.0033	
K	978.70	1	978.70	1374.15	0.0007	
L	132.65	1	132.65	186.25	0.0053	
Residual	1.42	2	0.71			
Cor Total	2323.12	11				

Where studied parameters are coded as follows;

A: Feed Size, mm, B : Dose of bacteria, ml , C: Retention time, day, E: Steering speed, rpm, F : Bacteria nutrient addition rate, K_2SO_4 , kg/t , G : Bacteria nutrient addition rate, $(NH_4)_3PO_4$, kg/t and H, K, L : Dummy variables

3.2.1.2. Box-Behnken optimization

Box-Behnken Design (BBD) results of gold concentration are given in Table 6, and Figures 1, 2 and 3 in terms of gold g/t, gold recovery % and yield % in the concentrate fraction respectively within 95% confidence interval. Statistical testing of the model has been done by the Fisher's statistical test for ANOVA—the analysis of variance. The standard deviation and R-Squared for each response are: 1.56, 0.9183; 2.47, 0.9661 ; 1.76, 0.9794, respectively. The R-squared suggested that there is an excellent agreement between the experimental and predicted values obtained from the model.

Table 6 shows a maximum gold content (108 g/t) was observed when the dose of bacteria (ml), Retention time(day) and Bacteria nutrient addition rate, K_2SO_4 (kg/t) were at +1, 0 and +1 levels, respectively (run #8), however, the gold recovery % is not the maximum at this run. It is interesting to notice that the run #4 represents the best conditions in terms of all measured responses. Although the run # 8 is higher in the gold content by one unit than run #4, this difference is considered statistically insignificant.

Second order regression equations (1-3) show the dependence of various responses on the studied variables. It is interesting to notice that the determined responses not only depend on the main effect of the studied variables but also they depend on the interaction between the studied variables.

$$Y1 = 99.6 - 0.96*A + 1.21*B - 0.09*C + 0.124*A^2 - 0.075*B^2 - 0.024*C^2 - 0.025*A*B + 0.031*A*C + 0.051*B*C \quad (1)$$

$$Y2 = 38.34 - 2.05*A + 2.069*B + 5.88*C + 0.28*A^2 - 0.082*B^2 - 0.35*C^2 - 0.02*A*B - 0.023*A*C - 0.08*B*C \quad (2)$$

$$Y3 = + 43.56 - 1.7*A + 2.02*B + 5.98*C + 0.263*A^2 - 0.07*B^2 - 0.382*C^2 - 0.076*A*B - 0.058*B*C \quad (3)$$

Where is the Y_i is the predicted response (Gold, g/t; Gold recovery, %; Yield, %), A the coded value of Bacterial dose, ml; B the coded value of Retention time, day and C the coded value of Bacteria nutrient addition rate, K_2SO_4 , kg/t.

Table 6 Results of Box-Behnken design experimental runs

Run No.	A	B	C	Gold, g/t	Gold recovery, %	Yield, %
1	1	1	6.5	100	59.55	64.65
2	10	1	6.5	105	67.64	75.6
3	1	10	6.5	104	68.02	74.56
4	10	10	6.5	107	74.48	79.36
5	1	5.5	1	103.1	51.88	57.36
6	10	5.5	1	106	59.55	62.86
7	1	5.5	12	102	58.36	63.36
8	10	5.5	12	108	63.77	69.9
9	5.5	1	1	98	42.90	49.9
10	5.5	10	1	103	48.85	54.6
11	5.5	1	12	96	57.28	61.6
12	5.5	10	12	106	55.27	60.58
13	5.5	5.5	6.5	102	62.50	68.5
14	5.5	5.5	6.5	104	63.77	69.9
15	5.5	5.5	6.5	103	64	70.4

A: Bacteria dose, ml, B: Retention time, day, C: Bacteria nutrient addition rate, K_2SO_4 , kg/t

3.2.1.3. Interaction of studied variables

Figure 4 represents the interaction plots for the effects of dose of bacteria and retention time on the gold content, gold recovery and yield at low and high levels of bacteria nutrition rate, K_2SO_4 , i.e., 1 and 12 kg/t, respectively. It can be seen from Fig.4 that the studied responses are greatly and significantly affected by their interaction. It is also noticed that the effect of the factors interaction on the gold recovery and yield. However, the dose of bacteria is significantly affecting all the variables after the mid-point level. This agrees with what was noticed by Ubaldini and his coworkers (Ubaldini et al., 2000).

4. CONCLUSIONS

The bioleaching was tested as a pretreatment process to cyanidation process. The optimization of the process was conducted using Plackett-Burman screening design followed by surface response optimization using Box-

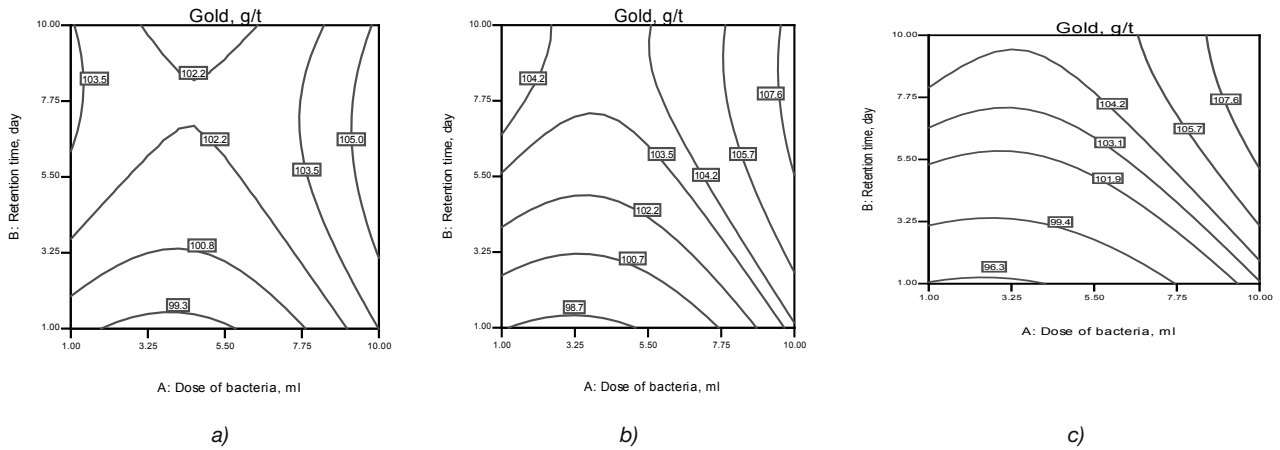


Figure 1 Gold content in terms of dose of bacteria and retention time as function of Bacterial nutrition rate, K_2SO_4 , kg/ t : a) 1 b) 6.5 c)12

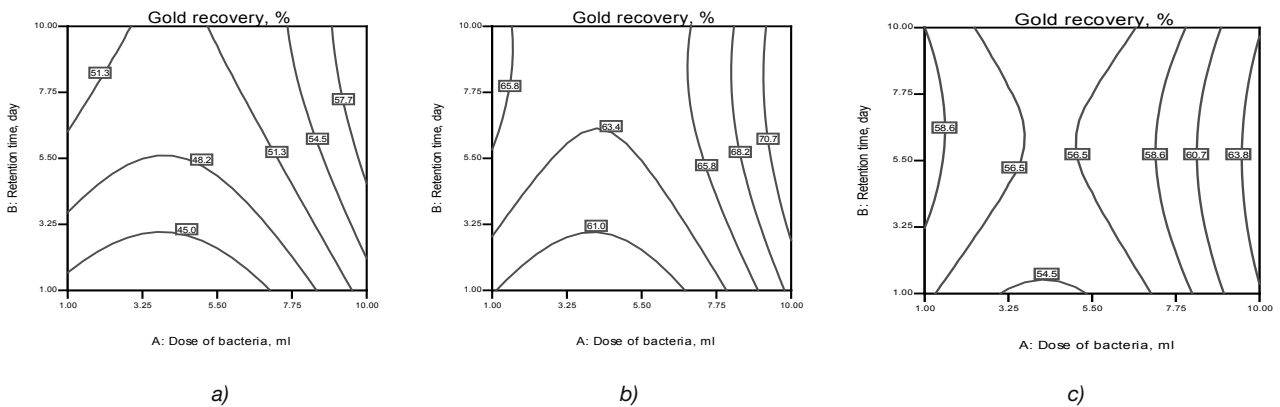


Figure 2 Gold recovery in terms of dose of bacteria and retention time as function of Bacterial nutrition rate, K_2SO_4 , kg/ t : a) 1 b) 6.5 c)12

