

# Afinidad

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA

## SECCIONES

Legislación	172
Artículos Generales	175
Información General	242
Novedades Técnicas	244
Noticias de Empresas	245

Nº 547



**AIQS**

ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS  
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ



# *Los años nos engrandecen*

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.***



**CARBUROS METÁLICOS**  
Grupo Air Products

www.jozasstudio.com

**te escuchamos**  
www.carbueros.com

# 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

## DIRECTOR

J. Árboles Muntades

## DIRECTOR ADJUNTO

R. Queralt Teixidó, S.I.

## CONSEJO DIRECTIVO

J.M. Castelló Mestanza  
J. Árboles Muntadas

## COMITÉ DE REDACCIÓN

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

## REDACCIÓN, ADMINISTRACIÓN

### Y PUBLICIDAD

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

## DISEÑO E IMPRESIÓN

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

SP - ISSN 0001 - 9704

D.L.B. 460 - 1958

© Asociación de Químicos e Ingenieros  
del Instituto Químico de Sarrià, 1973

## PERIODICIDAD

6 números año

## PRECIOS SUSCRIPCIÓN

### ANUAL (2011)

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

\* NOI: Número Operador Intercomunitario

## SUMARIO

<b>Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E., y en el D.O.U.E. de Febrero a Abril de 2010, por D.B. Sánchez de Rojas.....</b>	172-174
<b>Evaluación ambiental basado en el análisis del ciclo de vida (ACV) en la fase de construcción de una edificación en Cataluña, por Ortiz O.O, Pasqualino J y Castells F.....</b>	175-181
<b>Estudio de viabilidad de la reutilización de baños de tintura textil, por V. López-Grimau, B. Amante García y M. C. Gutiérrez.....</b>	182-186
<b>Búsqueda de modelos QSAR para la actividad repelente de sesquiterpenos naturales frente al mosquito de la Fiebre Amarilla, <i>Aedes aegypti</i>, por Ramón García-Domenech, Pablo García-Mujica, Úrsula Gil, Cristina Casanova, Joycelyna Mireilli Beltrán y Jorge Gálvez.....</b>	187-192
<b>Integración de masa para la prevención de la contaminación, por Meilyn González Cortés, Yenlys Catá Salgado y Erenio González Suárez.....</b>	193-197
<b>Evaluación estocástica de lagunas de estabilización. Aplicación a lagunas facultativas primarias en la provincia de Villa Clara, Cuba, por Rodolfo Sánchez Morales, Elena Rosa Domínguez y Maritza Moreno Mata.....</b>	198-202
<b>Funciones de padé para la modelación de datos de adsorción, por Didilia I. Mendoza-Castillo, Adrián Bonilla-Petriciolet y Juan Jáuregui-Rincón.....</b>	203-211
<b>Recuperación de los componentes del lactosuero residual de una industria elaboradora de queso utilizando membranas, por Claudia Muro-Urista, Carmen Díaz-Nava, Beatriz García-Gaitán, Rosa Elvira Zavala-Arce, Rosa Elena Ortega-Aguilar, Ricardo Álvarez-Fernández y Francisco Riera-Rodríguez.....</b>	212-220

<b>Determinación de la entalpía de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de catecol, resorcinol e hidroquinona</b> , por Diego A. Blanco, Liliana Giraldo y Juan Carlos Moreno.....	221-226
<b>Aplicación de una red neuronal artificial para la predicción de la presión de vapor de refrigerantes halogenados</b> , por Abazar Vahdat Azad y Ali Kargari.....	227-234
<b>Eliminación de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) de aguas residuales tratadas convencionalmente</b> , por M.I.Badawy y M.E.M.Ali.....	235-241
<b>Información General</b> .....	242-243
<b>Novedades Técnicas</b> .....	244
<b>Noticias de Empresas</b> .....	245

## *SUMMARY*

<b>Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from February to April 2010</b> , by D.B. Sánchez de Rojas.....	172-174
<b>Environmental assessment based on life cycle analysis (LCA) in the construction phase of a building in Catalonia</b> , by Ortiz O.O, Pasqualino J and Castells F.....	175-181
<b>Viability study on the reuse of textile dye baths</b> , by V. López-Grimau, B. Amante García and M. C. Gutiérrez.....	182-186
<b>Search of QSAR models for natural sesquiterpenes repellent activity against the Yellow Fever mosquito, Aedes aegypti</b> , by Ramón García-Domenech, Pablo García-Mujica, Úrsula Gil, Cristina Casanova, Joycelyna Mireilli Beltrán and Jorge Gálvez.....	187-192
<b>Mass integration for pollution prevention</b> , by Meilyn González Cortés, Yenlys Catá Salgado and Erenio González Suárez.....	193-197
<b>Stochastic evaluation of stabilization ponds. Application to primary facultative ponds in the province of Villa Clara, Cuba</b> , by Rodolfo Sánchez Morales, Elena Rosa Domínguez and Maritza Moreno Mata.....	198-202
<b>Padé functions for the modeling of adsorption data</b> , by Didilia I. Mendoza-Castillo, Adrián Bonilla-Petriciolet and Juan Jáuregui-Rincón.....	203-211
<b>Recovery of residual whey components of a cheese processing industry using membrane</b> , by Claudia Muro-Urista, Carmen Díaz-Nava, Beatriz García-Gaitán, Rosa Elvira Zavala-Arce, Rosa Elena Ortega-Aguilar, Ricardo Álvarez-Fernández and Francisco Riera-Rodríguez.....	212-220
<b>Enthalpy immersion of activated carbon determination in catechol, resorcinol and hydroquinone aqueous solutions</b> , by Diego A. Blanco, Liliana Giraldo and Juan Carlos Moreno.....	221-226
<b>Application of Artificial Neural Network for Prediction of Halogenated Refrigerants Vapor Pressure</b> , by Abazar Vahdat Azad and Ali Kargari.....	227-234
<b>Removal of some of priority organic pollutants (POPs) in conventionally treated wastewater</b> , by M.I.Badawy and M.E.M.Ali.....	235-241
<b>General Information</b> .....	242-243
<b>News techniques</b> .....	244
<b>News Enterprises</b> .....	245

---

## SUMARI

---

<b>Legislació Espanyola i Comunitària publicada al B.O.E. i D.O.U.E. de febrer a abril 2010</b> , per D.B. Sánchez de Rojas.....	172-174
<b>Avaluació ambiental basat en l'anàlisi del cicle de vida (ACV) en la fase de construcció d'una edificació a Catalunya</b> , per Ortiz O.O, Pasqualino J i Castells F.....	175-181
<b>Estudi de viabilitat de la reutilització de banys de tintura tèxtil</b> , per V. López-Grimau, B. Amante García i M. C. Gutiérrez.....	182-186
<b>Cerca de models QSAR per a l'activitat repel·lent de sesquiterpens naturals front al mosquit de la Febre Groga, <i>Aedes aegypti</i></b> , per Ramón García-Domelech, Pablo García-Mujica, Úrsula Gil, Cristina Casanova, Joycelyna Mireilli Beltrán i Jorge Gálvez.....	187-192
<b>Integració de massa per a la prevenció de la contaminació</b> , per Meilyn González Cortés, Yenlys Catá Salgado i Erenio González Suárez.....	193-197
<b>Avaluació estocàstica de llacunes d'estabilització. Aplicació a llacunes facultatives primàries a la província de Villa Clara, Cuba</b> , per Rodolfo Sánchez Morales, Elena Rosa Domínguez i Maritza Moreno Mata.....	198-202
<b>Funcions de Padé per a la modelació de dades d'adsorció</b> , per Didilia I. Mendoza-Castillo, Adrián Bonilla-Petriciolet i Juan Jáuregui-Rincón.....	203-211
<b>Recuperació dels components del lactosèrum residual d'una indústria elaboradora de formatge utilitzant membranes</b> , per Claudia Muro-Urista, Carmen Díaz-Nava, Beatriz García-Gaitán, Rosa Elvira Zavala-Arce, Rosa Elena Ortega-Aguilar, Ricardo Álvarez-Fernández i Francisco Riera-Rodríguez.....	212-220
<b>Determinació de l'entalpia d'immersió de carbó activat en solucions aquoses de catecol, resorcinol i hidroquinona</b> , per Diego A. Blanco, Liliana Giraldo i Juan Carlos Moreno.....	221-226
<b>Aplicació d'una xarxa neuronal artificial per a la predicció de la pressió de vapor de refrigerants halogenats</b> , per Abazar Vahdat Azad i Ali Kargari.....	227-234
<b>Eliminació de contaminants orgànics persistents (COPs) d'aigües residuals tractades convencionalment</b> , per M.I.Badawy i M.E.M.Ali.....	235-241
<b>Informació General</b> .....	242-243
<b>Novetats Tècniques</b> .....	244
<b>Notícies d'Empreses</b> .....	245

---

# *Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E., y en el D.O.U.E. de Febrero a Abril de 2010*

**D.B. Sánchez de Rojas**  
Ingeniero Forestal

---

*Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from February to April 2010*

*Legislació Espanyola i Comunitària publicada al B.O.E. i D.O.U.E. de febrer a abril 2010*

## **ALIMENTACIÓN ANIMAL**

DOUE L-60 de 10/03/10 p. 26-46  
Corrección de errores del Reglamento (CE) nº 822/2009 de la Comisión por el que se modifican los anexos II, III y IV del Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de atrazina, azoxistrobina, ciprodinilo, clor-mecuat, ditiocarbamatos, espirotetramat, fludioxonil, flu-roxipir, indoxacarbo, mandipropamid, tetraconazol, tiram y triyoduro de potasio en determinados productos.

DOUE L-77 de 24/03/10 p. 17-32  
Reglamento (UE) nº 242/2010 de la Comisión, de 19 de marzo de 2010, por el que se crea el Catálogo de materias primas para piensos.

DOUE L-102 de 23/04/10 p. 21  
Reglamento (UE) nº 334/2010 de la Comisión, de 22 de abril de 2010, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 721/2008 en lo referente a la composición del aditivo para piensos.

DOUE L- 102 de 23/04/10 p. 22- 24  
REGLAMENTO (UE) Nº 335/2010 DE LA COMISIÓN de 22 de abril de 2010 relativo a la autorización del quelato de cinc del análogo hidroxilado de la metionina como aditivo en piensos para todas las especies animales.

DOUE L-104 de 24/04/10 p. 29-30  
Reglamento (UE) nº 348/2010 de la Comisión, de 23 de abril de 2010, relativo a la autorización de L-isoleucina como aditivo en piensos para todas las especies animales.

DOUE L-104 de 24/04/10 p. 31-33  
Reglamento (UE) nº 349/2010 de la Comisión, de 23 de abril de 2010, relativo a la autorización del quelato de cobre del análogo hidroxilado de la metionina como aditivo en piensos para todas las especies de animales.

DOUE L-104 de 24/04/10 p. 34-361  
Reglamento (UE) nº 350/2010 de la Comisión, de 23 de abril de 2010, relativo a la autorización del quelato de manganeso del análogo hidroxilado de la metionina como aditivo en piensos para todas las especies animales.

## **ALIMENTACIÓN HUMANA**

DOUE L-52 de 03/03/10 p. 32-43  
Reglamento (UE) nº 178/2010 de la Comisión, de 2 de marzo de 2010, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 401/2006 en lo que respecta a los cacahuets y otras semillas oleaginosas, a los frutos de cáscara arbóreos, a los huesos de albaricoque, al regaliz y al aceite vegetal.

DOUE L-68 de 18/03/10 p. 22-23  
Recomendación de la Comisión, de 17 de marzo de 2010, relativa a la vigilancia de las sustancias perfluoroalquiladas en los alimentos (2010/161/UE)

DOUE L-102 de 23/04/10 p. 49-51  
Decisión de la Comisión, de 21 de abril de 2010, por la que se autoriza la comercialización de puré y concentrado de los frutos de Morinda citrifolia como nuevo ingrediente alimentario con arreglo al Reglamento (CE) nº 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo [notificada con el número C(2010) 2397].

DOUE L-80 de 26/03/10 p.19-27  
Reglamento (UE) nº 257/2010 de la Comisión, de 25 de marzo 2010, por el que se establece un programa para la reevaluación de aditivos alimentarios autorizados de conformidad con el Reglamento (CE) nº 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre aditivos alimentarios.

DOUE L-107 de 29/04/10 p. 9-11  
Reglamento (UE) nº 365/2010 de la Comisión, de 28 de abril de 2010, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 2073/2005, relativo a los criterios microbiológicos aplicables a los productos alimenticios, en lo que respecta a las enterobacteriáceas en la leche pasteurizada y otros productos lácteos líquidos pasteurizados y a Listeria monocytogenes en la sal de cocina.

## **BIOCIDAS**

DOUE L-63 de 12/03/09 p. 21  
Decisión de la Comisión, de 11 de marzo de 2010, que prolonga la validez de la Decisión 2009/251/CE, por la que exige a los Estados miembros que garanticen que los pro-

---

ductos que contienen el biocida dimetilfumarato no se comercialicen ni estén disponibles en el mercado [notificada con el número C(2010) 1337].

DOUE L-90 de 10/04/10 p. 4-5  
Reglamento (UE) n° 298/2010 de la Comisión, de 9 de abril de 2010, que modifica el Reglamento (CE) n° 1451/2007 en lo relativo a la ampliación de la duración de las excepciones por las que se autoriza la comercialización de biocidas.

## **CÓDIGO ADUANERO COMUNITARIO**

DOUE L-52 de 03/03/10 p. 28-31  
Reglamento (UE) n° 177/2010 de la Comisión, de 2 de marzo de 2010, que modifica el Reglamento (CEE) n° 2454/93, por el que se fijan determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CEE) n° 2913/92 del Consejo, por el que se establece el código aduanero comunitario.

## **DIRECCIÓN GENERAL DE TRABAJO**

BOE n° 52 de 01/03/10 p. 19964-5  
Resolución de 16 de febrero de 2010, de la Dirección General de Trabajo, por la que se registra y publica la revisión salarial correspondiente al año 2010 del Convenio colectivo para el sector de comercio al por mayor e importadores de productos químicos industriales y de droguería, perfumería y anexos.

BOE n° 82 de 05/04/10 p. 31141-4  
Resolución de 24 de marzo de 2010, de la Dirección General de Trabajo, por la que se registra y publica el Acta donde se recogen los acuerdos de prórroga hasta el 31 de diciembre de 2010 y de revisión salarial para los años 2009 y 2010 del XV Convenio colectivo general de la industria química.

## **ETIQUETADO DE BEBIDAS**

DOUE L-75 de 23/03/10 p. 17  
Reglamento (UE) n° 238/2010 de la Comisión, de 22 de marzo de 2010, por el que se modifica el anexo V del Reglamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo referente a los requisitos de etiquetado de las bebidas con más del 1,2 % de volumen de alcohol y que contengan determinados colorantes alimentarios.

## **ETIQUETADO DE PRODUCTOS ALIMENTICIOS**

DOUE L-77 de 24/03/10 p. 59  
Corrección de errores de la Directiva 2008/5/CE de la Comisión, de 30 de enero de 2008, relativa a la indicación en el etiquetado de determinados productos alimenticios de otras menciones obligatorias distintas de las previstas en la Directiva 2000/13/CE del Parlamento Europeo y del Consejo (DO L 27 de 31.1.2008).

## **EXPORTACIÓN E IMPORTACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS PELIGROSOS**

DOUE L-60 de 10/03/10 p. 5-8  
Reglamento (UE) n° 196/2010 de la Comisión, de 9 de marzo de 2010, por el que se modifica el anexo I del Reglamento (CE) n° 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-75 de 23/03/10 p. 25-26  
Decisión de la Comisión, de 19 de marzo de 2010, relativa a la no inclusión del 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter en la lista de la Unión de los aditivos que pueden utilizarse en la fabricación de materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios con arreglo a la Directiva 2002/72/CE [notificada con el número C(2010) 1613] 2010/170/UE.

## **MODIFICACIÓN DE LAS LISTAS DE PROCEDIMIENTOS DE INSOLVENCIA, PROCEDIMIENTOS DE LIQUIDACIÓN Y SÍNDICOS DE LOS ESTADOS MIEMBROS**

DOUE L-65 de 13/03/10 p.1-13  
Reglamento de Ejecución (UE) n° 210/2010 del Consejo, de 25 de febrero de 2010, por el que se modifican las listas de procedimientos de insolvencia, procedimientos de liquidación y síndicos de los anexos A, B y C del Reglamento (CE) n° 1346/2000 sobre procedimientos de insolvencia y se codifican los anexos A, B y C de dicho Reglamento.

## **MODIFICACIÓN DEL REGLAMENTO DE LOS IMPUESTOS ESPECIALES**

BOE n° 53 de 02/03/10 p. 20279-360  
Real Decreto 191/2010, de 26 de febrero, por el que se modifica el Reglamento de los Impuestos Especiales, aprobado por el Real Decreto 1165/1995, de 7 de julio.

BOE n° 67 de 18/03/10 p. 26531  
Corrección de errores del Real Decreto 191/2010, de 26 de febrero, por el que se modifica el Reglamento de los Impuestos Especiales, aprobado por el Real Decreto 1165/1995, de 7 de julio.

## **MODIFICACIÓN DEL REGLAMENTO DE LA INFRAESTRUCTURA PARA LA CALIDAD Y SEGURIDAD INDUSTRIAL**

BOE n° 84 de 07/04/10 p. 31568-75  
Real Decreto 338/2010, de 19 de marzo, por el que se modifica el Reglamento de la Infraestructura para la calidad y seguridad industrial, aprobado por el Real Decreto 2200/1995, de 28 de diciembre.

---

## **MODIFICACIONES DE CÓDIGO ADUANERO COMUNITARIO**

DOUE L-52 de 03/03/10 p. 28-31

Reglamento (UE) n° 177/2010 de la Comisión, de 2 de marzo de 2010, que modifica el Reglamento (CEE) n° 2454/93, por el que se fijan determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CEE) n° 2913/92 del Consejo, por el que se establece el código aduanero comunitario.

## **NORMAS UNE**

BOE n° 52 de 01/03/10 p. 20052-58

Resolución de 9 de febrero de 2010, de la Dirección General de Industria, por la que se publica la relación de normas UNE aprobadas por AENOR durante el mes de enero de 2010.

BOE n° 77 de 30/03/10 p. 29886-92

Resolución de 11 de marzo de 2010, de la Dirección General de Industria, por la que se publica la relación de normas UNE aprobadas por AENOR durante el mes de febrero de 2010.

## **PREVENCIÓN Y REDUCCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DE CARBAMATO DE ETILO EN BEBIDAS**

DOUE L-52 de 03/03/10 p. 53-57

Recomendación de la Comisión, de 2 de marzo de 2010, relativa a la prevención y la reducción de la contaminación de carbamato de etilo en aguardientes de frutas de hueso y aguardientes de hollejo de frutas de hueso y al seguimiento de los niveles de carbamato de etilo en estas bebidas. (2010/133/UE).

## **PRODUCTOS COSMÉTICOS**

BOE n° 65 de 16/03/10 p. 26106-8

Orden SAS/642/2010, de 9 de marzo, por la que se modifica el anexo III del Real Decreto 1599/1997, de 17 de octubre, sobre productos cosméticos.

## **REACH**

BOE n° 79 de 01/04/10 p.30210-21

Ley 8/2010, de 31 de marzo, por la que se establece el régimen sancionador previsto en los Reglamentos (CE) relativos al registro, a la evaluación, a la autorización y a la restricción de las sustancias y mezclas químicas (REACH) y sobre la clasificación, el etiquetado y el envasado de sustancias y mezclas (CLP), que lo modifica.

DOUE L-86 de 01/04/10 p. 7-12

Reglamento (UE) n° 276/2010 de la Comisión, de 31 de marzo 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), en lo que respecta a su anexo XVII (diclorometano, aceites para lámparas y líquidos encendedores de barbacoa y compuestos organoestánicos).

DOCE L-100 de 22/04/10 p. 15-16

Decisión de la Comisión, de 20 de abril de 2010, sobre la revisión de la restricción relativa a las parafinas cloradas de cadena corta (PCCC) enumeradas en el anexo XVII del Reglamento (CE) n° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo [notificada con el número C(2010) 1942]. (REACH).