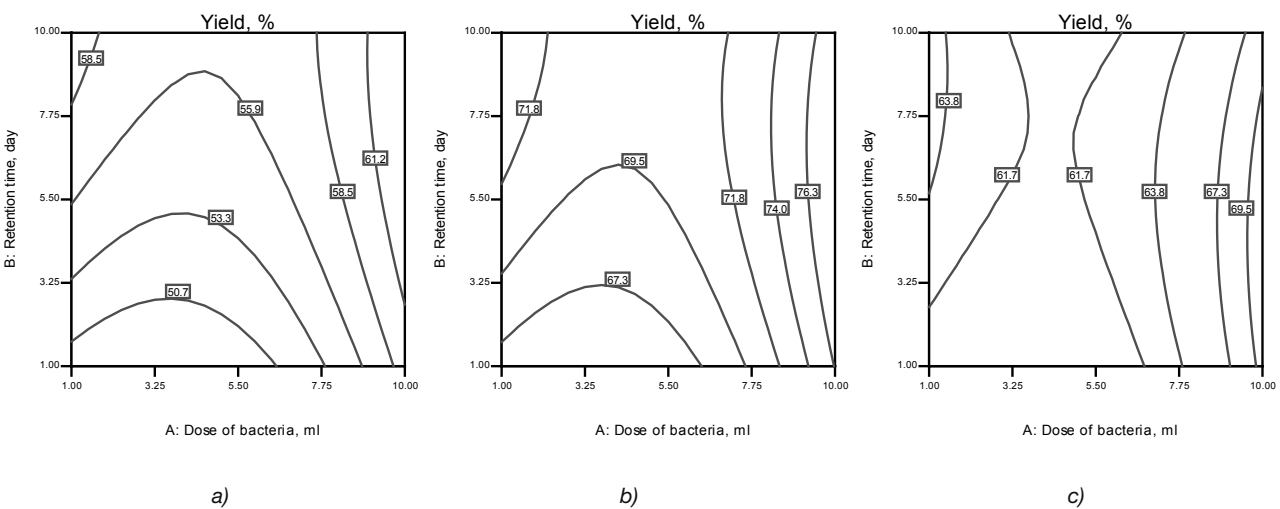


Figure 3 Yield % in terms of dose of bacteria and retention time as function of Bacterial nutrition rate, K_2SO_4 , kg/ t : a) 1 b) 6.5 c)12

Behnken design. The screening design was used to identify the significant factors among the various parameters included in the process. The important and significant factors are further optimized using Box-Behnken design. The experimental results clearly showed that the gold recovery is dependent mainly on dose of bacteria, retention time and nutrition K_2SO_4 .

Optimum conditions at which the best gold content as well as gold recovery are 10 ml bacterial dose, 6 days retention time, and 6.5 Kg/t K_2SO_4 nutrition, respectively. At these conditions the gold and its recovery were 107 % and 74% respectively. The quadratic model could be used to study the dependence of studied responses on different variables.

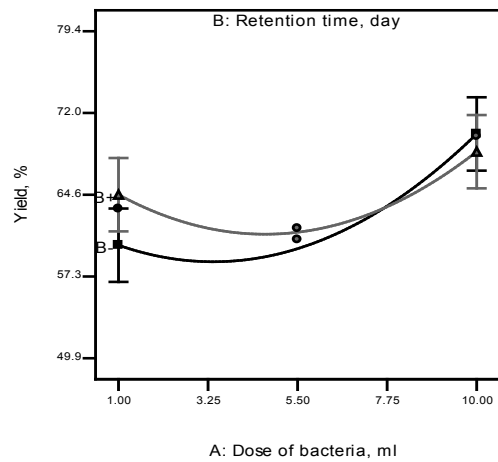
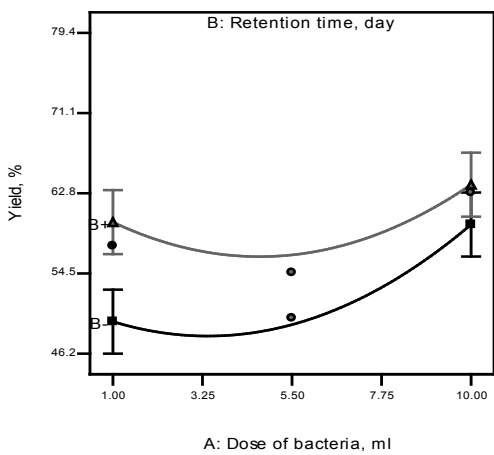
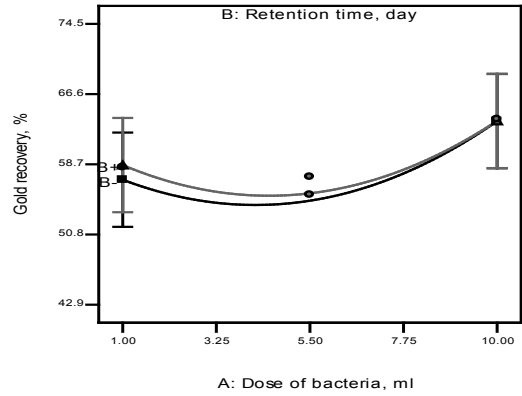
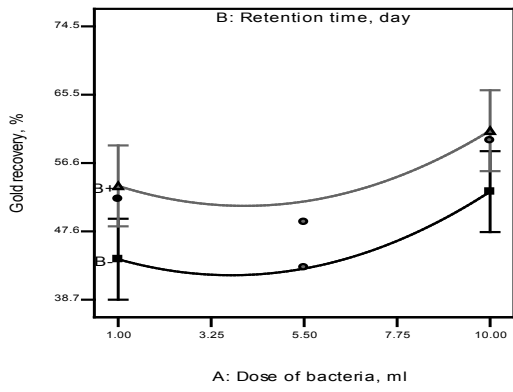
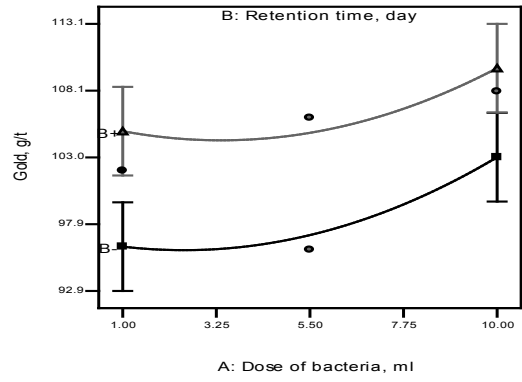
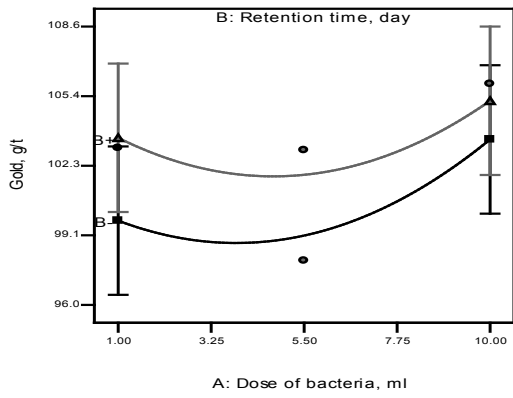