## **REGISTRO EUROPEO DE EMISIONES Y TRANSFERENCIAS DE CONTAMINANTES**

DOUE L-88 de 08/04/10 p. 18-20

Decisión de la Comisión, de 31 de marzo de 2010, sobre el cuestionario de notificación contemplado en el Reglamento (CE) n° 166/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al establecimiento de un registro europeo de emisiones y transferencias de contaminantes y por el que se modifican las Directivas 91/689/CEE y 96/61/CE del Consejo [notificada con el número C(2010) 1955]. (2010/205/UE)

## **REGULACIÓN DE LOS ALMACENAMIENTOS DE PRODUCTOS QUÍMICOS**

BOE n° 67 de 18/03/10 p. 26549-601

Real Decreto 105/2010, de 5 de febrero, por el que se modifican determinados aspectos de la regulación de los almacenamientos de productos químicos y se aprueba la instrucción técnica complementaria MIE APQ-9 «almacenamiento de peróxidos orgánicos».

## **SEGURIDAD PARA EL TRANSPORTE DE MERCANCÍAS PELIGROSAS POR FERROCARRIL**

BOE n° 99 de 24/04/10 p. 36294-6

Resolución de 7 de abril de 2010, 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.

## **TRANSPORTE TERRESTRE DE MERCANCÍAS PELIGROSAS**

DOUE L-83 de 30/03/10 p. 24-58

Decisión de la Comisión, de 25 de marzo de 2010, por la que se autoriza a los Estados miembros a aprobar determinadas excepciones conforme a lo dispuesto en la Directiva 2008/68/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre el transporte terrestre de mercancías peligrosas [notificada con el número C(2010) 1610].



---

# *Evaluación ambiental basado en el análisis del ciclo de vida (ACV) en la fase de construcción de una edificación en Cataluña*

**Ortiz O.O\*, Pasqualino J, Castells F**

**Universidad Rovira i Virgili, Grupo de Análisis y Gestión Ambiental (AGA), Departamento de Ingeniería Química, Av. Països Catalanes 26, 43007 Tarragona**

---

*Environmental assessment based on life cycle analysis (LCA) in the construction phase of a building in Catalonia*

*Avaluació ambiental basat en l'anàlisi del cicle de vida (ACV) en la fase de construcció d'una edificació a Catalunya*

*Recibido: 13 de abril de 2010; revisado: 18 de junio de 2010; aceptado: 21 de junio de 2010*

## **RESUMEN**

Mediante la aplicación de la metodología del Análisis del Ciclo de Vida es posible evaluar el impacto ambiental de la fase de construcción a partir de los materiales de construcción, transporte, energía, y la gestión de residuos. Por lo tanto, un caso de estudio de una construcción en Cataluña ha sido aplicado. Toda la masa de materiales usados durante el ciclo de vida de la fase de construcción fue determinado en  $1.88E+03$  kg/m<sup>2</sup> del cual la estructura representa el 41%, cimientos 25% y cerramientos (exteriores e interiores) 11%. El total del impacto ambiental del cambio climático en la fabricación de materiales fue de  $8.40E+02$  kg CO<sub>2</sub>-Eq/m<sup>2</sup>. El consumo de energía total fue de  $2.88E+04$  MJ (4% recursos renovables y 96% para recursos no renovables). Finalmente, comparando las diferentes alternativas de gestión de residuos muestran que el escenario de incineración es la mejor opción ambiental para la mayoría de categorías de impacto, a excepción de la categoría de uso de recursos donde la mejor opción es el reciclaje.

**Palabras claves:** ACV, materiales de construcción, residuos de construcción y demolición, RCDs.

## **SUMMARY**

By applying Life Cycle Assessment (LCA) it is possible to evaluate the environmental impact of the construction phase starting from the building materials, transport to the construction site, the energy consumed by machinery, and the disposal of material and packaging wastes. Therefore, a typical Catalanian building with external and internal walls has been applied as a case study.

Results shows that the total life cycle mass of all construction materials consumed was determined to be  $1.88E+03$  kg/m<sup>2</sup> in which structure represented 41%, foundation 25% and walls (ext./int.) 11%. The total climate change impact during the fabrication phase is  $8.40E+02$  kg CO<sub>2</sub>-Eq/

m<sup>2</sup>. The total energy used during the construction phase is  $2.88E+04$  MJ (4% for renewable and 96% for non-renewable resources). Finally, comparing the different alternatives for waste management, the scenario of incineration is the best environmental option, except for the category of resource consumption in which the best option is recycling.

**Key words:** LCA, building materials, construction and demolition wastes, C&D Waste.

## **RESUM**

Mitjançant l'aplicació de la metodologia de l'Anàlisi del Cicle de Vida és possible avaluar l'impacte ambiental de la fase de construcció a partir dels materials de construcció, transport, energia, i la gestió de residus. Per tant, un cas d'estudi d'una construcció a Catalunya ha estat aplicat. Tota la massa de materials usats durant el cicle de vida de la fase de construcció

va ser determinat en  $1.88E+03$  kg/m<sup>2</sup> del qual l'estructura representa el 41%, fonaments 25% i tancaments (exterior i interiors) 11%. El total de l'impacte ambiental del canvi climàtic en la fabricació de materials va ser de  $8.40E+02$  kg CO<sub>2</sub>-Eq/m<sup>2</sup>. El consum d'energia total va ser de  $2.88E+04$  MJ (4% recursos renovables i 96% per a recursos no renovables). Finalment, comparant les diferents alternatives de gestió de residus mostren que l'escenari d'incineració és la millor opció ambiental per a la majoria de categories d'impacte, a excepció de la categoria d'ús de recursos on la millor opció és el reciclatge.

**Mots clau:** ACV, materials de construcció, residus de construcció i demolició, RCD.

---

**Autores para la correspondencia:** oscar.ortiz@urv.cat  
Fax: +34 977 55 9621\*, jorgelina.pasqualino@urv.cat (J. Pasqualino); francesc.castells@urv.cat (F. Castells)

## INTRODUCCION

La construcción sostenible se puede definir como aquella que teniendo especial respeto y compromiso con el medio ambiente, implica el uso eficiente de la energía y del agua, los recursos y materiales no perjudiciales para el medioambiente [1]. Es así como países industrializados y en vía de desarrollo ven en la construcción sostenible una oportunidad para mejorar los aspectos medioambientales del entorno urbano y al desarrollo del mismo de los procesos constructivos de una construcción que van desde la selección de materiales hasta la disposición final de residuos.

Ambientalmente este sector es el principal responsable hoy día del agotamiento de los recursos naturales, por ejemplo en España en el año 2007 tuvo un consumo per cápita de cemento de 1200kg y 400kg de consumo de acero [2]. Aparte del agotamiento de los recursos naturales, otro impacto negativo del sector son los residuos que se generan en los procesos de la construcción y demolición. Por ejemplo, la cantidad de residuos generados en la construcción y demolición de edificios se está convirtiendo en uno de los problemas más serios de Europa. Aproximadamente se calcula que cada año se producen más de 300 millones de toneladas de residuos de construcción y demolición (RCD). En el año 2006, España tuvo una producción de RCD de 1000kg/habitante por año [3].

De cara a lograr una construcción sostenible se deben por tanto considerar el pensamiento del ciclo de vida desde la conceptualización del proyecto para minimizar los impactos ambientales ocasionados durante los procesos constructivos de una construcción. Se ha estimado que la fase de ocupación de una edificación o vivienda representa aproximadamente un 80%-90% del consumo energético, 10%-20% durante la fase de extracción y fabricación de los materiales y un 1% en el tratamiento de residuos y disposición final [4]. Ortiz et al, 2008 realizo un estudio de una vivienda típica residencial localizada en Barcelona, España de 160 m<sup>2</sup> y aplico el Análisis del Ciclo de Vida (ACV). Este estudio concluyo que en relación con el problema ambiental del cambio climático, la vivienda tuvo un total de 2.34E+03 kg de CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>2</sup> para una vida útil de 50 años, de los cuales aproximadamente el 90.5% fue durante la fase de operación (88.9% uso y 1.6% mantenimiento) y la fase previa a la construcción contribuyo con un total de 9.5% [5].

Queda por tanto implícito que para buscar una construcción sostenible es importante que en la etapa de construcción, donde se conceptualiza el proyecto se tengan en cuenta parámetros de sostenibilidad desde la apropiada combinación de los materiales de construcción, el transporte a la obra, la energía consumida por la máquina, y la gestión de residuos de los materiales y de los envases. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es aplicar la metodología del Análisis del Ciclo de Vida (ACV) a un caso estudio de una construcción localizada en Barcelona, España durante la fase de construcción (fabricación de los materiales, transporte, ejecución del proyecto y tratamiento de residuos). Tres diferentes escenarios de la gestión de residuos se han comparado: vertedero, incineración y reciclado. Finalmente, eco-indicadores como recursos renovables y no renovables, consumo de agua se han calculado, junto con otros impactos ambientales como: cambio

climático, agotamiento abiótico, toxicidad humana, acidificación y eutrofización.

## METODOLOGÍA: ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA (ACV)

Las técnicas basadas en la ACV aplicadas al sector de la construcción representan una metodología medioambiental innovadora para mejorar los criterios de la sostenibilidad en este sector industrial. El crecimiento, tanto en el número de trabajos como de instituciones dedicadas al tema del ACV, ha generado un gran número de publicaciones científicas que a su vez han permitido unificar criterios de sostenibilidad [6]. Organismos como la UNEP (United Nations Environment Programme) y SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) han propuesto conjuntamente la "Iniciativa del Ciclo de Vida". Con esta iniciativa se propone desarrollar e implementar conceptos prácticos y herramientas para evaluar las oportunidades, riesgos y ventajas asociadas con productos y servicios a lo largo de todo su ciclo de vida [7].

Por lo tanto, la metodología ACV se aplica de acuerdo a estándares internacionales de la Norma ISO 14040 [8]. Para la evaluación de los impactos ambientales se han utilizado el método desarrollado por el Centre of Environmental Science (CML 2 baseline 2000). Las categorías de impacto CML2000 analizadas con este método son: cambio climático (kg CO<sub>2</sub> eq), agotamiento de recursos abióticos (kg 1,4-DCB eq), acidificación (kg SO<sub>2</sub> eq) y Eutrofización (kg NO<sub>x</sub> eq).

A parte de los indicadores ambientales considerados anteriormente, también se han analizado otros indicadores de eco-eficiencia de uso general, y específicos para el sector de la construcción, que reflejan los resultados del análisis de una forma clara y fácil de entender para usuarios no especializados en el medioambiente, ver tabla 1. Estos indicadores se obtienen con el software LCA Manager desarrollado por SIMPPLE SL, y trabaja a partir de los datos de Ecoinvent [9].

Tabla 1. Descripción de los eco-indicadores.

Indicador	Unidad	Descripción
Consumo de recursos	kg	Consumo de recursos, a excepción del agua y combustibles u otras fuentes de energía, durante todo el ciclo de vida.
Energía total	MJ	Consumo de energía durante todo el ciclo de vida. Suma de los MJ de energía renovables (energía solar, eólica, hidráulica y biomasa) y los no renovables (energía geotérmica, nuclear, petróleo, carbón, hulla y gas natural).
Consumo de agua global	m <sup>3</sup>	Consumo de agua de diferentes tipos de fuentes de agua fresca superficial y subterránea, incluida el agua de refrigeración, durante todo el ciclo de vida.
Residuos sólidos totales	kg	Cantidad de residuos sólidos totales generados durante F2 (suma de residuos sólidos reciclables + sólidos especiales + sólidos no especiales + sólidos inertes).

Finalmente, este artículo también evalúa tres escenarios de gestión de residuos: vertedero, incineración y reciclaje teniendo en cuenta las recomendaciones del Catálogo

**Tabla 2.** Escenarios de los tratamientos de residuos analizados.

Escenario de residuos a vertedero	
Residuos enviados a vertedero  Planta de Tratamiento: Atlas Gestión Medioambiental, S.A. Dipost controlat de runes I altres residus de la construcció de Badalona.	Residuos de puesta en obra Residuo procedente de aditivos que contienen sustancias peligrosas (070214). Hormigón (170101) Ladrillos (170102) Tejas y materiales cerámicos (170103) Mezclas de hormigón, ladrillos, tejas y materiales cerámicos que contienen sustancias peligrosas (170106) Plástico (170203) Mezclas bituminosas que no contienen alquitrán de hulla (170302) Hierro y acero (170405) Materiales de aislamiento que no contienen amianto ni otras sustancias peligrosas (170604) Materiales de construcción realizados con yeso que no estén contaminados con sustancias peligrosas (170802)
	Residuos de embalaje Envases de papel y cartón (150101) Envases de plástico (150102) Envases de madera (150103) Envases que contienen restos de sustancias peligrosas o están contaminados por ellas (150110)
Escenario de residuos a Incineración	
Enviados a incineración. Planta de Tratamiento: Gestió de residus especials de Catalunya, S.A. (GRECAT). Uniland, SA.	(070214) (170203) (170302) (170604) (150101) (150102) (150103) (150110)
No incinerables (enviados a vertedero)	(170101) (170102) (170103) (170106) (170405) (170802)
Escenario de residuos a Reciclaje	
Enviados a reciclaje. Planta de Tratamiento: Centre de triatge Barcelona, S.A. CESPA, Gestió de Residuos, S.A. FEMAREC, S.C.C.L. GELABERT S.A.	(170101) (170102) (170103) (170203) (170405) (170604) (170802) (150101) (150102)
No reciclables enviados a incineración	(070214) (170302) (150103) (150110)
No reciclables o incinerables enviados a vertedero	(170106)

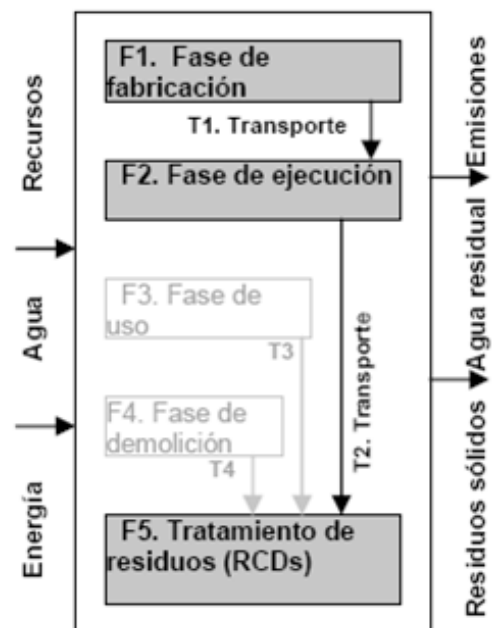
Europeo de Residuos (CER) [10]. La Tabla 2 detalla los posibles escenarios de tratamiento aplicados a cada tipo de residuos para los materiales puesto en obra y envases de acuerdo al mencionado catalogo CER y las plantas de tratamiento de Cataluña que trata los respectivos residuos.

figura 1 muestra los límites y el alcance detallando las fases dentro del caso de estudio. Los procesos en gris claro (fase de uso y fase de demolición) no se consideran en el presente estudio. Por lo tanto, el presente caso de estudio se dividió en las siguientes fases durante su construcción:

### CASO DE ESTUDIO: DETERMINACION DE LOS ESCENARIOS

Para reducir los impactos ambientales en la fase de construcción se han tomado escenarios reales que permiten combinar materiales y parámetros de diseño tomando en cuenta requerimientos normativos del código técnico de la edificación (CTE) Español [11]. Para ello se han escogido dos sistemas constructivos: cerramientos exteriores verticales (Cev) para fachadas y cerramientos interiores verticales (Civ) para tabiques y divisorias. Así mismo, para el análisis de las unidades o capas que componen el subsistema (por ejemplo, para un cerramiento exterior vertical o fachada el subsistema quedará compuesto en 3 unidades: hoja exterior + aislamiento térmico/cámara + hoja interior), y determinación de los elementos que nos permiten definir cada unidad (por ejemplo, para la unidad de aislamiento térmico, en el caso del subsistema Cev – fachada –, se selecciona el poliuretano proyectado, poliestireno extruido, poliestireno expandido, fibra de vidrio y lana de roca). En cuanto al Civ es la combinación de la hoja interna + aislamiento térmico. La tabla 3 y tabla 4 presentan los detalles de los escenarios de diseño para los Cev y los Civ tomando como referencia en el presente estudio el caso (1 ref). Para el presente trabajo se ha definido como 1m2 construido la unidad funcional con una vida útil final de 50 años. La

**Figura 1.** Límites y alcance



F1. Fase de fabricación: se evalúa el material y el consumo de energía asociados con la extracción de materias primas, su transporte a la fábrica, su proceso de fabricación y la gestión de los desechos internos.

T1. Transporte de los materiales de la fábrica a la obra de construcción.

F2. Fase de ejecución: evalúa la energía utilizada por la maquinaria de construcción.

T2. Transporte de los desechos generados en la obra (res- tos de materiales y embalaje) hasta su destino final (verte- dero, incineración o planta de reciclaje).

F5. Gestión de residuos de construcción y demolición (RCDs).

Adicionalmente, las siguientes son las hipótesis plantea- das durante el presente estudio:

Transporte T1: considera una distancia media de 50 km.

Transporte T2: esta distancia se ha calculado estudiando las plantas de tratamiento más cercanas a la obra dónde se llevarían los residuos (según el CER) y analizando los km de este recorrido.

El Inventario de Ciclo de Vida (ICV) de la electricidad para España se baso en los datos tomados de Ecoinvent. Este inventario no incluye el transporte ni las pérdidas por dis- tribución. La producción de electricidad doméstica neta y las partes importadas están basadas en medias anuales para el año 2007.

Finalmente, durante la fase de gestión de los residuos (F5) se consideran 3 escenarios para el tratamiento de resi- duos:

Escenario vertedero: considera que todos los residuos se destinan a vertedero.

Escenario incineración: los residuos incinerables se desti- nan a una planta incineradora, y aquellos que no son inci-

nerables se destinan a vertedero. Para los residuos incine- rables se calcula el crédito de energía producida (a partir de datos de capacidad calorífica), y las cenizas que se obtienen como residuos del proceso de incineración (para las cuales se calcula su envío a vertedero).

Escenario reciclaje: los residuos reciclables se destinan a una planta de reciclaje, aquellos residuos que no son reci- cables se destinan a una planta incineradora, y aquellos residuos que no son reciclables ni incinerables se destinan a un vertedero.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El ciclo de vida total en masa de todos los materiales de construcción (90 aproximadamente) fue determinado en  $1.88E+03$  kg/m<sup>2</sup> del cual la estructura representa el 41%, cimientos 25% y cerramientos (exteriores e interiores) 11%. El consumo final de energía primaria fue  $5.04E+03$  MJ/m<sup>2</sup>. El total de impacto ambiental del cambio climático fue de  $8.40E+02$  kg CO<sub>2</sub>-Eq/m<sup>2</sup> del cual el acero galvanizado representa el 35%, seguido del aluminio anodizado 25% y cemento 16%. En cuanto al consumo de energía total fue de  $2.88E+04$  del cual, 4% es para recursos reno- vables y el 96% para recursos no renovables. En cuanto a residuos totales en la obra la combinación de los cerra- mientos ocupa el primer lugar con un 27% del total, segui- do de acabados 22%, estructura 17% y cimientos 16%. El presente trabajo estudia los 10 primeros materiales de acuerdo a su peso total que se necesita en la fase de eje- cución de la obra. Por lo tanto, la tabla 5 resume la energía primaria, los impactos ambientales y los eco-indicadores de los respectivos materiales de construcción.

**Tabla 3. Cerramientos exteriores verticales (CEV)**

Cev.	Composición			Costo (€)
	Hoja Exterior	Hoja Interior	Aislamiento Térmico	
1 ref	Ladrillo perforado con acabado monocapa	Cerámica	Poliuretano	75.50
2	Ladrillo con acabado monocapa	Cerámica	XPS	73.65
3	Ladrillo hueco con acabado monocapa	Cerámica	XPS	70.63
4	Bloque de arcilla aligerada (termoar- cilla) con acabado monocapa	Yeso laminado	Lana mineral	77.37
5	Bloque de arcilla expandida (arli- bloc) con acabado monocapa	Yeso laminado	Lana mineral	73.62
6	Ladrillo perforado visto	Cerámica	XPS	67.74
7	Ladrillo perforado visto	Yeso laminado	Lana mineral	72.33
8	Bloque de arcilla expandida (arlbloc) visto	Yeso laminado.	Lana mineral	69.32

**Tabla 4. Cerramientos interiores verticales (Civ).**

Civ	Composición		Costo (€)
	Hoja Interior	Aislamiento Térmico	
1 ref	Divisoria entre estancias de ladrillo hueco e=4cm y acabado enlucido a dos caras	-	22.32
2	Divisoria entre estancias de placas de yeso laminado (YL) sobre entramado metálico.	Lana mineral	40.84
3	Divisoria zonas húmedas de ladrillo hueco e=10 cm, aca- bado enlucido a 1 cara y alicatado a 1 cara.	-	58.61
4	Divisoria zonas húmedas de placas de yeso laminado (YL) so- bre entramado metálico, acabado alicatado a una cara	Lana mineral	59.38
5	Divisoria zonas comunes de ladrillo perforado tipo 9, e=14cm y acabado enlucido a dos caras.	-	35.76
6	Divisoria zonas comunes de doble placa de yeso lamina- do (YL) a ambas caras sobre entramado metálico.	Lana mineral	94.89
7	Divisoria zonas comunes de doble placa de yeso laminado (YL) a am- bas caras sobre entramado metálico y placa intermedia de acero.	Lana mineral	98.61

## ABREVIACIONES:

CC: Cambio climático  
 EH: Ecotoxicidad humana  
 A: Acidificación  
 CA: Consumo de agua global  
 CR: Consumo de recursos  
 EU: Eutrofización  
 ETR\*1: Energía total renovable  
 ETNR\*2: Energía total no-renovable

El presente artículo también presta especial atención a los impactos ambientales de las diferentes alternativas que se pueden tener en la fase de diseño mediante la combinación de las diferentes alternativas de los escenarios Civ y Cev. En cuanto a la influencia del impacto global del cambio climático, la fase de fabricación (F1) es el mayor contribuyente a los efectos ambientales de la situación con un 88.3%. El transporte de los materiales a la obra (T1) tuvo una contribución de 9.9%, seguido de la contribución conjunta del transporte de los residuos (T2) y la gestión de los RCD (F5) con 1.6% y finalmente la fase de construcción (F2) un 0.2%.

Si se compara el coste de los diferentes escenarios en función del impacto que producen en la categoría del cambio climático, se puede apreciar que en los escenarios Civ hay una tendencia prácticamente lineal, de la que se puede concluir que los escenarios más económicos son aquellos que menor impacto generan, en tanto que en los escenarios Cev no hay una tendencia clara, debido a la similitud de costes entre los escenarios, ver figura 2 y figura 3.

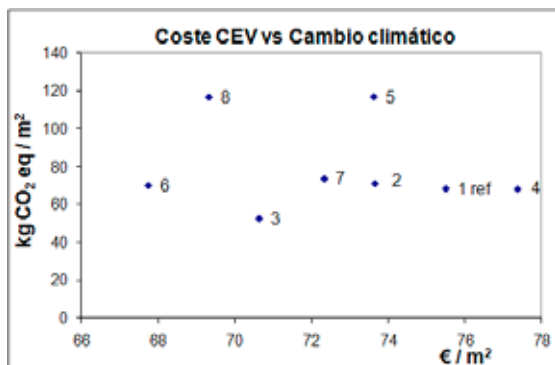


Figura 2. Coste de los distintos escenarios Cev versus el impacto ambiental relativo a la categoría de impacto "cambio climático".

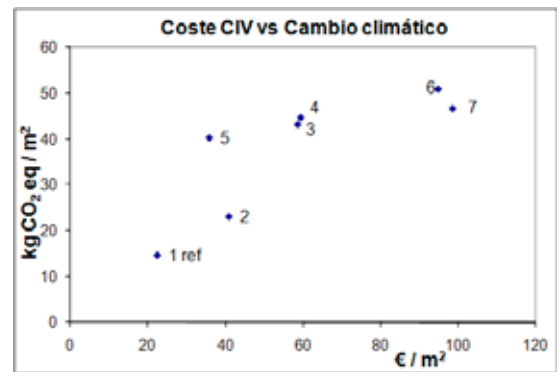


Figura 3. Coste de los distintos escenarios Civ versus el impacto ambiental relativo a la categoría de impacto "cambio climático".

De otra parte, los escenarios que contienen acero entre sus materiales presentan un impacto más elevado debido a las altas emisiones presentadas durante la fabricación del material y al proceso de galvanización. Esto es cierto para la mayoría de las categorías ambientales estudiadas. Por lo tanto la eficiencia en el uso de materiales de todos los escenarios estudiados se encuentra dentro del rango 70 - 90%. En cuanto al impacto ambiental del cambio climático se aprecia que es debido a los escenarios que contienen bloques de mortero prefabricado de arcilla expandida y cerámica esmaltada. El consumo de agua es más elevado en aquellos escenarios que contienen cal como material, seguidos de los que contienen acero galvanizado. Con respecto al consumo de energía, se observa que en todos los escenarios hay una mayor proporción de uso de energía renovable con respecto a la no-renovable, y que en los escenarios que no contienen acero el consumo de energía es menor al resto de escenarios. La tabla 6 y tabla 7 resumen los perfiles ambientales de los escenarios Cev y Civ.

Tabla 5. Impactos ambientales y eco-indicadores (10 primeros materiales por peso)

Material de construcción	Cantidad (kg/m²)	CC (kg CO2 eq/m²)	EH (kg 1,4-DCB eq/m²)	A (kg SO2 eq/m²)	EU (kg NOX eq/m²)	CR (kg/m²)	Energía		CA m³/m²
							ETR*1 (MJ/m²)	ETNR*2 (MJ/m²)	
Acero Estructural	3.70E+01	5.49E+01	1.81E+01	1.90E-01	1.41E-01	4.81E+01	1.98E+01*1	1.26E+03*2	1.02E+00
Agua	1.15E+02	3.65E-02	7.03E-03	1.60E-04	8.86E-05	6.11E-02	7.16E-02*1	9.64E-01*2	1.31E-01
Árido	9.04E+02	2.22E+00	1.41E+00	1.35E-02	2.20E-02	9.42E+02	4.13E+00*1	9.21E+01*2	1.29E+00
Cal	5.78E+00	4.80E+00	1.73E-01	6.46E-03	8.82E-03	1.03E+01	1.33E+00*1	3.35E+01*2	3.50E+00
Cemento	1.63E+02	1.34E+02	5.82E+00	1.87E-01	2.51E-01	2.47E+02	3.43E+01*1	9.39E+02*2	5.28E-01
Cerámica esmaltada	1.06E+01	8.65E+00	2.99E+00	3.08E-02	2.11E-02	1.82E+01	7.88E+00*1	4.12E+02*2	1.67E-01
Ladrillo	1.57E+02	3.75E+01	3.54E+00	8.61E-02	8.94E-02	2.27E+02	4.02E+01*1	5.21E+02*2	2.29E-01
Mortero prefabricado	8.89E+01	1.69E+01	1.14E+00	2.80E-02	3.55E-02	1.07E+02	1.87E+01*1	1.65E+02*2	2.15E-01
Terrazo	5.12E+01	9.85E+00	7.32E-01	1.79E-02	2.43E-02	1.13E+02	1.09E+01*1	9.77E+01*2	1.26E-01
Yeso	2.52E+01	2.00E+00	3.60E-01	5.36E-03	5.20E-03	2.98E+01	5.09E+00*1	4.31E+01*2	3.06E-02

**Tabla 6. Perfil ambiental de los escenarios Cev.**

Escenario Impacto Ambiental	1 ref	2	3	4	5	6	7	8
Cambio climático (kg CO2 eq/m2)	6.84E+01	7.12E+01	5.28E+01	6.82E+01	1.17E+02	7.01E+01	7.37E+01	1.17E+02
Agotamiento de recursos abióticos (kg antimonio eq/m2)	3.18E-01	3.02E-01	2.27E-01	4.76E-01	6.08E-01	3.00E-01	3.65E-01	6.10E-01
Ecotoxicidad humana (kg 1-4-DCB eq/m2)	5.60E+00	5.64E+00	4.41E+00	2.14E+01	2.10E+01	5.60E+00	1.55E+01	2.10E+01
Acidificación (kg SO2 eq/m2)	1.76E-01	1.64E-01	1.24E-01	2.19E-01	7.03E-01	1.62E-01	2.40E-01	7.06E-01
Eutrofización (kg NOX eq/m2)	1.66E-01	1.57E-01	1.20E-01	2.21E-01	3.58E-01	1.55E-01	1.95E-01	3.58E-01
Consumo de recursos (kg/m2)	3.75E+02	3.72E+02	3.06E+02	3.75E+02	3.40E+02	3.70E+02	3.02E+02	3.41E+02
Energía renovable (MJ/m2)	6.13E+01	5.68E+01	4.53E+01	6.86E+02	5.79E+01	5.66E+01	6.02E+01	5.80E+01
Energía no renovable (MJ/m2)	7.27E+02	6.81E+02	5.14E+02	1.05E+03	1.41E+03	6.76E+02	8.30E+02	1.42E+03
Consumo de agua global (m3/m2)	6.18E+00	5.84E+00	5.54E-01	7.92E-01	1.18E+00	5.84E+00	6.15E+00	1.18E+00

**Tabla 7. Perfil ambiental de los escenarios Civ.**

Escenario Impacto Ambiental	1 ref	2	3	4	5	6	7
Cambio climático (kg CO2 eq/m2)	1.47E+01	2.31E+01	4.31E+01	4.46E+01	4.03E+01	5.08E+01	4.66E+01
Agotamiento de recursos abióticos (kg antimonio eq/m2)	7.30E-02	1.78E-01	2.33E-01	3.44E-01	1.81E-01	3.91E-01	3.60E-01
Ecotoxicidad humana (kg 1-4-DCB eq/m2)	1.53E+00	1.06E+01	7.69E+00	2.11E+01	3.74E+00	2.19E+01	2.14E+01
Acidificación (kg SO2 eq/m2)	3.94E-02	1.35E-01	1.33E-01	2.21E-01	9.99E-02	2.90E-01	2.73E-01
Eutrofización (kg NOX eq/m2)	3.75E-02	9.62E-02	1.10E-01	1.51E-01	9.95E-02	2.08E-01	1.94E-01
Consumo de recursos (kg/m2)	1.10E+02	4.19E+01	2.37E+02	8.07E+01	2.64E+02	9.87E+01	8.43E+01
Energía renovable (MJ/m2)	1.77E+01	2.56E+01	3.99E+01	4.44E+01	4.17E+01	5.67E+01	5.16E+01
Energía no renovable (MJ/m2)	1.66E+02	4.18E+02	5.32E+02	8.00E+02	4.08E+02	9.17E+02	8.44E+02
Consumo de agua global (m3/m2)	1.56E-01	5.77E-01	6.05E-01	1.11E+00	3.53E-01	1.24E+00	1.17E+00

## ACV DE LA GESTION DE RESIDUOS

Al clasificar el tipo de residuos, se puede concluir que los escenarios Civ generan entre un 89%-97% de los residuos reciclables, mientras que los Cev entre el 72%-94%. La mayoría de los residuos en ambos casos son inertes o no especiales. Al comparar la cantidad de residuos generados (RCD) en el consumo de materiales en la obra, se observa que los escenarios Civ generan un promedio de 5.7% de los residuos, a excepción del escenario 2 que genera un 7.5%. Este resultado se debe a la utilización de baldosas cerámicas. En el caso de los Cev, el porcentaje de los residuos generados es del 4.5%, excepto para el escenario de Referencia con 5.6% de los residuos es debido a la utilización de aislamiento de poliuretano, y el escenario 2 con 3.7% de los residuos debido a la combinación de la capa de mortero y bloques de arcilla.

El impacto ocasionado durante el transporte y el tratamiento de residuos (T2 + F5) de los Cev y Civ fueron evaluados separadamente con el fin de comparar las diferentes opciones de la gestión de residuos. Los resultados de estas fases se muestran en la figura 4. Por lo tanto, cuando se comparan las combinaciones Civ y Cev, se aprecia que aquellas que contienen residuos peligrosos, presentan un elevado crédito energético en el escenario de incineración, debido a la alta capacidad calorífica de estos residuos. El indicador ambiental del cambio climático para el tratamiento de RCDs a vertederos es la peor alternativa para todos los escenarios analizados, mientras

que la incineración y el reciclaje ofrece beneficios para el medio ambiente debido a la producción de energía y el ahorro de material, respectivamente. También se concluye que para los escenarios que contienen lana de vidrio como material aislante, plástico y residuos de envases, la mejor opción es el reciclaje.

## CONCLUSIONES

El presente estudio permite concluir que la metodología del Análisis de Ciclo de Vida (ACV) es una herramienta ambiental que permite la evaluación del impacto ambiental en los diferentes procesos constructivos que van desde la fabricación de los materiales hasta la fase de gestión de residuos. Como ejemplo ilustrativo se ha aplicado el ACV a una edificación en Cataluña durante la fase de construcción tomando escenarios reales que permiten combinar materiales y parámetros de diseño en dos sistemas constructivos: cerramientos exteriores verticales (Cev) para fachadas y cerramientos interiores verticales (Civ) para tabiques y divisorias. Un análisis más detallado de los resultados presentados permiten concluir que:

La utilización de acero representa el mayor aporte al impacto ambiental en la mayoría de las categorías estudiadas, en particular en la acidificación, cambio climático y el consumo de energía.

El uso de cal incrementa el consumo de agua como recurso, en tanto que el resto de materiales no requiere un elevado consumo de agua para su obtención.

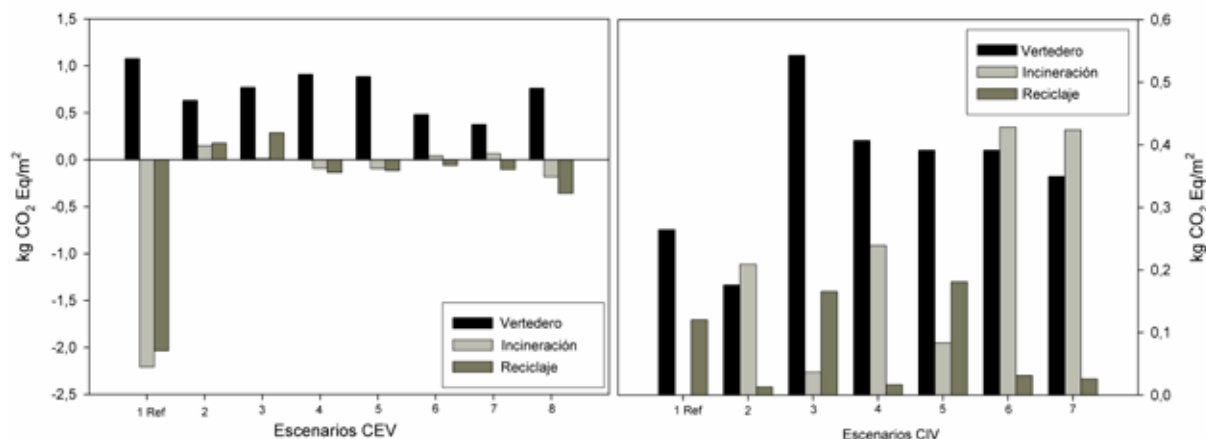


Figura 4. Impacto ambiental en los escenarios analizados.

La eficiencia en el uso de recursos se encuentra en el rango 70-90% para todos los escenarios comparados.

El crédito energético obtenido por la incineración de residuos hace que este tratamiento sea el más recomendado, en particular en aquellos casos en que se generan residuos peligrosos.

El reciclaje de los residuos es el tratamiento recomendado en el caso que se generen residuos plásticos.

Finalmente, la combinación del análisis de los materiales y la gestión de los residuos refleja la importancia de maximizar el reciclaje de aquellos materiales que generen un elevado impacto durante su fabricación.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en colaboración con el Centro Tecnológico de la Construcción (iMat, [www.imat.cat](http://www.imat.cat)), de Barcelona, España. El primer autor agradece al convenio de cooperación entre la Universidad Rovira i Virgili (Cataluña, España) y la Universidad de Pamplona (Colombia). Finalmente los autores agradecen al Ministerio del Medio Ambiente Español por su financiación en el proyecto "PRO-DECO" MMA A435/2007/3-03.1.

## BIBLIOGRAFIA

1. La construcción sostenible. Construcción verde, España. Física y Sociedad. [http://www.cofis.es/pdf/fys/fys13\\_09.pdf](http://www.cofis.es/pdf/fys/fys13_09.pdf). último acceso 2008-12-12
2. SEOPAN. Observatorio de la Construcción. Annual report on the construction 2006. <http://www.seopan.es/>, último acceso 2008-07-09
3. Comisión Europea (2000). Directorate-General Environment, Directorate E-Industry and Environment, ENVE.3-Waste Management, Management of Construction and Demolition Waste. Working Document No 1.
4. Kotaji S, Schuurmans A, Edwards S (2003): Life Cycle Assessment in building and construction: a state of the art report. Published by the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). ISBN 1880611597
5. Ortiz O, Bonnet C, Bruno JC, Castells F. (2009): Sustainability based on LCM of residential dwellings: A

case study in Catalonia, Spain. Building and Environment. Volume 44, Issue 3, March 2009, pages 584 – 594.

6. Ortiz O, Francesc C, Sonnemann G. (2009): Sustainability in the construction industry: a review of recent developments based on LCA. Construction and Building Materials. Volume 23, Issue 1, January 2009, pages 28-39.
7. Iniciativa del Ciclo de Vida. <http://lcinitiative.unep.fr/> último acceso 2008-06-04
8. International standardization Organization (ISO) (2006): Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework. ISO 14040.
9. Ecoinvent Centre (2006): ecoinvent data v1.3, Swiss Centre for life cycle inventories, [www.ecoinvent.ch](http://www.ecoinvent.ch). último acceso 2009-07-05
10. CER. Catalogo Europeo de Residuos (2000). 2000/532/EC. <http://www.environment-agency.gov.uk/commondata/acrobat/ewc.pdf>. último acceso 2008-06-04
11. Código Técnico de la Edificación. <[http://www.estif.org/fileadmin/downloads/CTE\\_solar\\_thermal\\_sections\\_ENGLISH.pdf](http://www.estif.org/fileadmin/downloads/CTE_solar_thermal_sections_ENGLISH.pdf)>. último acceso 2009-02-07

---

# *Estudio de viabilidad de la reutilización de baños de tintura textil*

V. López-Grimau\*, B. Amante García, M. C. Gutiérrez<sup>1</sup>

Departamento de Proyectos de Ingeniería. Escuela Técnica Superior de Ingenierías Industrial y Aeronáutica de Terrassa (ETSEIAT). Universitat Politècnica de Catalunya. <sup>1</sup>INTEXTER (Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial). Universitat Politècnica de Catalunya

---

*Viability study on the reuse of textile dye baths*  
*Estudi de viabilitat de la reutilització de banys de tintura tèxtil*

*Recibido: 20 de mayo de 2010; revisado: 21 de septiembre de 2010; aceptado: 12 de octubre de 2010*

## RESUMEN

En este trabajo se hace un estudio de viabilidad técnica y económica de la integración de un tratamiento de decoloración de baños agotados de tintura a un proceso de tintura textil convencional con el objetivo de reutilizar el agua tratada y en especial, de aprovechar la sal necesaria para realizar la tintura.

El tratamiento de decoloración se lleva a cabo en una célula electroquímica asistida por luz ultravioleta y el agua decolorada es almacenada en un depósito para su posterior reutilización en el proceso de tintura. La implementación de este sistema de tratamiento y reutilización permite ahorrar el 70% de agua y el 60% de la sal necesarios para preparar los baños de tintura. Lo que aparte de reportar un ahorro económico directo, también supone un ahorro en el canon de vertido de aguas residuales.