Figure 4 Interaction graph of Gold content, gold recovery and yield at low and high level of bacteria nutrition K_2SO_4

5. BIBLIOGRAPHY

1. Amankwah, R. K.; Yen, W. T.; Ramsay, J. A.: "A two-stage bacterial pretreatment process for double refractory gold ores", *Minerals Engineering*, **18** (1), 103-108 (2005).
2. Anon.: "Refractory gold", *Engineering and Mining Journal*, 20-24 (1993).
3. Attia, Y.A.; El-Zeky, M.; "Bioleaching of gold pyrite tailings with adapted bacteria", *Hydrometallurgy*, **22** (3), 291-300 (1989).
4. Box, G.; Behnken, D.: "Some new three level designs for the study of quantitative variables", *Technometrics*, **2**, 455-475 (1960).
5. Chapman, J.T.; Marchant, P.B.; Lawrence, R.W.; Knopp, R.: "Bio-oxidation of a refractory gold bearing high arsenic sulphide concentrate: A pilot study", *FEMS Microbiology Reviews*, **11** (1-3), 243-252 (1993).
6. Ciftci, H.; Akcil, A.: "Effect of biooxidation conditions on cyanide consumption and gold recovery from a refractory gold concentrate", *Hydrometallurgy*, **104** (2), 142-149 (2010).
7. Henri, D.; Morin, R.: "Bioleaching Of Sulfide Minerals In Continuous Stirred Tanks", in Donati, E.R. and Sand, W. (eds.), *Microbial Processing of Metal Sulfides*, 133-150, Springer, New York (2007).
8. Henley, K.J.: "A Combined Mineralogical / Metallurgical Approach to Determining the Nature and Location of Gold in Ores and Mill Products", *Minerals Engineering*, **2** (4), 459-470 (1989).
9. Johansson, C.; Shrader, V.; Sussa, J.; Adutwum, K.; Kohr, W.: "Biohydrometallurgy and the Environment towards the Mining of the 21st century", in Amils, R. and Ballester, A. (eds.), 569, Elsevier, Amsterdam. (1999)
10. Lewis, P. J.: "Treatment of oxidised and primary copper/gold ores at Red Dome, Queensland, Australia", in "RANDOL SQUAW VALLEY '90". Proceedings. Golden, Randol International Ltd., 59-65. (1990)
11. Lorenzen, L.: "Some guidelines to the design of a diagnostic leaching experiment", *Minerals Engineering*, **8** (3), 247-256 (1995).
12. Malhotra, D. and Armstrong, S.: "Characterization of Refractory Gold Ores through Diagnostic Leach Procedures", *Trans. SME*, 1993 SME Annual Meeting (1993).
13. Marais H. J.: "Innovation in metallurgical plant", *South African Institute of Mining and Metallurgy*, Johannesburg, 125 (1990).
14. Natal'ya, V.; Fomchenko, M.; Muravyov, I.; Kondrat'eva, T.F.: "Two-stage bacterial-chemical oxidation of refractory gold-bearing sulfidic concentrates", *Hydrometallurgy*, **101** (1-2), 28-34 (2010).
15. Nieves, I. and Francisco, C.: "Refractory gold-bearing ores: a review of treatment methods and recent advances in biotechnological techniques", *Hydrometallurgy*, **34** (3), 383-395 (1994).
16. Nilanjana, D.: "Recovery of precious metals through biosorption - A review", *Hydrometallurgy*, **103** (1-4), 180-189 (2010).
17. Olson, G. J.: "Microbial oxidation of gold ores and gold bioleaching", *FEMS Microbiology Letters*, **119** (1-2), 1-6 (1994).
18. Plackett, R. L. and Burman, J. P.: "The Design of Optimum Multifactorial Experiments", *Biometrika*, **33** (4), 305-325 (1946).
19. Torres, V. M.; Costa, R.S.: "Characterization of gold ores and CIP tailings using a diagnostic leaching technique". In: "XIX INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS" Proceedings. Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., **1**, 15-18 (1995).
20. Tumilty, J.A.; Schimidt, C.G. : "Department of gold in the Witwatersrand System". in: "GOLD 100 International Conference On Gold" Proceedings. Johannesburg, SAIMM, 541-553 (1986).
21. Ubaldini, S.; Vegliò, F.; Beolchini, F.; Toro, L.; Abbruzzese, C.: "Gold recovery from a refractory pyrrhotite ore by biooxidation", *International Journal of Mineral Processing*, **60** (3-4), 247-262 (2000).
22. Whitlock, J. L.: "Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes", D. Rawlings, D. (ed.), 17, Springer, New York (1997).

Anti-microbial screening of some sulphonanilide complexes with Tm(III) ion against gram positive cocci & gram negative bacilli

Seema Gakhar^a, Gourav Chawla^b, H. K. Pandey^b

^aP. G. Department of Chemistry, M. N. Institute of Applied Science, Bikaner, Rajasthan, India ^bRare Earth Research Laboratory, P. G. Department of Chemistry, Govt. Dungar College, Bikaner, Rajasthan, India

Exploración anti-microbiana de varios complejos de sulfonanilida con ion Tm(III) frente a cocos gram positivos y bacilos gram negativos

Exploració anti-microbiana de diferents complexos de sulfonanilida amb ió Tm(III) enfrontats a cocs gram positius y bacils gram negatius

Recibido: 6 de marzo de 2012; aceptado: 18 de marzo de 2012

RESUMEN

Se preparó una serie de diferentes complejos de sulfonanilida con el ión metálico Tm (III) y su actividad anti-microbiana se examinó mediante la técnica de difusión de disco de Bauer- Kirby frente a especies bacterianas tales como Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa y E. Coli (gram positiva y gram negativa), hallándose que tienen actividad entre moderada y significativa contra las especies bacterianas.

Palabras clave: Antimicrobiano, sistemas de tulio, sulfonanilide.

SUMMARY

A series of different sulphonanilide complexes with Tm (III) metal ion were prepared and the systems have been screened for anti-microbial activities by Bauer- Kirby disc diffusion technique against bacterial species such as Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa and E. Coli (gram positive and gram negative) and were found to have moderate to significant activity against bacterial species.

Key words Antimicrobial, Thulium systems, Sulphonanilide.

RESUM

S'han preparat i s'ha avaluat la activitat anti-microbiana de diferents complexos de sulfonanilida amb l'ió metàl·lic Tm (III) y la seva activitat anti-microbiana es va determinar mitjançant la tècnica de difusió de disc de Bauer- Kirby, per a espècies bacterianes como Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa y E. Coli (gram positiva y gram negativa), trobant que tenen activitat entre moderada i significativa contra las especies bacterianes.

Paraules clau: Antimicrobiana, sistemes de tuli, sulfonanilida.

*Corresponding author: chawlag03@gmail.com

INTRODUCTION

The anti-bacterial activity of sulphonanilides and biochemical & medicinal activity of lanthanide complexes is well known¹⁻⁷. Taking into consideration, the medicinal utility of sulphonanilides derivatives and metal complexes, a series of different sulphonanilides complexes with Tm (III) metal ion were prepared and systems have been screened for anti-microbial activities by Bauer- Kirby disc diffusion technique against bacterial species such as Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa and E. Coli (gram positive and gram negative).

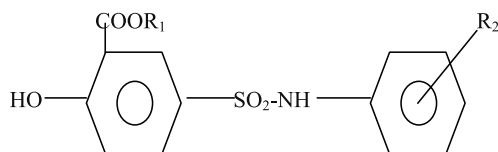
The work is also useful to finding out the comparative studies of the antimicrobial activity with other lanthanide system formed in similar condition.

EXPERIMENTAL

Standard grade chemicals – TmCl₃.6H₂O and re-crystallized substituted sulphonanilides were used (table-1).