Por el contrario, si se quiere hacer un proceso ininterrumpido de sucesivas reutilizaciones, en algunas ocasiones y en función del color requerido, debe aumentarse la cantidad de colorante respecto de la fórmula inicial para evitar una merma en la calidad de las tinturas y precisamente por ello es importante la realización del estudio económico para demostrar su viabilidad.

**Palabras clave:** Agua, estudio de viabilidad, reutilización, tintura textil, tratamiento, sal.

## ABSTRACT

This paper is focussed in a study of technical and economic viability to integrate a decolourisation treatment of exhausted dye baths to a conventional textile dyeing process. The objective is to reuse treated water and specially, to recover the salt needed for dyeing.

The decolourisation treatment is carried out in an electrochemical cell assisted by ultraviolet light. The discoloured water is stored in a tank for reuse in a new dyeing process. The implementation of this treatment and reuse system allows to save 70% of water and 60% of the salt needed to prepare the dye baths. This system provides a direct

cost saving as well as a saving in the canon of wastewater discharge.

By another hand, if it is planned a continuous process of successive reuses, in some cases and depending on the color desired, it is required to increase the dye amount on the initial formula to avoid a reduction in the quality dyeing. For this reason, it is important to conduct the economic study to prove its viability.

**Keywords:** Water, viability study, reuse, textile dyeing, treatment, salt.

## RESUM

En aquest treball es fa un estudi de viabilitat tècnica i econòmica de la integració d'un tractament de decoloració de banys esgotats de tintura a un procés de tintura tèxtil convencional amb l'objectiu de reutilitzar l'aigua tractada i en especial, d'aprofitar la sal necessària per realitzar la tintura.

El tractament de decoloració es porta a terme en una cel·la electroquímica assistida per llum ultravioleta i l'aigua decolorada es emmagatzemada en un dipòsit per a la seva posterior reutilització en el procés de tintura. La implementació d'aquest sistema de tractament i reutilització permet estalviar el 70% d'aigua i el 60% de la sal necessària per a preparar els banys de tintura. Aquest fet a part de reportar un estalvi econòmic directe, també suposa un estalvi en el cànon d'abocament d'aigües residuals.

D'altra banda, si es vol desenvolupar un procés ininterromput de successives reutilitzacions, en algunes ocasions i en funció del color requerit, cal augmentar la quantitat de colorant respecte de la fórmula inicial per evitar una minva en la qualitat de les tintures i precisament per aquest motiu és important la realització de l'estudi econòmic per demostrar la seva viabilitat.

**Mots clau:** Aigua, estudi de viabilitat, reutilització, tintura tèxtil, tractament, sal.

---

**Autores para la correspondencia:** victor.lopez-grimau@upc.edu; beatriz.amante@upc.edu; gutierrez@intexter.upc.edu



## 1. INTRODUCCIÓN

La industria textil consume elevados volúmenes de agua en sus procesos de ennoblecimiento textil (preparación, tintura y acabado). Los efluentes de esta industria presentan una importante biodegradabilidad, obteniéndose buenos resultados de depuración mediante tratamiento biológico. No obstante, la característica común de las aguas residuales textiles es su elevada coloración. La presencia de color en los efluentes, principalmente cuando estos contienen colorantes reactivos residuales, supone un grave problema para el sector [1].

Los colorantes reactivos son ampliamente utilizados principalmente en el sector algodonero ya que dan lugar a tinturas sobre fibras celulósicas de elevada solidez. Sin embargo, estos colorantes presentan un grado de agotamiento bajo, entre el 60% y el 90%. El colorante que no pasa a la fibra queda hidrolizado en el baño, de manera que no se puede reutilizar y su degradación por tratamientos de depuración biológica es escasa, ya que son muy poco biodegradables.

La gran mayoría de colorantes textiles no son tóxicos, pero su presencia en el medio acuático impide que parte de la luz solar llegue al fondo de este, poniendo en peligro la subsistencia de las especies vegetales y animales de la zona. Además, tienen el inconveniente de provocar un desagradable efecto visual en los ríos, ya que pequeños residuos (del orden de mg/L) son capaces de producir una importante coloración. Por este motivo las administraciones encargadas de controlar los vertidos imponen limitaciones a la descarga de efluentes con color. En España, la tabla 3 (la más restrictiva) del Reglamento del Dominio Público Hidráulico (Real Decreto 849/1986) permite el vertido de efluentes coloreados si al diluirlos 20 veces no se aprecia visualmente el color.

Teniendo en cuenta la insuficiencia de la depuración biológica para eliminar el color y la necesidad de cumplir con una legislación cada vez más estricta, se debe recurrir a otros tipos de soluciones. Así, existen diferentes técnicas para decolorar los efluentes textiles, entre las que destacan: la adsorción sobre carbón activo [2,3], los procesos de coagulación-floculación [4], el tratamiento con ozono [5] y los procesos de membrana (nanofiltración y ósmosis inversa) [6, 7].

A parte de estos tratamientos ya aplicados en la industria, numerosos grupos de investigación están trabajando con nuevos métodos de eliminación del color, de entre los que destacan la selección de microorganismos capaces de degradar el colorante, la utilización de métodos de oxidación avanzada y la decoloración electroquímica.

De todas ellas, la fragmentación de la molécula de colorante por técnicas electroquímicas (decoloración electroquímica) presenta grandes ventajas en el tratamiento de las aguas residuales con mayor coloración procedentes de los baños agotados de tintura y que representan de 1/10 a 1/15 de los efluentes totales de una industria textil. Es un método fácilmente controlable (la dosificación del reactivo, el electrón, es simple) que tiene como único gasto el consumo eléctrico. No se añade ningún tipo de compuesto químico ya que en el caso de efluentes con colorantes reactivos, el electrolito necesario para realizar la electrólisis viene dado por la sal usada en la tintura. Al no añadir compuesto químico alguno (orgánico o inorgánico) no se aumenta ni la carga orgánica, ni la conductividad del efluente tratado, además de no producir residuos.

La tintura con colorantes reactivos a parte de ser intensiva en el consumo de agua requiere de la adición de grandes cantidades de sal que actúa de electrolito, ya sea NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en concentraciones que van de los 20 g/L a los 80 g/L en función de la intensidad de las tinturas. Esta sal no tiene afinidad por la fibra y es descargada en el baño residual de tintura y en los sucesivos baños de lavado del tejido teñido. Esta problemática hace especialmente interesante la posibilidad de reutilizar el agua y la sal de los baños residuales de tintura, una vez decolorados, para nuevos procesos de tintura con colorantes reactivos.

En nuestros estudios anteriores, se utilizó un reactor electrolítico comercial (Célula ECO 75) constituido por electrodos de Titanio/óxidos de Platino (Ti/PtOx) para decolorar baños simulados de tintura con colorantes reactivos, con el objetivo de optimizar el proceso electroquímico para tener el menor consumo eléctrico posible. A tal efecto el tratamiento electroquímico era asistido con la irradiación de luz solar o luz ultravioleta para alcanzar la completa decoloración del efluente cuando se habían aplicado bajas densidades de corriente [8, 9].

Este trabajo se centra en la reutilización de baños de tintura decolorados para realizar nuevas tinturas con colorantes reactivos con el objetivo de aprovechar la máxima cantidad de agua y de sal, en un proceso de sucesivas reutilizaciones sin que se vea afectada la calidad de las nuevas tinturas.

En primer lugar, se estudia la viabilidad técnica de este proceso de reutilización, evaluando la calidad de las tinturas con agua decolorada respecto a tinturas de referencia realizadas con agua de red descalcificada. Esta evaluación se realiza midiendo las diferencias de color de las reutilizaciones respecto de las tinturas de referencia.

Posteriormente, se estudia la viabilidad económica de aplicar este proceso de reutilización a escala industrial. Teniendo en cuenta los costes de inversión que esto implica para la industria y los ahorros o cobros que se pueden derivar de la implantación del sistema de reutilización de agua y sal.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En primer lugar, se plantea una solución técnica viable que garantice una reducción del consumo de agua y de sal. A continuación se hace un cálculo de periodo de retorno, en función de la inversión inicial necesaria para poner en práctica dicha solución. Para concluir se realizan una serie de recomendaciones para la mejor optimización en la aplicación de este sistema.

### 2.1 Proceso de tintura

De acuerdo al proceso convencional de tintura de fibras celulósicas se realizan tinturas por agotamiento sobre tejido de punto de algodón a una relación de baño de 1/10 (peso fibra/ volumen agua). Se seleccionan tres colorantes reactivos (fabricados por DyStar) de acuerdo con los tres colores básicos: azul, magenta y amarillo. Estos colorantes tienen como nombre comercial: Blue Navy Procion H-EXL, Crimson Procion H-EXL y Yellow Procion H-EXL.

Las tinturas individuales se realizan con cada colorante a una concentración de 3 g/L (3% p colorante/p fibra, relación de baño 1/10). También se realizan tricromías con los tres colorantes a una concentración de 1 g/L (1% p colorante/p fibra, relación de baño 1/10). Como electrolito de tintura se utiliza NaCl a una concentración de 80 g/L y

el álcali requerido en las tinturas de celulosa se prepara con una disolución de 5 g/L de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 0,5 g/L de NaOH.

## 2.2 Tratamiento de decoloración

Una vez finalizada la tintura el baño agotado de tintura es decolorado en el reactor electrolítico ECO 75 a una densidad de corriente de 6 mA/cm<sup>2</sup>, lo que supone un consumo eléctrico de 7 Wh/L. A esta densidad de corriente se obtienen decoloraciones superiores al 80%. La completa decoloración se alcanza después de irradiar el efluente durante una hora con luz ultravioleta.

## 2.3 Proceso de reutilización

Después del tratamiento electroquímico el efluente es almacenado en un tanque para su posterior reutilización. Seguidamente, se prepara el agua para ser reutilizada de acuerdo con los siguientes pasos:

- Reposición del agua perdida en la tintura por adsorción en el tejido y evaporación (30% del total).
- Cuantificación del NaCl recuperado y adición de la cantidad de NaCl necesaria
- Ajuste del pH a 7
- Adición de los colorantes para la nueva tintura

Se llevan a cabo series de diez reutilizaciones con cada uno de los colorantes por separado y con la tricromía. Para evaluar la evolución de la calidad de las tinturas en las sucesivas reutilizaciones se calculan las diferencias de color respecto a tinturas de referencia con agua de red descalcificada, se utiliza la fórmula de diferencias de color DE CMC (2:1) (norma UNE-EN ISO 105-J03: 1997). Esta fórmula es ampliamente utilizada en la industria textil en control de calidad y fija unas diferencias de color aceptables de una unidad ( $\text{DE CMC (2:1)} \leq 1$ ).

En el estudio de viabilidad económica de la aplicación industrial de la reutilización se plantean diferentes casos de estudio: máquinas de tintura de diferentes capacidades (100 Kg o 300 Kg, que corresponden a un consumo de agua de 1 m<sup>3</sup> y 3 m<sup>3</sup>, respectivamente) y tinturas en tonos intensos (3 g/L de colorante y 80 g/L de sal) o tonos claros (1 g/L de colorante y 20 g/L de sal). La información de precios de agua, sal y colorantes ha sido proporcionada por la empresa Dyetint S.C.C.P de Terrassa. Los precios de las instalaciones necesarias para implementar la reutilización (depósito, bomba centrífuga y tuberías) se han obtenido del Banco de Precios BEDEC del Instituto de Tecnología de la Construcción de Cataluña (ITEC). En el cálculo de costes de la nueva instalación para la reutilización del agua, no se tiene en cuenta el consumo eléctrico de la decoloración ya que ésta se debe realizar tanto si el agua se reutiliza, como si es descargada con el resto de aguas residuales.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de reutilización comporta el ahorro medio de un 70% de agua y de un 60% de la sal necesaria para llevar a cabo las tinturas. Estos porcentajes de recuperación se determinan experimentalmente, el agua y la sal no recuperados quedan adsorbidos por el tejido, que posteriormente es sometido a un proceso de lavado [8]. En la Figura 1 se presenta la evolución de las diferencias de color de las diferentes series de tintura llevadas a cabo con cada colorante y con la tricromía.

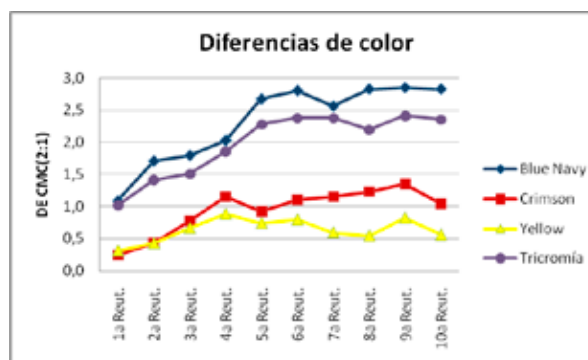


Figura 1. Evolución de las diferencias de color de las series de reutilización.

En la Figura 1 se observa como todas las reutilizaciones para tintura en amarillo presentan unas diferencias de color inferiores a la unidad. Para la tintura en magenta los valores de DE cmc (2:1) son ligeramente superiores a la unidad a partir de la tercera reutilización. En cambio las tinturas en azul y las tricromías presentan diferencias de color muy significativas respecto tinturas de referencia, en estos casos la reutilización comporta básicamente una caída de la intensidad de las tinturas. En cambio, se observa como los valores de DE se estabilizan a partir de la quinta reutilización, de manera que se vuelven independientes del número de reutilizaciones.

En este punto se estudia cual es el incremento mínimo de colorante sobre la fórmula inicial de tintura que se debe añadir al agua procedente de la última reutilización para obtener tinturas de calidad aceptable ( $\text{DE CMC (2:1)} \leq 1$ ) y convertir la reutilización en un proceso cíclico. Este incremento es de un 30% para tinturas en azul y de un 10% para tinturas en magenta. Cuando se realizan tricromías con agua reutilizada se debe aumentar la concentración de colorante en un 20%.

Una vez solucionada la viabilidad de la reutilización para obtener tinturas de calidad aceptable para la industria textil se pasa a realizar el estudio económico para verificar si la implantación de la reutilización del agua y sal en el proceso de tintura convencional es viable también a nivel económico. Para ello, de entrada el balance entre el ahorro de agua y de sal y el incremento de coste del colorante debe ser positivo.

En la Tabla 1 se calculan los balances entre el ahorro económico derivado de la reutilización de agua y sal y los incrementos de costes producidos por el aumento de colorante añadido. Se toman cuatro casos de estudio: tinturas en tonos intensos o en tonos claros y utilización de máquinas de 100 Kg o 300 Kg de capacidad.

En la Tabla 1 se comprueba como el proceso de reutilización arroja un balance positivo en todos los casos, este balance es proporcional a la capacidad de la máquina de tintura y más favorable cuando la tintura se realiza en tonos intensos, ya que estas tinturas requieren de una mayor concentración de sal que las tinturas en tonos claros, y la reutilización de gran cantidad de sal compensa el incremento de coste derivado de añadir más colorante para poder reutilizar. Con respecto al colorante de las tinturas el balance depende del porcentaje de incremento de colorante requerido para tener una calidad tintórea aceptable industrialmente y que es mayor para la tintura en azul que para el resto de colorantes.

**Tabla 1. Balances entre el ahorro de agua y de sal y el incremento de coste de colorante para máquinas de tintura de diferentes capacidades y dos tonos de tintura.**

	Máquina tintura de 300 Kg (3 m3 de agua)		Máquina tintura de 100 Kg (1 m3 de agua)	
	Tintura tono intenso (colorante 3%, sal 80 g/L)	Tintura tono claro (colorante 1%, sal 20 g/L)	Tintura tono intenso (colorante 3%, sal 80 g/L)	Tintura tono claro (colorante 1%, sal 20 g/L)
	Precios			
Colorante (€/Kg)	11			
Sal (€/Kg)	0,2			
Agua (€/m3)	2			
	Reutilización			
Incremento colorante				
Azul 30% (Kg)	2,7	0,9	0,9	0,3
Magenta 10% (Kg)	0,9	0,3	0,3	0,1
Tricromía 20% (Kg)	1,8	0,6	0,6	0,2
Ahorro agua 70% (m3)	2,1	2,1	0,7	0,7
Ahorro sal 60% (Kg)	144	36	48	12
Incremento colorante				
Azul 30% (€)	29,7	9,9	9,9	3,3
Magenta 10% (€)	9,9	3,3	3,3	1,1
Tricromía 20% (€)	19,8	6,6	6,6	2,2
Ahorro agua 70% (€)	4,2	4,2	1,4	1,4
Ahorro sal 60% (€)	28,8	7,2	9,6	2,4
	Balance tintura 300 Kg		Balance tintura 100 Kg	
Tintura Azul (€)	3,3	1,5	1,1	0,5
Tintura Magenta (€)	23,1	8,1	7,7	2,7
Tricromía (€)	13,2	4,8	4,4	1,6

En la Tabla 2 se presentan los costes derivados de la instalación requerida para implementar el proceso de reutilización del baño decolorado y adaptarlo al proceso de tintura textil convencional. Estos costes se derivarían básicamente de la instalación de un depósito y de una bomba centrífuga para cargar el depósito con mayor rapidez. La introducción de esta bomba no haría variar la instalación eléctrica ni requeriría la introducción de elementos de control automático. Se puede comprobar cómo estos costes no son elevados y podrían ser posiblemente cubiertos con capital efectivo, sin necesidad de solicitar financiación.

**Tabla 2. Costes de la instalación para la reutilización.**

	Máquina tintura de 300 Kg	Máquina tintura de 100 Kg
Depósito	1.740 € (12 m3)	980 € (3 m3)
Bomba centrífuga	720 € (10 m3/h)	360 € (3 m3/h)
Tuberías PVC (5 m)	25 €	25 €
Mano de obra (4 h)	120 €	120 €
TOTAL	2.605 €	1.485 €

En la Tabla 3 se presentan los ahorros económicos derivados de implementar el proceso de reutilización de agua y sal en el proceso de tintura y se comprueban los periodos de retorno de la inversión necesaria para que esta reutilización pueda llevarse a cabo. Se ha tomado como caso de estudio más común la realización de tricromías, que además supone un ahorro intermedio respecto a las tinturas con colorantes individuales. Los cálculos se han centrado en tinturas en tonos intensos realizadas en máquinas de tintura de 100 Kg y de 300 Kg de capacidad. Se calculan ahorros económicos y periodos de retorno

en función del número de tinturas que se realicen por día, entre 1 y 3 como máximo, fijando el número de días laborales por año en 220.

**Tabla 3. Ahorro económico y periodo de retorno de la inversión realizada para adaptar el proceso de tintura con el objetivo de reutilizar el agua y la sal.**

	300 Kg 1 tintura/día	300 Kg 2 tinturas/día	300 Kg 3 tinturas/día
Ahorro económico (€/año)	2.904	5.808	8.712
Periodo retorno	0,90 años	0,45 años	0,30 años
	11 meses	5 meses y medio	3 meses y medio
	100 Kg 1 tintura/día	100 Kg 2 tinturas/día	100 Kg 3 tinturas/día
Ahorro económico (€/año)	968	1.936	2.904
Periodo retorno	1,53 años	0,77 años	0,51 años
	18 meses	9 meses	6 meses

De la tabla anterior se desprende que la inversión requerida para implantar el proceso de reutilización esta justificada en todos los casos, si bien esta arroja un periodo de retorno más corto si se aplica a una máquina de tintura de alta capacidad (300 Kg) y que trabaje a pleno rendimiento (3 tinturas por día). Así se observa que el periodo de retorno de la inversión es corto en todos los casos, situándose el periodo de retorno más desfavorable en 18 meses para una máquina de 100 Kg y en 11 meses para una máquina de 300 Kg que realicen una única tintura por día, siendo los costes de inversión de 1.485 € y de 2.605 €, respectivamente.

---

A partir de los costes de inversión a desembolsar (Tabla 2) y del ahorro en costes de producción derivados de la reutilización (Tabla 3) se han calculado también el VAN y el TIR para un periodo de 5 años (con una inflación del 2%) y una tasa de descuento del 5%, obteniendo resultados que como era de esperar aconsejan llevar a cabo la inversión. De hecho la implantación de la reutilización en una máquina de tintura de 100 Kg de capacidad que únicamente realice una tintura por día de trabajo ya supone un VAN positivo superior a los 2.800 € y un TIR del 60%.

#### 4. CONCLUSIONES

El proceso de reutilización propuesto permite ahorrar un 70% de agua y un 60% de sal en la tintura de tejidos de algodón con colorantes reactivos. Para convertir la reutilización en un proceso cíclico donde se puedan llevar a cabo tinturas sucesivas sin que se vea perjudicada la calidad de estas es necesario el incremento del colorante añadido en un 30% para el azul, un 10% para el magenta y un 20% para hacer tricromías; mientras que no es necesario realizar ningún incremento de colorante amarillo para reutilizar con éxito el agua decolorada.

Los costes derivados de la instalación de reutilización son bajos y perfectamente asumibles por una industria textil pequeña y la reducción de costes anuales de producción es muy importante, de manera que la inversión está justificada en todos los casos planteados. Así, se recomienda realizar la instalación independientemente de la capacidad de la máquina de tintura o de la tonalidad de la tintura, pero el caso más interesante se plantea cuando esta reutilización de agua decolorada se lleve a cabo en máquinas de tintura de alta capacidad (300 Kg) que trabajen a pleno rendimiento (3 tinturas/día) y reservar la máquina de tintura para realizar tinturas en tonos intensos, ya que la reutilización es más ventajosa para este tipo de tinturas ya que requieren de una gran concentración de sal, produciéndose una reducción de consumo importante de la misma.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha recibido el soporte económico del Ministerio Español de Educación y Ciencia (proyectos: CTM2004-05774-C02-01/TECNO y CTM2007-66570-C02-01).

#### BIBLIOGRAFÍA

1. ICAEN. "Ús racional de l'aigua al sector d'ennobliment del textil", Generalitat de Catalunya, Institut Català d'Energia, Barcelona, 1998.
2. Sanghi, R. and Bhattacharya, B., "Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents". *Coloration Technology*, Vol. 118, 2002, pp. 256-269.
3. Martín M.J., Artola A., Balaguer M.D., Rigola M., "Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions". *Chemical Engineering Journal*, Vol. 94 (3), 2003, pp. 231-239.
4. Golob V., Vinder A., Simonic, M., "Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents". *Dyes and Pigments*, Vol. 67 (2), 2005, pp. 93-97.
5. Arslan-Alaton I., Kornmueller A., Jekel M.R., "Contribution of free radicals to ozonation of spent reactive dyebaths bearing aminofluorotriazine dyes". *Coloration Technology*, Vol. 118, 2002, pp. 185-190.
6. Koyuncu I., "Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: Effects of feed concentration and cross flow velocity". *Desalination*, Vol. 143, 2002, pp. 243-253.
7. Marcucci M., Ciardelli G., Matteucci A., Ranieri L., Russo M., (2002) "Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes". *Desalination*, Vol.149, 2002, pp. 137-143.
8. Gutiérrez M.C., López-Grimau V., Riera-Torres M., Vilaseca M., Crespi M., "Tratamiento electroquímico y reutilización de efluentes de tintura". *Revista de Química Textil*, Vol. 191, 2009, pp. 40-46.
9. López-Grimau V., Gutiérrez M.C., "Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light". *Chemosphere*, Vol. 62, 2006, pp. 106-112.

---

# *Búsqueda de modelos QSAR para la actividad repelente de sesquiterpenos naturales frente al mosquito de la Fiebre Amarilla, *Aedes aegypti**

**Ramón García-Domenech\*, Pablo García-Mujica, Úrsula Gil, Cristina Casanova, Joycelyna Mireilli Beltrán, Jorge Gálvez.**  
Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, Universitat de València,  
Avda. V.A. Estellés, s/n, 46100- Burjassot, Valencia, España.

---

*Search of QSAR models for natural sesquiterpenes repellent activity against the Yellow Fever mosquito, *Aedes aegypti**

*Cerca de models QSAR per a l'activitat repel·lent de sesquiterpens naturals front al mosquit de la Febre Groga, *Aedes aegypti**

*Recibido: 26 de julio de 2010; revisado: 15 de septiembre de 2010; aceptado: 17 de septiembre de 2010*

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo ha sido desarrollar modelos QSAR aplicando la topología molecular y el análisis de regresión multilíneal para la predicción de la repelencia espacial frente al mosquito de la Fiebre Amarilla, *Aedes aegypti* de un grupo de sesquiterpenos naturales. Validados los modelos, se realiza un cribado molecular y se seleccionan nuevos sesquiterpenos potencialmente activos.

**Palabras clave:** Sesquiterpenos, repelentes de mosquitos, índices topológicos, análisis de regresión multilíneal, relaciones cuantitativas estructura-actividad, RCEA

## SUMMARY

The aim of this study was to develop QSAR models using molecular topology and multilinear regression analysis for predicting the spatial repellency against the Yellow Fever mosquito, *Aedes aegypti* from a group of natural sesquiterpenes. Validated models, molecular screening is performed and selected new sesquiterpenes potentially active.

**Key words:** Sesquiterpenes, mosquito repellency, topological descriptors, multilinear regression analysis, quantitative structure-activity relationships, QSAR

## RESUM

L'objectiu d'aquest treball consisteix en desenvolupar models QSAR aplicant la topologia molecular i l'anàlisi de regressió multilíneal per a la predicció de l'activitat repel·lent espacial front al mosquit de la Febre Groga, *Aedes aegypti*, d'un grup de sesquiterpens naturals. Un cop validats els models, es realitza un cribatge molecular i es seleccionen nous sesquiterpens potencialment actius.

**Mots clau:** Sesquiterpens, Repel·lents de mosquits, Índexs topològics, Anàlisi de regressió multilíneal, Relacions quantitatives estructura-activitat, RCEA

---

\* Correspondencia autor:  
Tel. +34 963544291 E-mail: [ramon.garcia@uv.es](mailto:ramon.garcia@uv.es)

## 1. INTRODUCCIÓN

Extensas, y cada vez más numerosas, son las regiones del planeta en las que las enfermedades vectorizadas por mosquitos, tales como la malaria, el dengue, la fiebre amarilla o el virus del Nilo occidental, representan una realidad que genera en materia de investigación una frenética actividad por parte de los investigadores en cuanto a la búsqueda de medidas paliativas frente a estas.

Los mosquitos, a través del olor corporal y la exhalación de dióxido de carbono, localizan a sus huéspedes [1]. Partiendo de esta base la protección personal frente a las picaduras de mosquito es una de las más importantes medidas de prevenir la transmisión de las enfermedades transmitidas por ellos [2].

El uso de un repelente por parte de una persona, presenta a esta como no atractiva o inapetente para el mosquito, siendo este consecuentemente repelido [3]. El repelente de mosquitos más usado hasta el momento es un producto químico de origen sintético denominado N,N-diethyl-3-metilbenzamida (DEET).

El DEET es un repelente efectivo, pero se han dado casos de toxicidad baja-moderada en humanos, tales como irritación de mucosas [4, 5]. Además se han presentado resistencias en *Drosophila melanogaster* [6]. Debido a estos efectos indeseables, la investigación de repelentes de origen natural se presenta como una opción plausible en la búsqueda de medidas, seguras, eficaces y económicas, en una época, esta en que vivimos, donde las exigencias en los marcos legislativos y la opinión pública no dejan más que ver una negativa conjunta cada vez mayor hacia los compuestos de síntesis [7, 8].

Las propiedades repelentes de ciertas plantas frente a artrópodos plaga eran ya bien conocidas antes de la aparición de compuestos químicos de síntesis. Aunque la búsqueda de nuevos compuestos naturales sea prometedora, el número de plantas por estudiar resultaría verdaderamente abrumador, ya no sólo en cuanto a la cantidad sino que también en cuanto al esfuerzo en tiempo y dinero. Es

en esta perspectiva donde los métodos QSAR constituyen una alternativa que evita o reduce considerablemente tan costosos esfuerzos.

La búsqueda de modelos QSAR para la predicción de propiedades físicas, fisicoquímicas o biológicas es un área de investigación de gran interés [9-10]. El grado de conocimiento de la estructura de una molécula es un aspecto imprescindible para encontrar eficientes relaciones estructura-actividad. En este sentido, la topología molecular se ha convertido en una herramienta útil en la búsqueda de modelos QSAR. A partir de ella se puede caracterizar de una forma rápida y sencilla la estructura de una molécula a través de los correspondientes descriptores topológicos [11].

La aplicación de la topología molecular en la búsqueda de modelos de predicción QSAR se ha utilizado con éxito en el campo del diseño de fármacos antiparasitarios [12-14] y compuestos activos frente a diversos vectores transmisores de enfermedades parasitarias [15-18].

El objetivo del presente trabajo es la búsqueda de modelos topológico-matemáticos para la predicción de la actividad repelente frente al mosquito de la Fiebre Amarilla de un grupo de sesquiterpenos de origen natural utilizando el análisis de regresión multilínea, y su aplicación a la búsqueda de nuevos compuestos potencialmente activos.

## 2. MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1 Compuestos analizados

En este estudio hemos seleccionado un grupo de 13 sesquiterpenos de origen vegetal que han sido aislados, purificados y ensayados en función de su estructura química y su repelencia espacial contra el mosquito de La Fiebre Amarilla, *Aedes aegypti*. Todos los compuestos estudiados fueron extraídos de las plantas *Amirys balsamifera* y *Fokienia hodginsii* [19]. La figura 1 muestra las estructuras químicas de los sesquiterpenos utilizados en el análisis QSAR.

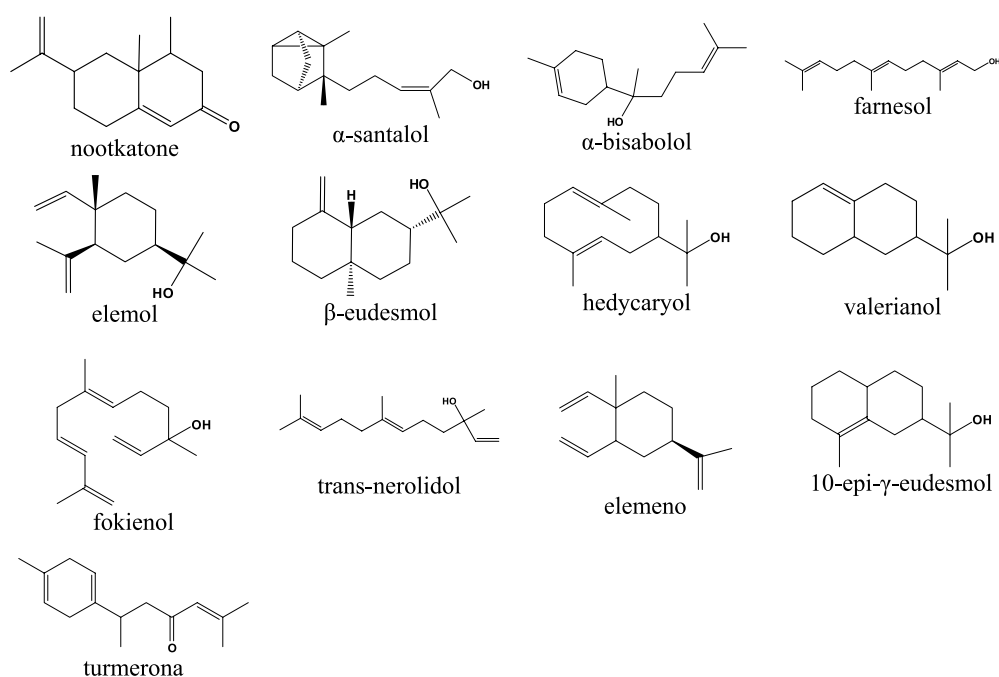


Figura 1 Estructuras químicas de los sesquiterpenos utilizados en el análisis QSAR.

## 2.2 Ensayos de repelencia

Los bioensayos se realizaron conforme a la metodología de Paluch *et al* [19] durante un período de 5 días. Se trabajó con grupos de 20 mosquitos *Aedes aegypti*, (cepa Liverpool) de una colonia establecida en el laboratorio. Sólo se utilizaron mosquitos hembra en las pruebas y tenían al menos 5 días. Después de la observación de la distribución de los mosquitos dentro del recinto en donde se utilizó el producto a ensayar, se determinó el porcentaje de repelencia a diferentes tiempos de exposición a partir de la siguiente fórmula:

Repelencia espacial promedio (%) =  $[(n^{\circ} \text{ mosquitos en zona sin tratamiento} - n^{\circ} \text{ mosquitos en zona tratada})/20] \times 100$

La tabla I muestra los valores promedios (%) de la repelencia espacial experimental de cada compuesto a 60, 90, 120 y 180 minutos de exposición [19].

## 2.3 Descriptores topológicos

La caracterización de las estructuras de cada uno de los sesquiterpenos analizados se realizó calculando un conjunto de índices topológicos. Para ello, cada molécula se asimila a un grafo en donde cada vértice representa a un átomo y cada eje a las conexiones existentes entre ellos. A partir del grafo, se construye la matriz topológica cuyos elementos adquieren valores nulos o no en función de las conexiones existentes entre dichos elementos en el grafo. El tratamiento posterior de la matriz topológica conduce a los índices topológicos que caracterizan a ese grafo de una manera rápida y sencilla.

En este trabajo se ha utilizado el programa Dragon [11] a partir del cual se obtienen un conjunto amplio de descriptores topológicos.

## 2.4 Algoritmos QSAR: Análisis de regresión multilíneal

La búsqueda de los modelos topológicos QSAR desarrollados en este trabajo se ha realizado mediante análisis de regresión multilíneal, ARML, con la ayuda del programa Statistica 8.0, [20] utilizando los índices topológicos como variables independientes y la repelencia espacial promedio (%), en su transformación logarítmica, logRep, a diferentes tiempos de exposición como variables dependientes.

El programa Statistica analizó los índices topológicos y la repelencia para cada tiempo (60, 90, 120 y 180 minutos) y buscó la mejor regresión con 1, 2 y 3 variables. El estudio

estadístico de la función seleccionada se hace atendiendo al número de casos utilizados (N), el coeficiente de correlación (R), varianza de la propiedad (R<sup>2</sup>), el error estándar de estimación, (EEE), el valor de Fisher (F) y la significación estadística (p).

La validación de los modelos de predicción seleccionados se ha hecho mediante una validación cruzada tipo "leave-one-out" [21, 22].

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La búsqueda de relaciones cuantitativas estructura-actividad con un grupo de sesquiterpenos de origen vegetal y la actividad repelente espacial frente al mosquito *Aedes aegypti* ha sido objeto de estudio recientemente por el grupo de Paluch *et al.* [19]. En dicho estudio utilizan como descriptores de la estructura molecular, parámetros fisicoquímicos y mecanocuánticos tales como el coeficiente de partición octanol/agua, logP, presión de vapor, logVP, constante de Henry, refracción molar, momento bipolar, polarizabilidad, energías LUMO y HOMO así como topológicos como el índice de Wiener y los índices de conectividad molecular  $\chi_i$ . Los primeros se encuentran sujetos a un error experimental que acompaña su determinación y a un tiempo de cálculo considerable.

Con el objeto de evitar esos problemas, en este trabajo se utiliza exclusivamente índices topológicos los cuales son fáciles, rápidos y precisos de calcular.

Con la ayuda del programa Statistica y el módulo estadístico de regresión multilíneal se buscan las mejores funciones de predicción con 1, 2 o 3 variables. La tabla II recoge los mejores modelos de predicción de actividad repelente obtenidos para cada tiempo de exposición así como los parámetros estadísticos que acompañan a cada modelo. En todos ellos intervienen los índices topológicos ZM1 (primer índice del grupo de Zagreb que se obtiene como suma del cuadrado de la valencia topológica de todos los vértices del grafo molecular) y MPC05 (suma de todos los caminos de orden cinco existente en el grafo molecular). En el modelo obtenido para 180min. aparece una tercera variable,  $CX4P = \chi_p^4 / \chi_p^v$  que evalúa la conectividad entre los átomos de la molécula separados por cuatro enlaces y la presencia de heteroátomos (átomos diferentes a C y H). El cálculo pormenorizado de estos índices puede consultarse en la referencia [11].

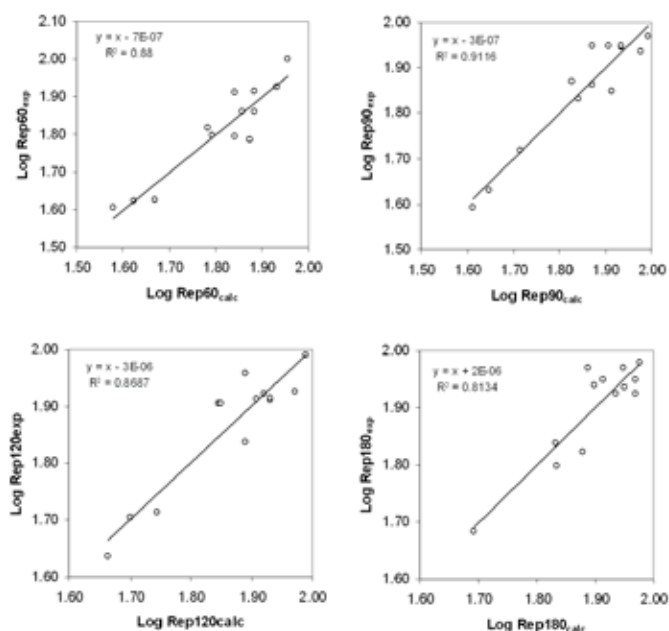
**Tabla I** Repelencia espacial experimental y calculada para cada compuesto sesquiterpénico a partir de los modelos topológicos de predicción seleccionados para cada tiempo de exposición.

	Repelencia espacial promedio (%)							
	60 min		90 min		120 min		180 min	
	Exp(%)	Calc(%)	Exp(%)	Calc(%)	Exp(%)	Calc(%)	Exp(%)	Calc(%)
nootkatone	42.1	46.6	52.3	51.9	51.7	55.5	62.9	68.1
$\alpha$ -santalol	65.7	60.9	67.7	69.4	80.5	70.2	87.1	79.2
$\alpha$ -bisabolol	61.1	74.9	70.5	81.8	83.6	83.2	84	93.1
farnesol	41.9	42.0	42.6	44.5	50.7	50.3	68.8	68.0
elemol	84.2	85.8	86.3	95.0	84.2	93.8	88.9	92.9
$\beta$ -eudesmol	72.3	76.7	88.4	86.0	81.6	85.4	86.1	89.1
hedycaryol	100.0	90.1	92.9	98.5	97.7	97.7	95.3	94.8
valerianol	72.5	72.1	88.8	80.8	81.9	81.0	84.2	86.1
fokienol	81.6	69.3	88.5	74.3	90.8	77.6	93.1	77.2
trans-nerolidol	62.3	69.3	72.9	74.3	68.7	77.6	66.5	75.6
elemeno	40.4	37.9	39.2	41.0	43.3	46.2	48.2	49.1
10-epi- $\gamma$ -eudesmol	82.2	76.7	88.8	86.0	82.2	85.4	93.3	88.9
turmerona	62.7	62.0	74.2	67.3	80.4	70.7	88.9	81.9

**Tabla II** Modelos topológicos de predicción y parámetros estadísticos seleccionados para cada tiempo.

Tiempo	Función de predicción seleccionada (Log)				Parámetros estadísticos				
	Intercepto	ZM1	MPC05	CX4P	R <sup>2</sup>	Q <sup>2</sup>	EEE	F	p
60 min	-1.540	0.054	-0.027	-	0.880	0.808	0.047	36.7	0.0000
90 min	-1.596	0.056	-0.027	-	0.912	0.866	0.041	51.6	0.0000
120 min	-1.039	0.047	-0.023	-	0.869	0.770	0.043	33.1	0.0000
180 min	-1.426	0.033	-0.014	1.179	0.813	0.636	0.044	13.1	0.0012

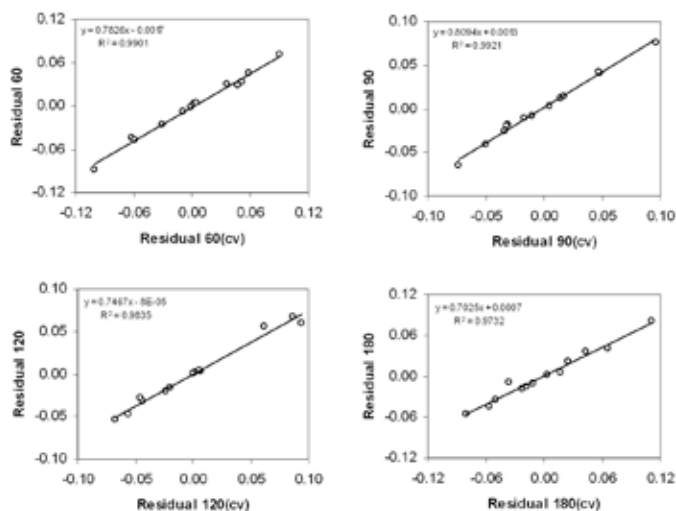
La figura 2 muestra los resultados de predicción obtenidos para cada tiempo al graficar el logaritmo del porcentaje de repelencia experimental de cada compuesto,  $\log\text{Rep}_{\text{exp}}$ , frente a  $\log\text{Rep}_{\text{calc}}$ . Todos los modelos muestran valores de  $R^2 > 0.80$  lo que significa una explicación de la varianza de la propiedad del grupo de compuestos analizados superior al 80%.