Twenty one systems were prepared for Tm(III) ion by using mentioned standard method⁸ and systems have been screened against gram positive cocci (Staphylococcus aureus) and gram negative bacilli (Pseudomonas aeruginosa and Escherichia coli) by Bauer- Kirby disc diffusion technique⁹.

Table – 1. Representation of sulphonanilides



Sulphonanilide	Groups and their Position	
	R ¹	R ²
L ₁	H	o - CH ₃
L ₂	H	m - CH ₃
L ₃	H	p - CH ₃
L ₄	CH ₃	o - CH ₃
L ₅	CH ₃	m - CH ₃
L ₆	CH ₃	p - CH ₃
L ₇	H	o - Cl
L ₈	H	m - Cl
L ₉	H	p - Cl
L ₁₀	CH ₃	o - Cl
L ₁₁	CH ₃	m - Cl
L ₁₂	CH ₃	p - Cl
L ₁₃	C ₂ H ₅	o - Cl
L ₁₄	C ₂ H ₅	m - Cl
L ₁₅	C ₂ H ₅	p - Cl
L ₁₆	H	o - OCH ₃
L ₁₇	H	p - OCH ₃
L ₁₈	CH ₃	o - OCH ₃
L ₁₉	CH ₃	p - OCH ₃
L ₂₀	C ₂ H ₅	o - OCH ₃
L ₂₁	C ₂ H ₅	p - OCH ₃

RESULT AND DISCUSSION

In the present work of anti-microbial screening for sulphonanilide with Tm(III) ion against gram positive cocci and gram negative bacilli, result have been given in tables 2.

(a) The decreasing order of sensitivity of Staphylococcus aureus against Tm(III)-sulphonanilides systems is given below (table-2)-

Tm(III)-L₁₀ > Tm(III)-L₁ > Tm(III)-L₂ = Tm(III)-L₃ = Tm(III)-L₁₁ = Tm(III)-L₂₁ > Tm(III)-L₆ = Tm(III)-L₁₇ > Tm(III)-L₈ >

Tm(III)-L₄ = Tm(III)-L₅ = Tm(III)-L₇ = Tm(III)-L₉ = Tm(III)-L₁₂ = Tm(III)-L₁₃ = Tm(III)-L₁₄ = Tm(III)-L₁₅ = Tm(III)-L₁₆ = Tm(III)-L₁₈ = Tm(III)-L₁₉ = Tm(III)-L₂₀

No activity was observed in L₄, L₅, L₇, L₉, L₁₂, L₁₃, L₁₄, L₁₅, L₁₆, L₁₈, L₁₉ and L₂₀. Insignificant activity was observed in L₁, L₂, L₃, L₆, L₈, L₁₁, L₁₇ and L₂₁ sulphonanilides. Only L₁₀ has moderate activity. No system has significant, appreciable and high activity.

(b) The decreasing order of sensitivity of Pseudomonas aeruginosa against Tm(III)-sulphonanilides systems is given below (table-2)-

Tm(III)-L₂ = Tm(III)-L₆ = Tm(III)-L₁₇ = Tm(III)-L₁₉ = Tm(III)-L₂₀ > Tm(III)-L₇ > Tm(III)-L₁ = Tm(III)-L₃ = Tm(III)-L₄ = Tm(III)-L₅ = Tm(III)-L₈ = Tm(III)-L₉ = Tm(III)-L₁₀ = Tm(III)-L₁₁ = Tm(III)-L₁₂ = Tm(III)-L₁₃ = Tm(III)-L₁₄ = Tm(III)-L₁₅ = Tm(III)-L₁₆ = Tm(III)-L₁₈ = Tm(III)-L₂₁

No activity was observed in L₁, L₃, L₄, L₅, L₈, L₉, L₁₀, L₁₁, L₁₂, L₁₃, L₁₄, L₁₅, L₁₆, L₁₈ and L₂₁. Insignificant activity was observed only by L₇ sulphonanilides. Moderate activity was observed in L₂, L₆, L₁₇, L₁₉ and L₂₀. No system has significant, appreciable and high activity.

(c) The decreasing order of sensitivity of E.Coli against Tm(III) – sulphonanilides systems is given below (table-2)-

Tm(III)-L₆ > Tm(III)-L₃ = Tm(III)-L₁₂ = Tm(III)-L₂₁ > Tm(III)-L₁₅ > Tm(III)-L₁ = Tm(III)-L₂ > Tm(III)-L₁₇ = Tm(III)-L₂₀ > Tm(III)-L₁₀ > Tm(III)-L₄ = Tm(III)-L₅ = Tm(III)-L₇ = Tm(III)-L₈ = Tm(III)-L₉ = Tm(III)-L₁₁ = Tm(III)-L₁₃ = Tm(III)-L₁₄ = Tm(III)-L₁₆ = Tm(III)-L₁₈ = Tm(III)-L₁₉

No activity was observed in L₄, L₅, L₇, L₈, L₉, L₁₁, L₁₃, L₁₄, L₁₆, L₁₈ and L₁₉. Insignificant activity was observed in L₁, L₂, L₁₀, L₁₇ and L₂₀ sulphonanilides. Moderate activity was observed in L₃, L₁₂, L₂₁ and L₁₅. Only L₆ has significant activity in all of them.

Table – 2. Sensitivity of Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa and Escherichia coli against sulphonanilides and Tm(III) – sulphonanilide systems.

Concentration of the compound used has been taken 300 µg/disc. Compounds & systems (1-21) have been written serially.

S. No.	Sulphonanilide	Tm(III) – Sulphonanilide Systems		
		Staphylococcus aureus	Pseudomonas aeruginosa	Escherichia coli
1.	-	±	--	-
2.	-	-	±	-
3.	±	--	--	±
4.	±	--	--	--
5.	-	--	--	--
6.	±	-	±	+
7.	±	--	-	--
8.	-	-	--	--
9.	-	--	--	--
10.	-	±	--	-
11.	--	-	--	--
12.	-	--	--	±
13.	-	--	--	--
14.	-	--	--	--
15.	-	--	--	±
16.	±	--	--	--
17.	-	-	±	-
18.	--	--	--	--
19.	--	--	±	--
20.	--	--	±	-
21.	-	-	--	±

Diameter for zone of inhibition (in mm)
 -- = zone size less than 7mm (no activity)
 - = zone size 7mm to 9mm (insignificant)
 ± = zone size 9mm to 11mm (moderate)
 + = zone size 11mm to 13mm (significant)
 ++ = zone size 13mm to 16mm (appreciable)
 +++ = zone size 16mm and more (high activity)

CONCLUSION

After comparing the anti - bacterial activity of various sulphonanilides and their systems, the following conclusions can be drawn:

- (i) No zone of inhibition is noticed with pure solvent.
- (ii) No systematic trend was found among antibacterial activity of systems of Tm(III).
- (iii) Few systems of Tm(III) were found to show moderate and significant activity against bacterial species.
- (iv) Introduction of alkyl group either as substituent or in ester moiety, increased the activity of Tm(III) sulphonanilide systems.
- (v) Tm(III) systems shows more activity against E. Coli in comparison to other two micro-organisms.
- (vi) In case of Tm(III)-systems, significant activity was found against E Coli, when methyl group was present as substituent or in ester moiety.
- (vii) Other functional groups / substituents like ethyl, methoxy and chlorine were found to have moderate effect on activity of sulphonanilides and systems.