**Figura 2.-** Representación gráfica de la repelencia espacial experimental frente a la calculada para cada compuesto y tiempo analizado.

La Tabla I muestra así mismo el valor del porcentaje de repelencia calculado para cada compuesto y tiempo de exposición utilizado a partir de las ecuaciones de predicción seleccionadas (con el  $\log\text{Rep}_{\text{calc}}$  obtenido para cada tiempo y ecuación, se calcula el porcentaje de repelencia a través del valor antilogarítmico,  $10^{\log\text{Rep}_{\text{calc}}}$ ). Como puede observarse, en términos generales, los valores calculados están en concordancia con los experimentales tanto para los compuestos con elevado porcentaje de repelencia (ver hedycaryol), como bajo (ver farnesol y elemeno). Si nos fijamos en el error estandar de estimación que acompaña a cada función de predicción, (EEE= 0.047, 0.041, 0.043 y 0.044 correspondientes a los modelos obtenidos a 60, 90, 120 y 180 min, respectivamente) observamos que es relativamente bajo en relación con el intervalo numérico en el que se mueve la propiedad estudiada,  $\log\text{Rep}$ , representando el 11.9%, 10.9%, 12.1% y 14.8% de dicha variabilidad. Si tenemos en cuenta que estamos

trabajando con una propiedad biológica sujeta a un discreto error experimental en su determinación, estos resultados avalan los modelos de predicción seleccionados. Para validar las funciones seleccionadas, se realizó una validación cruzada tipo *leave-one-out* a cada una de ellas. La validación consiste en reservar un caso (compuesto) del grupo, obtener el modelo con los restantes N-1 compuestos y predecir el valor de la propiedad del caso eliminado. El proceso se repite tantas veces como compuestos hay en el grupo. Con los valores de predicción obtenidos de esta forma, se calcula el coeficiente de predicción,  $Q^2$ , de forma similar a como se obtiene  $R^2$  con el grupo completo. El valor de  $Q^2$  es indicativo de la calidad del modelo seleccionado. Valores de  $Q^2 > 0.7$  son considerados como aceptables. En nuestro caso se obtuvieron  $Q^2 = 0.808, 0.866, 0.770$  y  $0.636$  para 60, 90, 120 y 180 min, respectivamente. Todos los modelos, excepto el obtenido a 180 min mostraron valores de  $Q^2 > 0.7$ , lo cual nos indica que este último es menos estable que los demás y, por tanto, los valores de predicción obtenidos con el mismo, se han de tomar con cierta reserva. La figura 3 muestra los valores de los residuales ( $\log\text{Rep}_{\text{exp}} - \log\text{Rep}_{\text{calc}}$ ) obtenidos con la función seleccionada frente a los residuales de la validación cruzada para cada compuesto y tiempo de exposición. En todos los casos existe una excelente correlación entre ambos residuales ( $R^2 > 0.973$ ) lo cual es indicativo de que los modelos son de utilidad para la predicción de todos los compuestos que forma el grupo de sesquiterpenos analizados.



**Figura 3.-** Representación gráfica de los residuales obtenidos con cada compuesto frente a los residuales de la validación cruzada.



Además, los parámetros estadísticos que acompañan a cada función son equiparables, incluso mejores que los obtenidos por Paluch et al. Si comparamos sus coeficientes de regresión y de predicción,  $R^2$  y  $Q^2$ , (a 60 min:  $R^2=0.82$  y  $Q^2=0.73$ ; 90 min:  $R^2=0.85$  y  $Q^2=0.69$ ; 120 min:  $R^2=0.83$  y  $Q^2=0.72$ ; 180 min:  $R^2=0.89$  y  $Q^2=0.75$ ) [19] todos ellos con funciones de tres variables, salvo a 180 min, los modelos obtenidos en este trabajo y con sólo dos variables topológicas son más predictivos.

El interés más importante de cualquier modelo QSAR es poder aplicarlo a la predicción de la propiedad estudiada a compuestos diferentes al grupo de trabajo. En nuestro caso se podrían seleccionar nuevos compuestos potencialmente repelentes y con estructura preferentemente sesquiterpénica.

En este sentido hemos realizado un pequeño estudio de predicción con los compuestos naturales recogidos en la base molecular MicroSource Discovery Systems, [23] y centrándonos en los sesquiterpenos presentes en dicha base (alrededor de sesenta). La Tabla III recoge algunos

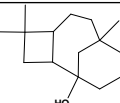
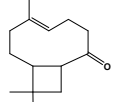
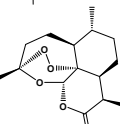
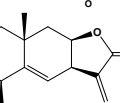
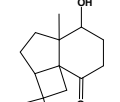
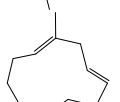
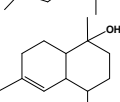
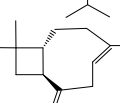
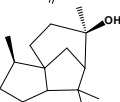
de estos compuestos y los valores estimados de la repelencia espacial a cada tiempo aplicando las ecuaciones de predicción seleccionadas. Algunos de los compuestos seleccionados poseen además actividad antiparasitaria (artemisinina como antimalárico [24], helenina como anti-helmíntico [25] o el cedrol como acaricida [26]) lo que favorecería aún más su utilidad como antiparasitarios.

La siguiente etapa, lógicamente debe ser la realización de los correspondientes ensayos experimentales de repelencia para corroborar las predicciones obtenidas con los modelos aquí presentados.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Master Internacional en Enfermedades Parasitarias Tropicales (Universitat de Valencia, Curso 2009-2010) y el Ministerio de Educación e Innovación (proyecto SAF2009-13059-C03-02).

**Tabla 3.- Cribado molecular y selección de potenciales sesquiterpenos con actividad repelente.**

Sesquiterpeno	Estructura	Repelencia espacial estimada (%)			
		60 min	90 min	120 min	180 min
$\beta$ -CARYOPHYLLENO ALCOHOL		78.2	89.7	87.2	85.4
15-NORCARYOPHYLLEN-3-ONE		59.0	64.9	67.8	73.4
ARTEMISININA		64.1	77.5	74.2	-
HELENINA		73.6	84.3	82.7	-
3-NOR-3-OXOPANASINSAN-6-OL		35.2	40.4	43.8	76.1
$\alpha$ -HUMULENO		51.1	54.9	59.7	55.9
CADIN-4-EN-10-OL		43.8	48.8	52.6	70.6
CARYOPHYLLENO [t(-)]		35.7	38.8	43.9	48.4
CEDROL		37.5	43.0	46.2	70.3

---

## BIBLIOGRAFIA

1. Bowen, M.F. The sensory physiology of host-seeking behavior in mosquitoes. *Annu Rev Entomol*, **36**, 139-158, 1991.
2. Fradin, M. Mosquitoes and Mosquito Repellents: A Clinician's Guide. *Annals of Internal Medicine*, **128**, 931-940, 1998.
3. Maibach, H.; Skinner, W.; Strauss, W. and Khan, A. Factors that attract and repel mosquitoes in human skin. *Journal Of the American Medical Association*, **196**, 263-266, 1966.
4. Briassoulis, N. and Hatzis, T. Toxic encephalopathy associated with use of DEET insect repellents: a case analysis of its toxicity in children. *Human Experimental Toxicology*, **20**, 8-14, 2001.
5. Bell, J.; Veltri, J. and Page, B. Human exposures to N, N-diethyl-m-toluamide insect repellents reported to the American Association of Poison Control Center, 1993-1997. *Int J Toxicol*, **21**, 341-352, 2002.
6. Reeder, N. L.; Ganz, P. H.; Carlson, J. R. and Saunders, C. W. Isolation of a DEET-insensitive mutant of *Drosophila melanogaster* (Diptera: Drosophilidae). *J Econ Entomol*, **94**, 1584-1588, 2001.
7. Coats, J. R. Risks from natural versus synthetic insecticides. *Annu Rev Entomol*, **39**, 489-515, 1994.
8. Isman, M. B. Botanical insecticides, deterrents and repellents in modern agriculture and an increasingly regulated world. *Annu Rev Entomol*, **51**, 45-66, 2006.
9. Kier, L. B. and Hall, L. H. Molecular Connectivity In Structure-Activity Analysis. *Research Studies Press, Letchworth, UK*, 1986.
10. Devillers, J. and Balaban, A.T. Eds. Topological Indices and Related Descriptors in QSAR and QSPR; Gordon and Breach Science Publishers: Singapore 1999.
11. Todeschini, R. and Consonni, V., Molecular Descriptors for Chemoinformatics, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Second Edition, 2009.
12. Gozalbes, R.; Brun-Pascaud, M.; Garcia-Domenech, R.; Galvez, J.; Girard, P. M.; Doucet, J. P.; et al. Anti-Toxoplasma activities of 24 quinolones and fluoroquinolones in vitro: prediction of activity by molecular topology and virtual computational techniques. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **44(10)**, 2771-6, 2000.
13. Mahmoudi, N.; Garcia-Domenech, R.; Galvez, J.; Farhati, K.; Franetich, J.F.; Sauerwein, R.; Hannoun, L.; Derouin, F.; Danis, M. and Mazier, D. New active drugs against liver stages of Plasmodium predicted by molecular topology, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **52(4)**, 1215-1220, 2008.
14. Garcia-Domenech, R.; Galvez, J.; De Julian-Ortiz, J.V. and Pogliani, L. Some New Trends In Chemical Graph Theory. *Chemical Reviews*, **108**, 1127-1169, 2008.
15. García-Domenech, R., Bernués, A., Santos-Berrido, E., Diaz, D. and Galvez, J. Application of molecular topology in the prediction of vapor pressure and mosquito repellent activity of a group of compounds derived from N, N-diethyl-m-toluamide, *Afinidad*, **66**, 439-444, 2009.
16. Galvez, J.; de Julian-Ortiz, J. V. and Garcia-Domenech, R. Application of molecular topology to the prediction of potency and selection of novel insecticides active against malaria vectors. *Theochem*, **727(1-3)**, 107-13, 2005.
17. Grodnitzky, J. A. and Coats, J. R. QSAR evaluation of monoterpenoids insecticidal activity. *J Agric Food Chem*, **50**, 4576-4580, 2002.
18. García-Domenech, R.; Aguilera, J.; El Moncef, A.; Pocovi, S. and Gálvez J. Application of molecular topology to the prediction of mosquito repellents of a group of terpenoid compounds, *Molecular Diversity*, **14**, 321-329, 2010.
19. Paluch, G.; Grodnitzky, J.; Bartholomay, L. and Coats, J. R. Quantitative Structure-Activity Relationship of Botanical Sesquiterpenes: Spatial and Contact Repellency to the yellow fever mosquito, *Aedes aegypti*. *J Agric Food Chem*, **57**, 7618-7625, 2009.
20. STATISTICA version 8.0, Statsoft I.
21. Besalu, E. Fast Computation Of Cross-validated Properties In Full Linear Leavemany-out Procedures. *Journal Mathematical Chemistry*, **29**, 191-204, 2001.
22. Gramatica, P. Principles of QSAR models validation: internal and external. *QSAR Comb Sci*, **26**, 694-701, 2007.
23. MicroSource Discovery Systems, <http://www.msdiscovery.com/index.html>
24. Klayman, D.L., Qinghaosu (Artemisinin): An Antimalarial Drug from China. *Science*, **228**, 1049, 1985.
25. Tsuda, K.; Tanabe, K.; Iwai, I.; Funakoshi, K., The Structure of Alantolactone. *J Am Chem Soc*, **79**, 5721-5724, 1957.
26. Breitholle, E.G. and Fallis, A.G. Total synthesis of (+,+-)-cedrol and (+,+-)-cedrene via an intramolecular Diels-Alder reaction. *J Org Chem*, **43**, 1964-1968, 1978.

---

# *Integración de masa para la prevención de la contaminación*

**\*Meilyn González Cortés<sup>1</sup>, Yenlys Catá Salgado, Erenio González Suárez<sup>1</sup>**

**<sup>1</sup>Centro de Análisis de Procesos. Facultad de Química Farmacia. Universidad Central de Las Villas; Carretera a Camajuaní km 5 y ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.**

---

*Mass integration for pollution prevention  
Integració de massa per a la prevenció de la contaminació*

*Recibido: 15 de junio de 2009; revisado: 29 de junio de 2010; aceptado: 13 de julio de 2010*

## **RESUMEN**

La minimización de residuos se ha convertido en un aspecto fundamental en las industrias de procesos, motivado principalmente por el incremento de los costos de disposición, las responsabilidades legales y las regulaciones ambientales que cada vez con mayor fuerza se imponen a las industrias. Para la prevención de la generación de residuales en los procesos pueden emplearse técnicas de integración de masa, herramientas sistemáticas y genéricas como el diagrama fuente-sumidero, diagrama de ruta, redes de intercambio de masa, entre otras. En el trabajo se realiza una revisión bibliográfica de las herramientas de integración de masa empleadas para la prevención de la contaminación. Se exponen bibliografías sobre casos en las que estas herramientas han sido aplicadas con efectividad para resolver problemas ambientales. Se realiza un análisis detallado del diagrama fuente sumidero, muy útil para identificar oportunidades de reciclado y mezcla e intersección de corrientes en un proceso.

**Palabras claves:** integración de masa, prevención de la contaminación, diagrama fuente sumidero

## **SUMMARY**

Residual minimization has become a fundamental aspect in process industries, mainly as a result of increasing disposal costs, and growing legal responsibilities and environmental regulations imposed on industries. Preventing process residuals generation can include mass integration techniques, systematic and generic tools such as the source-sink diagram, path diagram, and mass exchange networks, among others. This work presents a bibliographical revision of mass integration tools used for preventing pollution. Some cases from the literature are exposed

in which these tools have been effectively applied to solve environmental problems. A detailed analysis of the source-sink diagram is carried out, which is useful to identify opportunities to recycle, mix and intersect flows in a process.

**Key-words:** mass integration, pollution prevention, source sink diagram

## **RESUM**

La minimització de residus s'ha convertit en un aspecte fonamental en les indústries de processos, motivat principalment per l'increment dels costos de deposició, les responsabilitats legals i les regulacions ambientals que s'imposen cada vegada amb més força a les indústries. Per a la prevenció de la generació de fraccions residuals en els processos, hom pot emprar tècniques d'integració de massa, eines sistemàtiques i genèriques com el diagrama font-embornal, diagrama de ruta i xarxes de bes-canvi de massa, entre d'altres. En aquest treball, es realitza una revisió bibliogràfica de les eines d'integració de massa emprades per a la prevenció de la contaminació. S'exposa la bibliografia sobre casos en els que aquestes eines s'han aplicat amb efectivitat per resoldre problemes ambientals. Es realitza una anàlisi detallada del diagrama font-embornal, molt útil per identificar oportunitats de reciclatge, mescla i intersecció de corrents en un procés.

**Mots clau:** integració de massa, prevenció de la contaminació, diagrama font-embornal

**\*Correspondencia autores:** M. González: Tel. 053 42 281164; mgonzalez@uclv.edu.cu, Y. Catá: yenlys@uclv.edu.cu; E. González: erenio@uclv.edu.cu

## INTRODUCCIÓN

En los años 1970, la principal actividad ambiental en los procesos químicos era el tratamiento del efluente al final del proceso a través de la instalación de una unidad de control de la contaminación que podía reducir la composición de contaminantes en los flujos de residuales a niveles aceptables. La mayoría de estas unidades empleaban técnicas destructivas (incineración, tratamiento biológico, etc.). A partir de los años 1980, se comenzó a mostrar interés en la implementación de políticas que analizaran el flujo de contaminantes como flujos de materiales de valor que podían ser recuperados de manera efectiva.

En los últimos años se han observado avances significativos en la optimización y síntesis de procesos ambientales. Estos avances también han sido en respuesta a regulaciones ambientales cada vez de mayor exigencia que han presionado a las industrias a desarrollar estrategias de prevención y minimización de la contaminación a un costo rentable (El-Halwagi, 1992; El-Halwagi y Srinivas, 1994; Simpson y Lam 1997; El-Halwagi, 1997).

En el trabajo se realiza una revisión bibliográfica de las herramientas de integración de masa empleadas para la prevención de la contaminación. Se exponen bibliografías sobre casos en las que estas herramientas han sido aplicadas con efectividad para resolver problemas ambientales. Se realiza un análisis más detallado del diagrama fuente sumidero, herramienta de integración de masa de fácil aplicación, muy útil para identificar oportunidades de reciclaje, mezclado e intersección de corrientes en un proceso.

## 1. DESARROLLO

### Integración de Procesos. Integración de Masa.

La Integración de Procesos es una tecnología sistemática, basada en un enfoque hacia el desarrollo de procesos que permite identificar los objetivos globales de eficiencia antes de cualquier actividad de desarrollo y encontrar la estrategia óptima para llevarlo a cabo. La minimización de la generación de residuales, minimización de los requerimientos energéticos, maximización de la eficiencia del proceso, entre otros se encuentran entre estos objetivos.

Las herramientas desarrolladas son técnicas de diseño genéricas, sistemáticas, tienen como base el tratamiento de programación matemática, se trabaja con funciones objetivos, modelos matemáticos y el tratamiento termodinámico en el cual se encuentra el análisis Pinch, siendo ésta última la de mayor aplicación en la industria. (Pauli, 1997; Eastwood y Tainsh, 1998).

La integración de procesos se caracteriza por dos elementos: la energía y la masa (Cripps, 2000). La integración de energía caracteriza el flujo de energía dentro del proceso e identifica las políticas óptimas para su distribución (y redistribución). La integración de masa es una técnica relativamente nueva que se ha desarrollado mucho en los últimos años. Las investigaciones en este tema han conducido al desarrollo de una herramienta sistemática y potente para el entendimiento total del proceso y explotar así sus posibilidades de integración (Dunn y Bush, 2001). La integración de masa facilita un entendimiento global de los flujos de masa dentro del proceso, (El-Halwagi y Dunn 1996). Algunas de las herramientas de integración de masa que han sido implementadas en diferentes procesos para llevar a cabo tareas de minimización de la contaminación son:

Diagrama fuente /sumidero: Herramienta gráfica de fácil aplicación que permite determinar las oportunidades de reciclaje mezclado e intersección dentro de un proceso determinado. Unida a ella debe desarrollarse el diagrama de ruta del elemento de análisis, con lo cual se podrá valorar la influencia del reciclaje y mezclado de las corrientes en el proceso (Parthasarathy y Krishnagopalan, 2000; Garrison y El-Halwagi, 2000).

Redes de intercambio de masa, MEN<sub>1</sub>: Este procedimiento, cuya aplicación se ha extendido a la prevención de la contaminación, es una extensión del análisis Pinch y las Redes de Intercambio de Energía en Transferencia de Calor. El primer reporte que incluye la similitud entre el análisis Pinch en Transferencia de Masa y Calor fue desarrollado en 1989, por El-Halwagi y Manousiousthakis (El-Halwagi y Manousiousthakis, 1992).

Las MEN es un procedimiento para la generación de una red de intercambiadores de masa con un costo aceptable. La tarea de la MEN es determinar el tipo, número, tamaño y unidades de interconexión que optimicen la transferencia de masa. Varios autores han hecho referencia que en la eficiencia de una MEN es muy importante la selección adecuada de agentes separadores de masa MSA<sup>2</sup>. (Srinivas, 1997; Tripathi, 1996; El-Halwagi y Spriggs, 1998).

Síntesis de redes de reacción, RN<sup>3</sup>: Para un mecanismo de reacción dado, RN identifica una red de reactores los cuales transforman las materias primas en productos. Cuando en la reacción se producen productos intermedios las RN tienen un efecto significativo en la minimización de los residuales.

A través de la extensión de los principios que rigen al diseño de estas redes de procesos integrados se han desarrollado otras herramientas para su aplicación a diferentes procesos, estas son: redes de intercambio de masa con reacción, REAMEN; combinación de Redes de Intercambio de Masa con Reacción y Redes de Intercambio de Energía, CHARMEN; Redes de Separación de Energía Inducida, EISEN; Redes de separación de Calor Inducido, HEISEN. Como se ha visto la metodología de las MEN ha sido extendida y se han desarrollado metodologías de síntesis de redes de intercambio de masa con reacción, REAMEN<sup>4</sup>. Como las MEN, las REAMEN involucran el uso de equipos de contacto directo sin embargo esta metodología incluye contactos con los MSA que reaccionan con los constituyentes residuales. En muchos casos esta reacción puede convertir el residual en un componente reusable o vendible. En los últimos años se han desarrollado otras importantes categorías de la síntesis de MEN: MEN para sistemas de múltiples componentes; MEN con sistema de regeneración; MEN con reacción química; MEN con integración de calor; MEN para la reducción de residuales; MEN con flexibilidad; MEN para la remoción de carga fija; MEN con controlabilidad.

Algunas de estas herramientas incluyen segregación, mezcla y reciclaje de flujos, intersección con equipos de separación, cambios en las condiciones de diseño y operación de los equipos, sustitución de materiales, así como cambios en la tecnología. De acuerdo a los cambios que comprendan las mismas se han clasificado y se ha establecido una jerarquía de cuatro categorías: 1. Cambios de bajo/ ningún costo; 2. Cambios con nuevos equipos; 3. Cambios con nuevos productos químicos y 4. Cambios de tecnología.

1 Mass Exchange Network.

2 Mass Separating Agent.

3 Reaction Network

4 Reaction Mass Exchange Networks.

Tres factores principales se han tenido en cuenta en el establecimiento de esta jerarquía, estos son factor económico, impacto y aceptabilidad. El aspecto económico puede ser valorado por una variedad de criterios económicos tales como costo capital, retorno de la inversión, valor neto presente, y periodo de pago. El impacto, es una medida de la efectividad de la solución propuesta en la reducción de las consecuencias ecológicas y de peligrosidad negativas del proceso, tales como reducción en emisiones y efluentes de la planta. La aceptabilidad es una medida de la probabilidad que tiene una estrategia propuesta a ser aceptada e implementada por la planta (Noureldin y El-Halwagi, 1999; El-Halwagi y El-Halwagi, 1992). En la figura 1, se observan las herramientas que pueden utilizarse en cada uno de sus puntos:



Figura 1. Jerarquía para el uso de herramientas para la integración de procesos

De acuerdo a lo que se ha explicado, puede observarse en la figura anterior, que las estrategias y los cambios que estas provocan en el proceso aparecen en orden ascendente en relación al costo y al impacto y en orden descendente de acuerdo a la aceptabilidad.

## ESTRATEGIA DE INTEGRACIÓN DE PROCESOS PARA PREVENIR LA CONTAMINACIÓN.

Sólo una fracción de las herramientas que se han señalado serán necesarias para resolver una tarea en específico, pero los pasos para llevarla a cabo deben estar bien claros para no obviar etapas que pueden ser importantes, así como para no utilizar herramientas de mayor complejidad y que involucran un mayor costo, en casos en que la problemática pudiera resolverse a través de una solución más económica, (Dunn y Bush, 2001). Los pasos a seguir se describen a continuación: Plantear con claridad el problema a resolver, así como en base a que contaminante se va a realizar el análisis, en caso de que sean varios contaminantes debe escogerse aquel que provoque un efecto más negativo ó aquel que se encuentre en una mayor concentración en las corrientes que se analizan.

Reunir los datos requeridos para la aplicación de las herramientas para resolver el problema específico.

Identificar las posibilidades de mezclado, reciclaje directo y las necesidades de intersección de flujos.

Analizar el potencial de tecnologías de intersección (operaciones unitarias) que puedan ser empleadas en el caso de estudio para la separación de la especie contaminante.

Selección y aplicación de la tecnología para la reducción de residuales más rentable.

### 2.1 Representación del diagrama fuente-sumidero.

El diagrama fuente sumidero es una herramienta gráfica que ofrece soluciones iniciales de las posibilidades de reuso de flujos de residuales en el proceso. Es un gráfico donde en el eje y se representan los flujos de las corrientes en (kg/h), tanto de los residuales que son vertidos al medio como aquellas corrientes que pueden ser sustituidas por el reciclo de alguna de las corrientes que son vertidas al medio. En el eje x se representa la composición del contaminante de análisis en las diferentes corrientes, (% peso), el contaminante de análisis constituirá la especie de interés en el proceso de estudio, figura 2.

Para realizar la representación es necesario identificar las fuentes y los sumideros en el proceso. Las fuentes son flujos del proceso que llevan las especies de interés, los sumideros son diferentes unidades de proceso que son capaces de procesar las fuentes que llevan la especie objetivo. Por ejemplo en un caso en el que lo que se quiere es reducir el consumo de solvente en un proceso y reducir además el vertimiento de residuales que tengan una concentración determinada de ese solvente. En este ejemplo supuesto, las fuentes son los flujos de residuales, es decir cualquier flujo que contiene alguna cantidad del solvente y que sale de cualquier operación unitaria y los sumideros son los equipos que demandan el suministro del solvente. Los sumideros son llamados además generadores ya que ellos pueden producir fuentes que quizás puedan ser recicladas al proceso. En el diagrama fuente/sumidero también se identifican las siguientes posibilidades: segregación (separación de fuentes en el proceso); mezcla (dos o más fuentes son mezcladas para satisfacer los requerimientos de cierto sumidero); reciclo o reuso (la fuente características de composición y flujo admisibles con las de un sumidero); intersección (separación de la especie de interés desde una fuente objetivo).

En el diagrama, los sumideros son representados como bandas ya que pueden tener límites de composición y relaciones de flujo inferiores o superiores entre los cuales éste podrá ser operado, estos límites ó intervalos pueden ser escogidos por experiencias en el laboratorio, de trabajos anteriores realizados en fábricas de ese tipo ó pueden ser establecidos dentro de un intervalo que sea 5-10% la operación en ese sumidero. La intersección de estas dos bandas proporciona la región de operación del respectivo sumidero.

Las fuentes son representadas por puntos, si una fuente cae en la banda de operación de un sumidero significa que esta puede ser reciclada directamente al sumidero. Se establece que debe considerarse primero para el análisis aquella fuente que tenga menor diferencia de composición con un sumidero determinado y así sucesivamente, pueden ser identificadas todas las oportunidades de reciclo, mezcla y segregación para el proceso, figura 2.

El diagrama fuente-sumidero es muy útil para obtener soluciones iniciales, pero al existir diversas variantes de solución, esta herramienta siempre debe acompañarse de una estrategia de optimización. Múltiples diagramas fuentes-sumideros, pueden ser desarrollados para las mismas fuentes y sumideros.

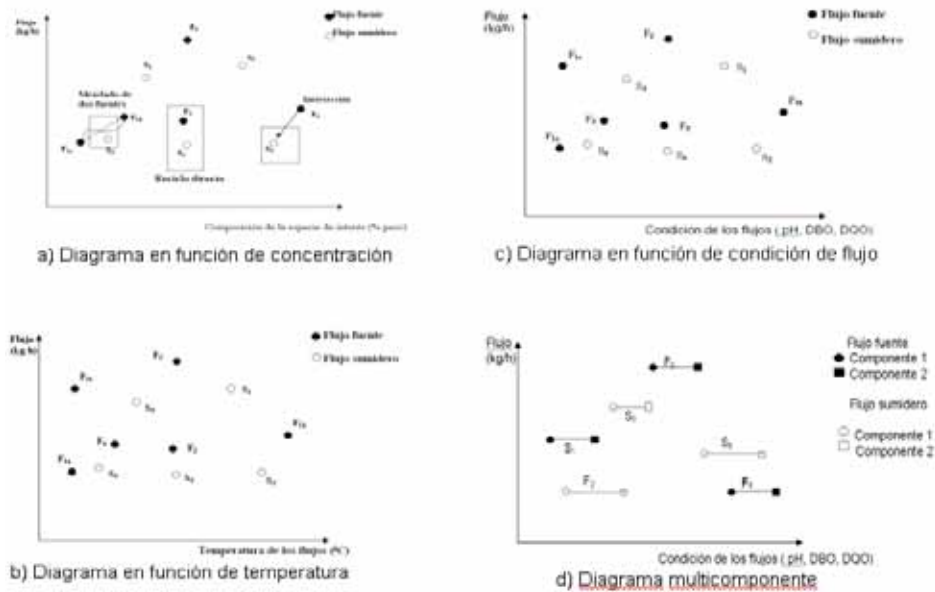


Figura 2. Diagramas fuente sumidero para la identificación de oportunidades de prevención de la contaminación

Por ejemplo: la calidad térmica de flujos fuentes y sumideros puede ser crítica y debe ser representada como un diagrama térmico como se indica en la figura 2 b. También estos diagramas pueden ser representados indicando la relación de flujos versus una condición particular del flujo como puede ser: pH, DBO, DQO; figura 2 c. Finalmente un diagrama multicomponente puede ser desarrollado como se indica en la figura 2 d. Este último es usado para determinar el componente limitante para el diseño de las oportunidades de segregación/reciclo y segregación/intersección/reciclo, en caso de que se analicen dos componentes a la vez.

### 2.2 Oportunidades de reciclo directo.

Estos son diseños que permiten el reciclo directo y reuso de una fuente, por ejemplo en la figura 2 a,  $F_2$  puede reciclarse de forma directa al sumidero  $S_1$ . Estas oportunidades de diseño involucran flujos de composición similar de la especie de interés pero no necesariamente de la misma relación de flujo. Por ejemplo: del flujo fuente  $F_2$ , puede ser reciclado al sumidero  $S_1$ , puesto que el flujo de este sumidero tiene una relación de flujo limitada, sin embargo esto aún representa una oportunidad de reciclo.

### 2.3 Oportunidades de intersección.

Con frecuencia los flujos fuentes no están dentro de los niveles aceptables de composición y relación de flujo para las oportunidades de reciclo directo. En estas situaciones es necesario intersectar ciertos flujos fuentes y ajustar su relación de flujo y/o composición usando tecnologías de tratamiento, como pueden ser: adsorción en carbón activado, intercambio iónico, ósmosis inversa, de tal forma que puedan ser reciclados a los sumideros. Esta idea se representa esquemáticamente en la figura 3.

Existen numerosas tecnologías que pueden ser empleadas para esta tarea y la identificación de la tecnología de intersección más rentable es crucial. Para dirigir este asunto una serie de herramientas de integración de procesos han sido desarrolladas, las cuales permiten al inge-

nero identificar la menos costosa a emplear en una tarea de separación dada.

Estos diseños permiten el reciclo y reuso de fuentes como  $F_4$ , a sumideros como  $S_3$ , después que las fuentes han sido tratadas con alguna operación de intersección para la reducción de la composición a un nivel aceptable para el uso en un sumidero.

No sólo puede el diseñador identificar los flujos mejores candidatos para la intersección, sino que también puede identificar la composición objetivo que debe alcanzar por la operación de intersección para permitir que la fuente pueda ser reciclada.

Debido a que la economía de la mejor tecnología de purificación es grandemente dependiente de la pureza a ser alcanzada, la identificación del nivel mínimo aceptable de la pureza para el reciclo puede ofrecer significativas reducciones de costo dentro del diseño de la tecnología de intersección. La identificación de la necesidad de separación de una especie, previo al diseño del sistema de intersección es un aspecto particularmente útil del diagrama fuente sumidero.

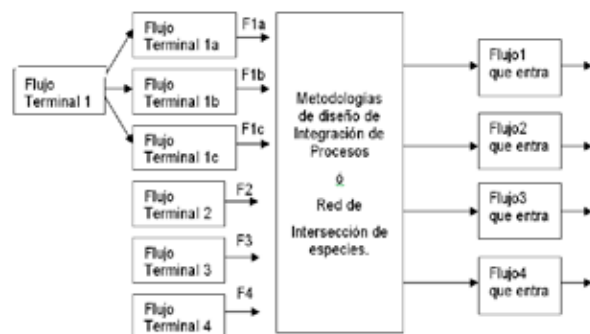


Figura 3. Intersección de las fuentes para satisfacer las composiciones de los sumideros.

---

## CONCLUSIONES

El desarrollo creciente de estas herramientas ha llevado a la ampliación de estos conceptos y en los últimos 5 años se ha introducido una nueva filosofía de diseño: el Manejo Total de Residuos, ya que si bien el centro de la manipulación de los residuales es la reducción del impacto negativo al ambiente, Manejo Total de Residuos es un concepto más general que se refiere a cualquier actividad de derroche que es lo que en la mayoría de los procesos atenta a su eficiencia y economía. En este contexto se incluyen los siguientes aspectos: pérdidas de residuales que podían ser reciclados o usados, ineficiente uso de la energía en el proceso, pérdidas por costos de tratamiento de residuales que podían prevenirse desde las fuentes, rendimientos bajos, pérdidas de residuales en emisiones al aire o al agua.

## BIBLIOGRAFIA

1. El-Halwagi, M. M. "Synthesis of Reverse -Osmosis Networks for Waste Reduction". AICHE Journal. Vol. 38, No 8, pp 1185- 1198, 1992.
2. El-Halwagi, M. M.; Srinivas B.K. "Synthesis of Reactive Mass -Exchange Networks with General Nonlinear Equilibrium Functions". AICHE Journal. Vol. 40, No 3, pp 463-472, 1994.
3. El-Halwagi, M. M; Dunn, R. F. "Design of cost-effective VOC recovery systems". TVA Department of economics development and EPA center for waste reduction. pp. 1-82, 1996.
4. Simpson, C. W; Lam, R. "Recycling "low value" post-conceiver fibers to imprime quality and reduce costs". Tappi journal. Vol. 80, No 9. September,1997
5. Pauli, G. "Zero emissions: the ultimate goal of cleaner production". Journal of cleaner production. Vol. 5, No 1-2, pp. 109-113, 1997.
6. Eastwood, A. R; Tainsh, R. A. "Minimizing waste water emissions using Water Pinch™ Analysis". Technical white paper. Copyright 1998 Linnhoff March. August,1998
7. Cripps, H. "Process integration in the pulp and paper industry". Tappi journal. Vol. 81, No 10. February, 2000.
8. Dunn, R; Bush, G. E. "Using process integration technology for cleaner production". Journal of cleaner production. Vol. 9, pp 1-23, 2001
9. Parthasarathy, G; Krishnagopalan, G. "Systematic reallocation of aqueous resources using mass integration in a typical pulp mill". Advances in environmental research. August, 2000.
10. Garrison, G. W; El-Halwagi, M. M. "A Global Approach to Integrating Enviromental, Energy, Economic, and Technological Objectives" American Chemical Society. Spring Meeting Session, 2000.
11. El-Halwagi, M. M; Manousiouthakis, V. "Synthesis of mass exchange networks". AICHE Journal. Vol. 35, No 8, pp. 1233-1244, 1992.
12. Srinivas, B. K. "An overview of mass integration and its application to process development". Advances in environmental research. January, 1997.
13. El-Halwagi M., "Pollution prevention through process integration. Systematic Design and Tools". ISBN 0-12-236845-2, Elsevier Science (USA). 1997.
14. Tripathi, P. "Pinch technology reduces waste water". Chemical engineering. Vol. 103, No 11, pp. 87-90. November, 1996.
15. El-Halwagi, M. M; Spriggs, H. D. "Solve design puzzles with mass integration". Chemical engineering progress. pp. 25-42 August, 1998.
16. Noureldin, M. B; El-Halwagi, M. "Interval-based targeting for pollution prevention via mass integration". Computers and Chemical Engineering, 23 pp 1527-1543, 1999.
17. El-Halwagi, A. M. and El-Halwagi, M. M. Waste minimization via computer aided
18. chemical process synthesis—A new design philosophy, TESCEJ., 18(2), 155-187, 1992.

---

# *Evaluación estocástica de lagunas de estabilización. Aplicación a lagunas facultativas primarias en la provincia de Villa Clara, Cuba.*

Rodolfo Sánchez Morales<sup>1\*</sup>, Elena Rosa Domínguez<sup>1</sup> y Maritza Moreno Mata<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Estudios de Química Aplicada, Universidad Central de la Villas, Santa Clara, Cuba. <sup>2</sup>Delegación Provincial de Recursos Hidráulicos, Villa Clara, Cuba.

---

*Avaluació estocàstica de llacunes d'estabilització. Aplicació a llacunes facultatives primàries a la província de Villa Clara, Cuba.*  
*Stochastic evaluation of stabilization ponds. Application to primary facultative ponds in the province of Villa Clara, Cuba.*

*Recibido: 17 de septiembre de 2009; aceptado: 17 de junio de 2010*

## RESUMEN

La evaluación estocástica de lagunas de estabilización (LEs) permite el estudio de su fiabilidad, generándose información de utilidad para su diseño, la evaluación de su desempeño y la elaboración de normas de vertimiento. En este trabajo, se desarrolló un procedimiento para la evaluación estocástica del funcionamiento de LEs en un territorio, a partir de un conjunto de datos de caracterizaciones de residuales existentes. El procedimiento combina la generación de datos aleatorios para un número determinado de días de operación, simulados mediante el empleo de las funciones de densidad de probabilidades (FDPs) de cada componente analizado, con la aplicación, a la serie de datos simulados, de la metodología desarrollada por Niku et al. (1979). El procedimiento se aplicó a un conjunto de 36 caracterizaciones de lagunas facultativas primarias (LFPs) en la provincia de Villa Clara, Cuba. Los resultados arrojaron bajos valores de la fiabilidad para el cumplimiento de la norma cubana de vertimiento. Las concentraciones medias reales en el efluente, en general, fueron inferiores a las concentraciones de proyecto requeridas, indicando que el efluente real no logra cumplir con los límites establecidos en la norma cubana de vertimiento, para un nivel de confiabilidad del 95 %. Se discuten las causas de este comportamiento.

**Palabras claves:** aguas residuales urbanas, lagunas de estabilización, lagunas facultativas primarias, evaluación estocástica, fiabilidad, calidad del efluente.

## SUMMARY

The stochastic evaluation of waste stabilisation ponds (WSP) allows the study of their reliability. This study generates useful information for designers, for WSP performance evaluation and for the elaboration of disposal standards. In this paper, a procedure for the stochastic evaluation of the performance of waste stabilisation ponds in a territory is developed. The procedure combines random data generation for a given number of days of operation that are simulated using the probability density functions (PDFs) of each polluting component under study, with the application of a methodology developed

by Niku, et al. (1979) to the set of data simulated. The procedure was applied to a set of 36 characterizations of primary facultative ponds (PFPs) in Villa Clara province, Cuba. The results showed low reliability values in order to fulfil with Cuban disposal standard. In general, the real effluent concentrations were lower to the required project concentrations. It showed that real effluent did not fulfil with limits established in Cuban disposal standard, to a reliability level of 95 %. The causes of this behaviour are discussed.