After comparing the anti - bacterial activity of various sulphonanilides and their systems¹⁰ the order of activity of all sulphonanilides and systems against the three micro-organisms have been found to be in the following order (fig.01) -

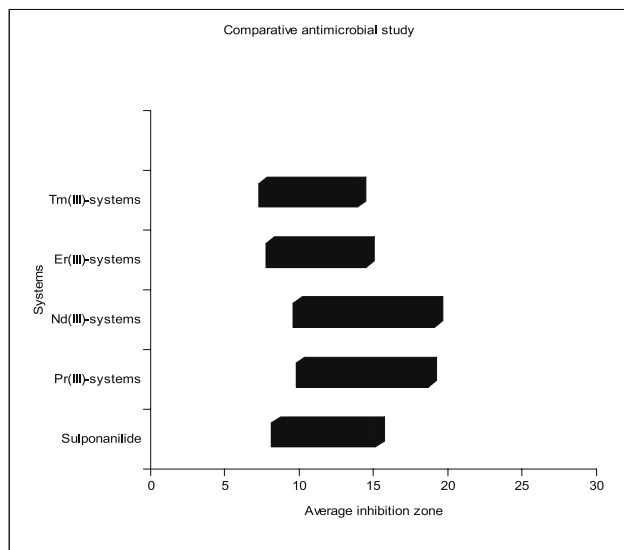


Fig. 1. Comparative anti-microbial activity with respect to sulphonanilide and different metal systems

$Nd(III)\text{-system} > Pr(III)\text{-system} > \text{sulphonanilide} \geq Tm(III)\text{-system} \geq Er(III)\text{-system}$

Results indicate that Nd(III) and Pr(III) systems are more active against the three micro-organisms in comparison to Er(III) and Tm(III) systems.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to Principal Dungar College, Bikaner for providing necessary facilities and to Dr (Mrs.) Rama Gupta, Dr Anil Gupta and Dr Narender Bhojak for fruitful discussion and keen interest in the work.

BIBLIOGRAPHY

1. Gunnlaugsson T, Jeremy R, Devies H, Nieuwenhuyzen M, Brian J E O, Stevenson C S and Mulready S, Polyhedron; 2003, 22, 711.
2. Wheate N J, Collins J G, Coordination Chemistry Reviews; 2003, 241, 133.
3. Djordjevic D, Gonshov L G and Bynum M A, Inorganica Chimica Acta; 1983, 79, 301.
4. Parasher R K, Sharma R C, Ind. Council of Chem. B.; 1986, 2, 197.
5. Puchalska M, Mrozinski J and Legendziewicz J, Journal of Alloys and Compounds; 2008, 451, 270.
6. Vyas P C, Ojha C K, Mittal S and Joshi G K, J. Indian Chem. Soc.; 1988, 65, 611.
7. Pandey H K, National conference on Emerging trends in Microbiology & Bio-technology, T. M. College of biosciences, Bikaner; 2007, 80.
8. Joshi G K, Indian J. Pure & Appl. Phys.; 1983, 21, 224.
9. Beuer A W, Kirby W M M, Shesies J C and Truck M, Am. J. Clin. Pathol.; 1966, 44, 93.
10. Srimali S S, Joshi G K and Pandey H K, Asian J. Chem.; 1999, 11, 1418.

INFORMACIÓN GENERAL

INFORMACIÓN DE CURSOS, CONGRESOS, SIMPOSIUMS

ALIMENTACIÓN

BIOFACH, 2013, World Organic Trade Fair
13-16 February 2013, Exhibition Centre Nuremberg,
Germany.

The atmosphere at BioFach is very special. It is an important business event, an emotional event for the organic sector, and both a get-together and an opportunity for positioning.

The world's leading exhibition is THE get-together for customers, suppliers, all partners and potential new customers. Nowhere else do all the organic stakeholders meet personally in a comparable way than at BioFach and Vivanness.

BioFach and Vivanness are THE platform for positioning. This is where supply meets demand – for both visitors and the exhibiting companies. Manufacturers present their company and products to the whole community at the world's leading exhibition and observant analyse the market and position themselves for the competition at the same time.

The exhibition duo is used for imagebuilding by manufacturers and traders and all the stakeholders involved. With some 1,200 media representatives from over 30 countries, extensive media reporting, more than 2 million page impressions at www.biofach.com from November 2010 to February 2011, BioFach and Vivanness offer a powerful PR platform.

More Information: <http://www.biofach.de/en/>

INGREDIENTS RUSSIA, 16th Moscow International Exhibition

Food ingredients, Additives and Flavourings
12-15 March 2013, Pavilion 75, VVC .Moscow, Russia.

Ingredients is a specialized exhibition for ingredients suppliers and consumers from around the world.
An important ingredient for business development.

For the past fifteen years, the Ingredients Russia exhibition has reflected trends in the industry. Developers, manufacturers and suppliers of raw materials and ingredients for the food industry prepare innovative products specifically for presentation at the exhibition.

More than 7000 industry professionals visit the exhibition in search of new ingredients to improve product quality, create new products, and improve production cost-effectiveness.

More information:
http://www.ingred.ru/general/exhibitor_list.aspx

ELECTROQUÍMICA

The 7th Workshop on Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)
17-21 February 2013, Ein Gedi Country Hotel, Kibutz
Ein Gedi, Israel.

Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) was developed in the late 1980's and since then has reached a level of maturity and became a leading method for studying charge transfer processes at different interfaces. This is the 7th workshop in a series following the meetings in Freiburg (1997), Southampton (2001), Dublin (2004), Falcade (2006), Blue Mountain Lake (2008) and Frejus (2010). The aim of this workshop is to present and discuss the latest advances and developments in SECM and other Scanning Probe Microscopy (SPM) techniques that are related to electrochemistry. This workshop is an excellent platform for intensive discussion between leading scientists in this field as well as students. SECM has been applied in numerous fields spanning from single molecule detection through imaging electrochemical and biological activities of different interfaces to modification of surfaces with very high resolution. Therefore, the meeting in Ein Gedi will be of interdisciplinary nature and will enhance collaboration, deep discussions and raise new ideas. All this will be held in a very special place next to the Dead Sea in February 2013. The number of participants is limited to approximately 80 attendees and the program will include oral presentations and posters.

More information: <http://chem.ch.huji.ac.il/SECM-2013/index.html>

FARMACIA

CHEMTECH 2013, World Expo 26th Edition 1975-2013
15-18 January 2013, Bombay Exhibition Centre, NSE
Complex, Goregaon, Mumbai, India.

Chemtech Foundation will, for the 26th time, bring together the entire cross-section of India's Chemical and Process Industry from Suppliers to Sellers to Manufacturers across Chemicals, Pharmaceuticals, Fertilizers and other Process Industries. Attend and experience world-class conferences, great networking opportunities, and state-of-the-art technology exhibits from national and international players.

More information: <http://www.chemtech-online.com/events/chemtech/>

FARMAMAQ y COSMOMAQ 2013 Zaragoza: 5ª Feria de proveedores de la industria farmacéutica Del 12 al 14 de febrero 2013, Feria de Zaragoza.

FARMAMAQ y COSMOMAQ 2013 constituirán una gran oportunidad de negocio para las empresas y las industrias de proveedores de farmacia y de cosmética. Suponen, asimismo, un punto de encuentro y una plataforma estrictamente profesional destinada para los principales agentes de este segmento, así como a los actores que intervienen en los distintos procesos de farmacia y cosmética. Junto a la celebración de estas dos citas, se pone en marcha una nueva convocatoria que tratará de aportar más oferta a estos sectores y que nace con el fin de abrir el certamen a un público profesional y muy específico. SEAL, el Salón de la Seguridad Alimentaria, llega con el propósito de ofrecer una herramienta más de cara a potenciar el mercado nacional.

Más información: www.feriazaragoza.com/Archivos/Descargas/FarmaMaq/Folleto%20farma%20cosmomaq13.pdf

INGENIERÍA INDUSTRIAL

Gulf International Industry 2013 Bahrain, 6th edition 15-17 January 2013, Bahrein International Exhibition and Convention Center, Saudi Arabia.

Gulf Industry Fair 2013 is the sixth edition of the most important and comprehensive industry related exhibition in the Middle East.

Organized by Hilal Conferences & Exhibitions (HCE), the Fair provides a highly targeted opportunity for any company or organization marketing products or services aimed at the growing industrial sector of the region.

Gulf Industry Fair covers the key industrial segments including aluminium, machine tools, industrial equipment, automation, steel, energy, logistics and manufacturing. The Fair also provides a unique opportunity for the operators of industrial areas, ports and free zones to meet an interested market of decision makers in the manufacturing and distribution sectors.

More information: <http://gulfindustryfair.com>

MEDIO AMBIENTE Y ENERGÍAS RENOVABLES

CONEMA 2012, CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO-AMBIENTE Del 26 al 30 de noviembre de 2012, Palacio Municipal de Congresos de Madrid.

Este es el primer avance de programa de Conama 2012, un congreso que busca responder al desafío económico desde la sostenibilidad.

Energía

La reforma energética en clave de sostenibilidad: energía y futuro. Huella de carbono. Los fondos de carbono y la

financiación de proyectos domésticos. El inicio de la era post-Kioto (grupo de trabajo coordinado por el Colegio Oficial de Ingenieros Industriales de Andalucía Occidental) Calidad Ambiental.

Desarrollo de la Ley de residuos. Financiación de la gestión de residuos. Reducción, recuperación y reciclaje Valorización energética de los residuos. Optimización de trámites administrativos (grupo de trabajo coordinado por el Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos). Autorización ambiental integrada (grupo de trabajo coordinado por el Instituto de la Ingeniería de España).

Biodiversidad, Sociedad, Economía, Biodiversidad, Agua, Urbanismo y Edificación, Territorio y Desarrollo Rural, Movilidad y Transporte, Urbanismo y Edificación, Movilidad y Transporte, Eima (Encuentro Iberoamericano), Tecnología e Innovación.

Más Información: <http://www.conama2012.conama.org/web/es/presentacion/-cuando-y-donde-.html>

ENERTEC 2013, Intelligent and efficient energy systems 29-31 January, Leipzig Exhibition Centre, Germany.

Platform for innovation and development: enertec, International Trade Fair for Energy Generation, Distribution and Storage, showcases efficient and effective technologies and innovative services for the close-to-load generation, distribution and storage of energy.

Forward-looking solutions – enertec decentral: In this area, the enertec focuses on decentralized technologies of renewable energies and combined heat and power generation and presents intelligent solutions for the integration of decentralized energy systems.

Platform for far-reaching contacts: Nationally and internationally, the enertec focuses mainly on the strong catchment areas of the Eastern German and Eastern European region. Here you'll find decision-makers from industry, municipalities and municipal undertakings, consulting engineers, planning offices, public utilities and plant operators.

Unique in Europe: The combination with the parallel trade fair, TerraTec - International Trade Fair for Environmental Technologies and Services, makes Leipzig the comprehensive platform for presenting the entire supply and disposal industry.

More information: www.leipziger-messe.de/LeMMon/enertec_web_eng.nsf

SEES 2013, Conference on Sustainable Energy and Environmental Sciences. 2nd Annual International 25 - 26 February 2013, Hotel Fort Canning, Singapore.

To aggregate researchers, academics and scientists from the environmental science community and create an avenue towards robust exchange of information on technological advances, new scientific achievements, and the effectiveness of various environmental regulation programs.

Provide attendees the platform to deliberate research results, ideas, and recommendations in a professional setting. This is made possible by providing a strong and diverse technical program has been developed to adapt to the changing needs and shifting landscape of environment and science research.

The aim of the conference is to challenge and inspire the environmental science community through the interchange of knowledge and sharing of best practices in a global-scale context and toward advances for a low-carbon future.

More Information: www.env-energy.org/index.html

MICROTÉCNOLOGÍA Y NANOTÉCNOLOGÍA

IEEE MEMS 2013 — 26th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems
20 - 24 January 2013, Taipei International Convention Center. Taipei, Taiwan.

The 26th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (IEEE MEMS 2013) will be held in Taipei, Taiwan on January 20 - 24, 2013 at the Taipei International Convention Center (TICC). IEEE MEMS is one of the premier annual events reporting research results on every aspect of microsystems technology. This conference reflects the rapid proliferation of the commitment and success of the microsystems research community. Recently, the IEEE MEMS Conference has attracted more than 700 participants, 950+ abstract submissions and has created a forum to present over 300 peer-reviewed, top-quality papers in podium and poster/oral sessions.

The major areas of activity in the development of MEMS solicited and expected at this conference include but are not limited to: Fabrication Technologies, Packaging Technologies, Materials and Device Characterization, Mechanical Sensors and Systems, Physical MEMS, RF MEMS, Bio & Chemical Micro Sensors & Systems, Medical Microsystems, Micro-Fluidic Components and Systems, Micro-Actuators, Energy Harvesting and Power MEMS, Nano-Electro-Mechanical Devices and Systems. The major areas of activity in the application of MEMS solicited and expected at this conference include but are not limited to: Mechanical, thermal, and magnetic sensors and actuators, and system, Opto-mechanical microdevices and microsystems, Fluidic microcomponents and microsystems, Microdevices for data storage, Microdevices for biomedical engineering, Micro chemical analysis systems, Microdevices and systems for wireless communication, Microdevices for power supply and energy harvesting, Nano-electro-mechanical devices and systems, Scientific microinstruments.

More information: www.mems2013.org/index.html

PACKAGING

PACKAGING INNOVATIONS 2013. El salon del branding y el packaging creativo
Del 20 al 21 de Febrero de 2013, en el CCIB - Recinto del Fórum, Barcelona.

La 5 edición de PACKAGING INNOVATIONS, llega envuelta en novedades y un aire renovado para que usted haga negocios en un ambiente exclusivo.

Design Village: área creada para aunar el diseño y la creatividad en un espacio exclusivo.

Luxury Packaging: área que recogerá lo último en envases para productos de lujo.

Innovations Area: el escaparate perfecto en el que se mostrarán un cuidada selección de 30 envases.

PACKTECH: área exclusiva para envase y embalaje industria.

Forme parte del Salón que marca las tendencias en el diseño del packaging, y lo más importante, haga negocios de manera intensiva durante 2 únicos días.

PACKAGING INNOVATIONS le ofrece la oportunidad de aumentar su red de contactos y maximizar sus ventas con la mínima inversión de tiempo y dinero.

Más Información http://www.easyfairs.com/es/events_216/packaging-innovations-barcelona2013_29062/packaging-innovations-barcelona-2013_29063/

PLÁSTICOS

Interplastica 2013, 16th International Trade Fair Plastics and Rubber
January 29 - February 1, 2013, Zao Expocentr Exhibition Center at Krasnaya Presnya, Moscow, Russia.

In 2013 Interplastica we can find machines and equipment for the plastics and rubber, machinery and equipment for processing and recycling machinery and equipment for processing, mail processing machines, and auxiliary raw materials, plastics, rubber and logistics.

More information: www.interplastica.de

PETROQUIMICA

7th Annual LNG Tech Global Summit 2012,
3 - 5 December 2012. Rotterdam, Netherlands.

Taking place between 3rd - 5th December 2012 in Rotterdam the summit delivers technical workshops and keynote sessions from leading LNG practitioners on:

FLNG – Moving from concept to realisation
Maximising opportunities in small scale LNG production
Analysing LNG project costs – what scale does a project have to be to turn a profit?

Benefiting from new LNG and floating regasification technologies impacting current and planned projects.

Discovering the latest developments in CBM (Coal Bed Methane), CSG (Coal Seam Gas) and new sources of gas for LNG production.

The latest regasification terminal project updates, designs and developments.

In-depth market overview and future trends forecast.

More information: <http://www.lngsummit.com/index.asp>

QUÍMICA ANALÍTICA

SCM-6. 6th International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules

6-7 February 2013. Congress Center Dresden.

As the five previous meeting held in Amsterdam, SCM-6 is trying to bring together a variety of scientists who share an interest in the separation and characterization of large molecules. The target audience includes specialists from analytical chemistry, polymer science, and life-science communities. SCM-6 creates a platform for scientists from diverging backgrounds and with different current perspectives to interact, to discuss subjects of mutual interest, and to discover new synergies.

More information: <http://www.scm-6.de/SCM-6.2087.0.html>

NOVEDADES TÉCNICAS

GenDrive®, una pila de combustible alimentada con hidrógeno y desarrollada por HYPULSION, la joint venture entre Air Liquide y Plug Power, líder mundial en este tipo de soluciones.

Air Liquide, líder mundial de los gases para la industria, la salud y el medio ambiente, presenta en Genera 2012 las ventajas del hidrógeno en el mercado de flotas. La ponencia se enmarca en la jornada divulgativa sobre “Las tecnologías del hidrógeno y pilas de combustible: algunos ejemplos de nuevos mercados”.

Juan Gómez Valero Director de Hidrógeno-Energía para España y Portugal de Air Liquide participará con una ponencia titulada “Carretillas elevadoras de hidrógeno” centrada en la solución GenDrive®, una pila de combustible alimentada con hidrógeno y desarrollada por HYPULSION, la joint venture entre Air Liquide y Plug Power, líder mundial en este tipo de soluciones.

GenDrive® es un sistema completo de energía que presenta mayores ventajas que las baterías industriales de plomo-ácido para energía motriz. Por una parte, favorece una mayor productividad ya que permite operar a los equipos a velocidad y potencia máxima constante, y por otra su repostado se realiza en tan sólo 60 segundos, con lo que se evitan los costosos tiempos improductivos ligados al cambio de baterías. Esta tecnología presenta también una disminución de gastos ya que su vida útil es entre 1.5 y 2 veces mayor que las baterías de plomo ácido, y evita la necesidad de sala de baterías y la costosa y peligrosa gestión de las mismas. Entre otros beneficios añadidos están los relacionados con las mejoras medioambientales, ya que las emisiones son nulas y se elimina el contacto del personal con materias tóxicas.

Como cada año, Air Liquide es una de las co-patrocinadoras del stand de la Asociación Española del Hidrógeno, entidad a la que pertenece desde su fundación en 2002, y de la que es socio y miembro de la Junta Directiva.

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

NOTICIAS DE EMPRESAS

EXPOQUIMIA, SEDE DEL CONGRESO MUNDIAL DE INGENIERÍA QUÍMICA 2017

La 18ª edición de Expoquimia, Salón Internacional de la Química de Fira de Barcelona, que se celebrará de 2 al 6 de octubre de 2017, será la sede del décimo Congreso Mundial de Ingeniería Química, que reunirá a más de 3.000 ingenieros químicos de todo el mundo en un evento que, por primera vez, tendrá lugar en nuestro país. La candidatura de Barcelona, presentada conjuntamente ante la Federación Europea de Ingeniería Química por la Asociación Nacional de Químicos de España (ANQUE), la Asociación de Químicos e Ingenieros del Instituto Químico de Sarrià (AIQS), el Colegio de Ingenieros Industriales de Cataluña (AEIC) y la Sociedad Española de Química Industrial e Ingeniería Química (SEQUI), se impuso en la votación final a las ciudades de Florencia (Italia) y Omoroz (Eslovenia).

Las cuatro asociaciones, agrupadas para formar el capítulo español de la Federación Europea de Ingeniería Química (EFCE, en sus siglas en inglés), presentaron un completo dossier de candidatura en cuya elaboración participó la organización de Expoquimia, que se ofreció como sede.

El décimo Congreso Mundial de Ingeniería Química que se celebrará en Expoquimia'17 tomará el relevo del que se llevará a cabo en Seúl (Corea del Sur) en 2013. Este evento se celebra cada cuatro años de manera alterna entre Europa, Estados Unidos y Asia. Así, desde su primera edición en 1976, el congreso se ha celebrado en Ámsterdam (Holanda), Quebec (Canadá), Tokio (Japón), Karlsruhe (Alemania), San Diego (Estados Unidos), Melbourne (Australia), Glasgow (Reino Unido) y Montreal (Canadá).

Bajo el lema "Ingeniería Química en un mundo global: una herramienta para la cooperación y el desarrollo", el congreso abordará una amplia temática que va desde el desarrollo de nuevos productos y procesos, la gestión integral de recursos o la salud hasta la energía o la bioingeniería. El décimo Congreso Mundial de Ingeniería Química (10th WCCE, en sus siglas en inglés) cuenta con la presidencia, en su comité científico, del catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), Félix García-Ochoa. El comité internacional del congreso será presidido por el profesor de la Universidad de Cantabria, Ángel Irabien.

Más Información: www.expoquimia.com

Gran representación internacional en el estreno de Seafood Barcelona

La primera edición de Seafood Barcelona (15- 17 octubre 2012) espera atraer 300 expositores y 40.000 visitantes profesionales entre foodservice, retail, distribuidores, procesadores, productores, brokers, importadores y exportadores. Por su parte, el 40% de los expositores será de procedencia internacional, constatando el alcance de este nuevo salón en el mercado exterior.

El principal valor de Seafood Barcelona es su posicionamiento estratégico con atención preferente sobre los mer-

cados del Sur de Europa - entre los que figuran España, Italia, Francia y Portugal-, del Magreb y de Sudamérica, donde España supone una potente vía de acceso. Según datos de los organizadores, Diversified Business Communications y Alimentaria Exhibitions, hasta la fecha ya han confirmado presencia expositores de Canadá, Alemania, Ecuador, Bélgica, Liechtenstein, Vietnam, Noruega, Lituania, Holanda, Escocia, Suiza, USA, Francia, Reino Unido, Perú, Chile y Tailandia.

En el salón se exhibirá la oferta más completa de productos del mar frescos, en conserva, procesados, y congelados, así como servicios complementarios para su procesamiento, conservación y logística.

Más información: www.seafoodbarcelona.com

El 22@ Llevant implanta el sistema de recollida pneumàtica de Ros Roca amb 240 bústies

La central de recollida pneumàtica incorpora els darrers avanços de control i gestió. Es preveu una recollida diària de 14 tones de residus.

La ciutat de Barcelona ha posat en marxa al districte de Sant Martí el Sistema de Recollida Pneumàtica de residus sòlids urbans de Ros Roca envirotec, en la seva aposta per les solucions innovadores que garanteixen un desenvolupament urbà sostenible i una bona qualitat de vida pels ciutadans.

La central de recollida pneumàtica del 22@ incorpora els darrers avenços de control i gestió.

A més, disposa d'un sistema de tractament de l'aire mitjançant un sistema biològic (biofiltre) que depura, refresca i desodoritza l'aire que s'ha utilitzat durant el transport. Aquest biofiltre està format per una coberta vegetal integrada a la coberta de l'edifici i que, mitjançant processos de filtratge -per absorció i adsorció- reté i elimina l'olor orgànica de l'aire per processos bioquímics de les bacteries i enzims del component vegetal. Aquest sistema innovador s'incorpora per 1er cop en una central de recollida pneumàtica a Barcelona. Està funcionant amb èxit amb altres poblacions com Portugaleta o Pamplona.

Más información: www.infopress.es

El grupo Abantia se establece en Colombia

La inversión en Colombia es una decisión estratégica del grupo, por ser este país una de las principales potencias en Latinoamérica que ofrece grandes oportunidades de negocio.

Dentro de la línea estratégica de Abantia está la vinculación con el tejido industrial y empresarial colombiano.

Abantia tiene presencia permanente en más de 10 países. El grupo cerró 2011 con un volumen de negocio de 279 millones de euros, un 10% por encima de 2010, y un be-

neficio de 8,8 millones, que representa un 37,5% más que el año anterior.

Abantia, grupo internacional especializado en soluciones integrales de ingeniería aplicada, sigue potenciando su expansión internacional con la apertura de una nueva filial en Bogotá. Cuando la empresa se aproxima a los 70 años de historia, se afianza así en el mercado internacional.

La nueva implantación fortalece la posición de Abantia en el mercado latinoamericano y obedece a los planes de crecimiento del grupo, que inició su salida al mercado internacional en el año 2007. A día de hoy, además de Colombia, Abantia cuenta ya con presencia permanente en Polonia, México, Guatemala, El Salvador, Perú, Chile, Qatar, Emiratos Árabes e Italia, de donde proceden ya el 23% del total de su cifra de negocio.

Más información: www.infopress.es

Air Liquide España recibe el Premio Especial de Seguridad FEIQUE a la industria química. Seguridad FEIQUE a la industria química

Air Liquide España ha sido galardonada con el Premio Especial de Seguridad FEIQUE (Federación Empresarial de la Industria Química Española) 2011 concedido a empresas de la industria química con más de 300 trabajadores que durante el año pasado tuvieron un Índice de Frecuencia "cero". Esto significa que la compañía no tuvo ningún accidente con baja durante todo el año pasado.

Desde 1999 el Índice de Frecuencia de Accidentes del sector químico se ha reducido un 53%, gracias principalmente a la aplicación extendida del programa voluntario Responsible Care y sus prácticas de gestión en materia de seguridad laboral a las que Air Liquide está adherida a través de FEIQUE.

Más información: <http://www.es.airliquide.com/>

PlasticsEurope continúa promoviendo su objetivo "cero plásticos en vertedero en 2020"

PlasticsEurope ha participado en la Jornada "Sistemas de mejora en el Reciclaje y Valorización de Residuos" para promover el valor de los residuos plásticos.

La asociación de fabricantes de materias primas plásticas ha participado en la Jornada "Sistemas de mejora en el Reciclaje y Valorización de Residuos", celebrada ayer en Madrid. La entidad estuvo representada por Alicia Martín, responsable técnico de Sostenibilidad y Medio Ambiente de PlasticsEurope, quien expuso al auditorio las bases para una mejor y más eficiente gestión de los residuos plásticos.

En la actualidad, PlasticsEurope trabaja en la consecución de un claro objetivo estratégico: lograr que para el año 2020 ningún residuo plástico acabe en vertedero y se desaproveche su elevado valor. Para ello, la industria apuesta por un reciclaje de calidad y por la recuperación energética de aquellos residuos cuyo reciclaje no presente beneficios medioambientales ni económicos.

A día de hoy en España, el 23% de los residuos plásticos se recicla, el 17% se recupera energéticamente y el 60% restante acaba en los vertederos. Estos datos, aunque positivos, reflejan el camino que aún hemos de recorrer para alcanzar los niveles de recuperación que se dan en países europeos líderes en materia de protección ambiental y de gestión de residuos como Suiza, Alemania, Dinamarca o Austria.

Más información: <http://www.plasticseurope.es/>

La multinacional alemana Henkel invierte siete millones de euros en la creación de tres laboratorios de I+D en Cataluña

La multinacional alemana Henkel, que produce líneas de detergentes, cosmética y tecnologías de adhesivos, ha anunciado la inversión de 7 millones de euros en la puesta en marcha de tres nuevos laboratorios de I+D en Cataluña. Henkel incorporará 55 nuevos puestos de trabajo altamente cualificados en la división catalana, que reforzarán la línea de investigación en el ámbito de adhesivos y selladores de altas prestaciones que se utilizan principalmente en la industria de automoción, electrónica y aviación que desarrolla desde Cataluña.

El proyecto ha contado con el apoyo de Invest in Catalonia - el área de atracción y promoción de inversiones del Departament d'Empresa i Ocupació -, que ha asesorado a la empresa y ha apoyado la candidatura catalana frente a otras ubicaciones.

Más información: <http://www.henkel.es/>

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 (4 números año)

España _____	32 € + 4% de IVA
Países miembros de la UE con NOI* _____	32 €
Países miembros de la UE sin NOI* _____	32 € + 4% de IVA
Otros Países _____	62 \$ USA + 4% IVA
Número suelto (ordinario) _____	9 € / 16 \$ USA + 4% IVA
Número extraordinario _____	Precio especial

*NOI Número Operador Intracomunitario

AFINIDAD 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 (4 issues yearly)

Spain _____	32 € + 4% de IVA
EU member countries with ION* _____	32 €
EU member countries without ION* _____	32 € + 4% de IVA
Other countries _____	62 \$ USA + 4% IVA
Single issue (ordinary) _____	9 € / 16 \$ USA + 4% IVA
Issue _____	Special price

*ION Intracommunity 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

The postal address is:

AFINIDAD

Asociación de Químicos e Ingenieros del Instituto Químico de Sarriá

Vía Augusta, 390

08017 Barcelona, Spain

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

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

Offprints are sent to authors by email in PDF format.

GUIDELINES FOR MANUSCRIPT PREPARATION

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

Full Papers and Short Communications should conform to the format found in international chemistry journals and include: Title and authors, Abstract, Key words, Description, Results, Acknowledgements and References.

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

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

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

Introduction: This brief statement should describe the importance of the work in relation to the field,

remaining problems, your hypothesis and the objective of the study. Indicate what has been achieved.

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

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

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

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

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

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

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

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

AUTHOR'S RIGHTS

AFINIDAD will undertake that the author indicated in the article holds the intellectual property rights concerning the article sent to be published in AFINIDAD, except when the author indicates the opposite in writing. Also, AFINIDAD holds the rights or authorization to disseminate figures, tables, plots and other materials complementing the text, and uses them according to the right of citation. In this later case, the source will be indicated at the bottom of each cited text, image, table or plot.

When sending your work, the author yields to the AFINIDAD publisher the reproduction and distribution rights for the printed paper edition, as well as the right of public communication (accessibility) for the electronic version made accessible through the Internet web. This transfer of rights is not affected by territorial limits and it is exclusive for a one year period after the publication of the concerned AFINIDAD issue. After this term the author will be able to freely dispose of his text. On her side, AFINIDAD will be able to disseminate the work in electronic form. Likewise, AFINIDAD keeps the right to disseminate the article in monographic or special issues of AFINIDAD or other related editorial products (in printed or electronic edition). In relation to this later use AFINIDAD will offer the authors the opportunity to review or update the article.

Dissemination and accessibility of the work through Internet will be made from the webpage of the Asociación de Químicos e Ingenieros del Instituto Químico de Sarriá (www.aiqs.eu). To foster the diffusion of its contents, AFINIDAD will be able to make use of its own repository or those managed by institutions or publishing companies specialized in the provision of publishing services and in the diffusion of scientific magazines. With this aim, abstracts and published articles can be included in databases of private or public organisms with which the AIQS has standing agreements.

AFINIDAD will appreciate that in second publication or dissemination of any article, a reference of the first publication in AFINIDAD is made, including the reference of the www.aiqs.eu address.



Los años nos engrandecen te escuchamos

Cuando en 1897 nació “Carbueros Metálicos” sus fundadores no imaginaban hasta dónde llegaría la expansión de la empresa, que hoy se ha convertido en una de las principales suministradoras de gases para la industria, la ciencia, la sanidad, la alimentación y, en general, en múltiples procesos y productos que mejoran nuestra calidad de vida, respetando siempre el medio ambiente.

Pero la progresión no es fruto de la casualidad ni de la suerte. Los avances siempre son producto del esfuerzo continuado por mantenerse en la vanguardia de la innovación, del eterno espíritu de superación y sobretodo de la capacidad para ser consecuentes con un valor que se mantiene desde hace más de 110 años.

La voluntad de ser mucho más que un proveedor de gases, un servicio a la sociedad.

www.carbueros.com

 **CARBUEROS
METALICOS**
Grupo Air Products