**Key Words:** urban wastewater, waste stabilization ponds, primary facultative ponds, stochastic evaluation, reliability, effluent quality.

## RESUM

L'avaluació estocàstica de llacunes d'estabilització (LEs) permet l'estudi de la seva fiabilitat, generant-se informació d'utilitat per al seu disseny, l'avaluació del seu funcionament i l'elaboració de normes d'abocament. En aquest treball, es desenvolupa un procediment per a l'avaluació estocàstica del funcionament de LEs en un territori, a partir d'un conjunt de dades de caracteritzacions dels residus existents. El procediment combina la generació de dades aleatòries per a un número determinat de dies d'operació, simulades mitjançant l'ús de les funcions de densitat de probabilitats (FDPs) de cada component analitzat, amb l'aplicació a la sèrie de dades simulades de la metodologia desenvolupada per Niku et al. (1979). El procediment s'aplica a un conjunt de 36 caracteritzacions de llacunes facultatives primàries (LFPs) en la província de Villa Clara, Cuba. Els resultats mostren valors baixos de fiabilitat per al compliment de la norma cubana d'abocaments. Les concentracions mitjanes reals en l'efluent són en general inferiors a les concentracions de projecte requerides, indicant que l'efluent real no aconsegueix complir amb els límits establerts en la norma cubana d'abocaments, per a un nivell de confiança del 95 %. Es discuteixen les causes d'aquest comportament.

**Mots clau:** aigües residuals urbanes, llacunes d'estabilització, llacunes facultatives primàries, avaluació estocàstica, fiabilitat, qualitat de l'efluent.

---

\*Autor para la correspondencia: rodolfoism@uclv.edu.cu



---

## INTRODUCCIÓN

La importancia de la evaluación probabilística o estocásticas de lagunas de estabilización facultativas primarias reside en la falta de estudios dirigidos a la evaluación de la fiabilidad de su desempeño y en la importancia que la información generada tiene para proyectistas y operadores de estas unidades de tratamiento, ampliamente utilizadas en Cuba y otros países de clima tropical y subtropical. Esta información, también, puede ser de utilidad para la elaboración de normas de vertimiento, razonables y técnicamente alcanzables por parte de las agencias regulatorias ambientales (Olivera y Von Sperling, 2008).

La evaluación de lagunas de estabilización se realiza tradicionalmente de forma determinística con la aplicación de diversas variantes de factores de seguridad (Doby, 2004). La eficiencia de remoción de los principales parámetros que caracterizan el agua residual y la comparación de los valores medios de las concentraciones en el efluente, con los valores máximos permitidos en la legislación ambiental vigente o los deseados por diseño, son los principales criterios de evaluación tradicionalmente utilizados. Alternativamente, un tratamiento estocástico (aleatorio) de la composición de las aguas residuales, afluente y efluente a las lagunas de estabilización, permite introducir el concepto de fiabilidad, considerado como un criterio más confiable de la calidad del tratamiento de aguas residuales (Olivera y Von Sperling, 2008; Doby, 2004; Niku, 1979; Benedetti, 2006; Von Sperling, 1996); permitiendo además, la evaluación de las FDPs de las eficiencias de remoción de los componentes analizados para un período de operación determinado.

Para un territorio dado, la recopilación del conjunto de evaluaciones realizadas a las aguas residuales afluentes y efluentes de lagunas de estabilización y su correspondiente procesamiento estadístico permiten establecer el comportamiento global del conjunto de lagunas de estabilización con características similares. Las funciones de densidad de probabilidades (FDPs) de mejor ajuste, para los principales componentes que describen las características de estas aguas residuales, permiten caracterizar el comportamiento de cada componente evaluado en el agua residual; permitiendo, también, la generación de series de datos aleatoriamente distribuidos de las concentraciones, mediante la generación de números pseudo-aleatorios, alternativa disponibles en la mayoría de los programas que manejan bases de datos ó en programas de simulación. Bajo este escenario, es posible una evaluación estocástica o probabilística del funcionamiento de las lagunas de estabilización, en un territorio dado.

Los datos de las concentraciones o los valores de sus correspondientes logaritmos naturales, para el caso de distribuciones lognormales, ambos, se ajustan a la distribución de probabilidades normal; siendo ambos casos, muy frecuentemente reportado en la literatura (Doby, 2004; Von Sperling, 1999; Huo, 2005; Zimmo, 2003; Olivera y Von Sperling, 2007). Sin embargo, la distribución Gaussiana tiene la dificultad, por un lado, que permite valores negativos, los que no tienen sentido para el caso de concentraciones, parámetros estequiométricos y constantes cinéticas; mientras que además, puede producir valores positivos extremos, muy altos o muy bajos, verdaderamente ilógicos en la realidad. El

uso de distribuciones normales truncadas es una forma de solucionar esta dificultad (Doby, 2004; Huo, 2005).

Las concentraciones obtenidas de las caracterizaciones para los componentes principales de las aguas residuales se consideran datos bajo variabilidad, por presentar fuentes intrínsecas de heterogeneidad y porque su comportamiento se obtiene de datos reales; mientras que, los datos simulados de estas concentraciones se consideran bajo incertidumbre de escenario, al asumirse la permanencia en el tiempo de las condiciones que dieron origen a los datos reales empleados (Niku et al., 1979; Doby, 2004; Huo, 2005).

Un procedimiento de evaluación estocástica fue desarrollado por (Niku et al., 1979) y aplicado por (Olivera y Von Sperling, 2007). Este procedimiento permite determinar los Coeficientes de Fiabilidad (CDFs) y los valores de las concentraciones medias de proyecto ( $X_c$ ) requeridas para que el efluente cumpla, para un nivel de confiabilidad dado, con los límites máximos de concentración establecidos en la legislación.

En Cuba, en las principales ciudades donde existe alcantarillado, se utilizan predominantemente lagunas facultativas primarias para tratar el agua residual colectada (INRH, 2008). Al igual que en muchos otros países (Benedetti, 2006; Benedetti et al., 2008), los efluentes de las lagunas de facultativas primarias, que tratan residuales urbanos, son vertidos a cuerpos de agua receptores, siendo un componente crucial en el manejo de cuencas hidrográficas, por su significativa contribución de cargas contaminantes.

Los costos del monitoreo, que incluyen los trabajos de muestreo y los correspondientes ensayos de laboratorio, han limitado la evaluación representativa del comportamiento del conjunto de lagunas en explotación en el país, durante al menos los últimos 15 años.

En el presente trabajo se desarrolla un procedimiento para la evaluación estocástica del funcionamiento de un conjunto de lagunas de estabilización, ubicadas en un mismo territorio y con características comunes, a partir de un conjunto de datos reales. Se aplica el procedimiento en la evaluación del comportamiento global de más de 34 lagunas facultativas primarias en la provincia de Villa Clara, Cuba.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la evaluación del funcionamiento de lagunas facultativas primarias, a partir de un conjunto de datos reales, se realizaron los siguientes pasos:

Recopilación de los datos de 36 caracterizaciones de lagunas facultativas primarias realizadas por el Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos en la provincia de Villa Clara, en el período 1999-2009;

Procesamiento estadístico de datos recopilados, consistente en:

Análisis descriptivo;

Identificación y eliminación de valores atípicos;

Determinación y evaluación de los valores de la curtosis y la asimetría de los datos;

Pruebas de normalidad mediante el estadístico W de Shapiro Wilk;

Pruebas de bondad de ajuste de Kolmogorov-Smirnov;

Comparación de distribuciones alternativas;

Gráficas de probabilidad normal y lognormal;

Determinándose la función de densidades de probabilidades (FDPs) de mejor ajuste y sus parámetros representativos;

Determinación de valores de los percentiles del 1 y 99 %. Elaboración de un modelo de generación de datos simulados de las composiciones de entrada y salida, a partir de las funciones de densidad de probabilidades (FDP) de mejor ajuste. Este programa, elaborado en Stella 9.1, calcula las eficiencias de remoción de los contaminantes estudiados y la fiabilidad para el cumplimiento de los límites de vertimiento exigidos. Este procedimiento incluye la eliminación (truncado) de datos generados con valores superiores al percentil del 99 % e inferiores al percentil del 1 %.

Los componentes DQO, DBO<sub>5</sub>, NT, PT, SST y CF fueron estudiados.

El procedimiento fue implementado con el apoyo combinado de los programas STELLA 9.1 (generación de datos simulados), MICROSOFT EXCEL (almacenamiento y procesamiento primario de datos generados) y STATGRAPHICS CENTURION XV (procesamiento estadístico).

Además, se determinaron los coeficientes de fiabilidad (CDFs) y las concentraciones de proyecto (X<sub>g</sub>) necesarias para que el efluente cumpla con los valores límites en la norma cubana de vertimiento (NC, 1999), con un nivel de confiabilidad del 95 %. Se calcularon las razones entre las concentraciones de proyecto y las reales para evaluar el desempeño de las lagunas bajo estudio (Niku et al., 1979; Olivera y Von Sperling, 2007).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las FDPs de las series de 1000 datos simulados para los componentes bajo estudio, tanto del agua residual cruda afluente como del agua residual efluente de las lagunas facultativas primarias en la provincia de Villa Clara, fueron comparados con las correspondientes FDPs de los datos recopilados. En todos los casos, no se pudo rechazar la hipótesis para la diferencia entre las medias  $\mu_1$  y  $\mu_2$  de dos distribuciones normales con varianzas iguales, lo que confirma la validez del procedimiento empleado para la generación de datos simulados (Tablas 1 y 2).

**Tabla 1.** Comparación de los datos de entrada (afluente) simulados con los reales

Componente	Tipo de Distribución	Datos Simulados		Datos Reales		Valor P <sup>1</sup>
		Media	Desviación Estándar	Media	Desviación Estándar	
DQO	Normal	409,6	105	403,7	132,5	0,756
DBO <sub>5</sub>	Normal	213,1	55,4	215,2	68,6	0,834
NT	Normal	20,5	5,7	20,6	6,9	0,923
PT <sup>2</sup>	Lognormal	1,6	0,6	1,5	0,742	0,357
SST <sup>2</sup>	Lognormal	5,2	0,2	5,34	0,372	0,139
CF <sup>2,3</sup>	Lognormal	16,1	2,9	17,72	6,21	0,068

<sup>1</sup> Valor P de la prueba de hipótesis para la diferencia entre las medias  $\mu_1$  y  $\mu_2$  de dos distribuciones normales con varianzas iguales.

<sup>2</sup> Se muestran los valores de los parámetros de la distribución lognormal.

<sup>3</sup> El contenido de coliformes fecales se expresa en NMP·(100mL)<sup>-1</sup>, el resto de componentes en mg·L<sup>-1</sup>.

**Tabla 2.** Comparación de los datos de salida (efluente) simulados con los reales

Componente	Tipo de Distribución	Datos Simulados		Datos Reales		Valor P <sup>1</sup>
		Media	Desviación Estándar	Media	Desviación Estándar	
DQO	Normal	148,3	55,1	148,4	67,9	0,992
DBO <sub>5</sub>	Normal	74,8	29	73,3	36,6	0,849
NT	Normal	11,5	4,9	11,6	5,3	0,911
PT <sup>2</sup>	Lognormal	1,1	0,5	1,0	0,4	0,2628
SST <sup>2</sup>	Lognormal	4,6	0,2	4,6	0,24	10,000
CF <sup>2,3</sup>	Lognormal	5,5	1,9	5,5	2,20	10,000

<sup>1</sup> Valor P para la prueba de hipótesis para la diferencia entre las medias  $\mu_1$  y  $\mu_2$  de dos distribuciones normales con varianzas iguales.

<sup>2</sup> Se muestran los valores de los parámetros de la distribución lognormal.

<sup>3</sup> El contenido de coliformes fecales se expresa en NMP·(100mL)<sup>-1</sup>, el resto de componentes en mg·L<sup>-1</sup>.

Como referencia para determinar la fiabilidad del proceso de tratamiento fueron tomados los límites máximos permisibles de DQO, DBO<sub>5</sub>, NT, PT y CF en el efluente de la norma cubana de vertimiento (NC, 1999), para SST se asumieron tres valores límites diferentes dentro de un rango lógico en el efluente basado en las normas de la Unión Europea y Chilena (Communities, 1991; Presidencia, 2001) (Tabla 3).

**Tabla 3.** Valores límites de referencia para la determinación de la fiabilidad del proceso de tratamiento para cada constituyente evaluado

Componente	Vertimiento a Ríos y Embalses <sup>1</sup>			Vertimiento a Suelos y Zonas No Saturadas <sup>1</sup>		
	A	B	C	A	B	C
DQO	70	90	120	90	160	250
DBO <sub>5</sub>	30	40	60	40	60	100
NT	5	10	20	5	10	15
PT <sup>2</sup>	2 (0,7)	4 (1,4)	10 (2,3)	5 (1,6)	5 (1,6)	10 (2,3)
SST <sup>2,3</sup>	100 (4,6)	150 (5,0)	200 (5,3)	-	-	-
CF <sup>2,4</sup>	200 (5,3)	1000 (6,9)	-	20 (3,0)	50 (3,9)	-

<sup>1</sup> A, B y C corresponden a diferentes Clases de cuerpos receptores según (NC, 1999).

<sup>2</sup> Componentes ajustados mediante una distribución lognormal; entre paréntesis se muestran los valores del logaritmo neperiano de los límites máximos permisibles (NC, 1999).

<sup>3</sup> Valores límites no referidos en la norma cubana de vertimiento. (NC, 1999). Se asumieron valores lógicos en base a los establecidos en (Communities, 1991; Presidencia, 2001).

<sup>4</sup> El contenido de coliformes fecales se expresa en NMP·(100 mL)<sup>-1</sup>, el resto de componentes en mg·L<sup>-1</sup>.

La evaluación estocástica de las lagunas facultativas primarias indica bajos valores de las fiabilidades del tratamiento con respecto a los diferentes valores límites exigidos en la referida norma cubana de vertimiento.

Además, las lagunas facultativas primarias bajo estudio muestran eficiencias medias de remoción de materia orgánica y nutrientes ligeramente inferiores a los reconocidos en la literatura especializada (Abis y Mara, 2005;Cladir Terezinha, 2002;Mara, 2008;Rojas, 2002;Von Sperling, 2005) (Tabla 4).

1A, B y C corresponden a diferentes Clases de cuerpos receptores según (NC, 1999);

2Componentes ajustados mediante una distribución log-normal; entre paréntesis se muestran los valores del logaritmo neperiano de los límites máximos permisibles (NC, 1999);

3Valores límites no referidos en la norma cubana de vertimiento.(NC, 1999). Se asumieron valores lógicos en base a los establecidos en (Communities, 1991;Presidencia, 2001);

4El contenido de coliformes fecales se expresa en NMP·(100 mL)<sup>-1</sup>, el resto de componentes en mg·L<sup>-1</sup>.

Los resultados de la aplicación a las series de datos simulados del procedimiento desarrollado por (Niku et al.,1979) mostraron elevada similitud con los obtenidos mediante la evaluación de la fiabilidad determinada por el programa de simulación desarrollado en Stella 9.1, lo cual puede apreciarse comparando los resultados en las Tablas 4 y 6.

La razón entre las concentraciones de proyecto del efluente y las correspondientes concentraciones reales indican un desempeño insuficiente, con valores de la razón menores que 1, para la mayoría de los constituyentes con respecto a las diferentes Clases de cuerpos receptores (Tabla 6).

Las principales causas que originan el insuficiente funcionamiento de las lagunas facultativas primarias bajo estudio, son:

Las lagunas facultativas primarias existentes fueron diseñadas de forma tradicional, determinística, con la aplicación de factores de seguridad y sin tomar en cuenta la variabilidad en la composición del agua residual; La norma cubana de vertimiento (NC, 1999) fue elaborada y puesta en vigencia con posterioridad al diseño y construcción de la gran mayoría de las lagunas existentes;

Las lagunas facultativas primarias existentes fueron diseñadas hace más de 20 años, bajo un escenario diferente al actual, difícilmente predecible en aquella fecha (Dominguez y Gujer, 2006);

Otros aspectos de operación y mantenimiento, por lo general presentes (Rojas, 2002;Peña y Mara, 2004;Shilton y Harrison, 2003);

**Tabla 4.** Valores medios y desviaciones estándares para cada componente evaluado y las fiabilidades calculadas

Componente	Porcentaje de Remoción		Fiabilidad para el Vertimiento a Ríos y Embalses <sup>1</sup>			Fiabilidad para el Vertimiento a Suelos y Zonas No Saturadas <sup>1</sup>		
	Media	D. Est.	A	B	C	A	B	C
	----- (mg.L <sup>-1</sup> ) -----		----- (%) -----			----- (%) -----		
DQO	64,2	4,5	9,5	16,5	31,4	16,5	56,6	<b>97,3</b>
DBO <sub>5</sub>	67,2	5,8	7,3	13,8	31,5	13,8	31,5	79,5
NT	49,6	10,5	9,7	39,7	<b>94,9</b>	9,7	39,7	75,8
PT	38,1	7,5	25,1	72	<b>97,8</b>	83,7	83,7	<b>97,8</b>
SST <sup>2</sup>	47	1	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	-	-	-
CF <sup>3</sup>	99,997	3	44,5	76,1	76,1	10,6	21	21

<sup>1</sup> A, B y C corresponden a diferentes Clases de cuerpos receptores.

<sup>2</sup> Límites no referidos en la norma cubana de vertimiento. NC 27:99. Se asumieron valores lógicos.

<sup>3</sup> El contenido de coliformes fecales se expresa en NMP·(100 mL)<sup>-1</sup>, el resto de componentes en mg·L<sup>-1</sup>.

- No se establece un valor límite fijo en la norma cubana de vertimiento, NC 27:99.

**Tabla 5.** Coeficientes de variación (CV), coeficientes de fiabilidad (CDF) y concentraciones medias de proyecto para el efluente y un nivel de confiabilidad del 95 %

Componente	CV	CDC.	Concentraciones de Proyecto para el Vertimiento a Ríos y Embalses <sup>1</sup>			Concentraciones de Proyecto para el Vertimiento a Suelos y Zonas No Saturadas <sup>1</sup>		
			A	B	C	A	B	C
			----- mg·L <sup>-1</sup> -----					
DQO	0,37	0,59	41	53	71	53	94	148
DBO <sub>5</sub>	0,39	0,58	17	23	35	23	35	58
NT	0,43	0,56	2,8	5,6	11,1	2,8	5,6	8,3
PT	0,62	0,46	2,3	4,6	9,2	2,3	4,6	6,9
SST	0,2	0,73	37	73	110	147	-	-
CF <sup>2</sup>	2,28	0,27	54	270	-	5	14	-

<sup>1</sup> A, B y C corresponden a diferentes Clases de cuerpos receptores (NC, 1999).

<sup>2</sup> El contenido de coliformes fecales se expresa en NMP·(100 mL)<sup>-1</sup>, el resto de componentes en mg·L<sup>-1</sup>.

**Tabla 6.** Razón de las concentraciones de proyecto del efluente entre las correspondientes concentraciones reales

Componente	Vertimiento a Ríos y Embalses <sup>1</sup>			Vertimiento a Suelos y Zonas No Saturadas <sup>1</sup>		
	A	B	C	A	B	C
	----- mg·L <sup>-1</sup> -----					
DQO	0,3	0,4	0,5	0,4	0,6	<b>1</b>
DBO <sub>5</sub>	0,2	0,3	0,5	0,3	0,5	0,8
NT	0,2	0,5	<b>1</b>	0,2	0,5	0,7
PT	0,7	<b>1,3</b>	<b>2,7</b>	0,7	<b>1,3</b>	<b>2</b>
SST	0,7	<b>1,1</b>	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	-	-
CF	0,04	0,22	-	0,004	0,01	-

<sup>1</sup> A, B y C corresponden a diferentes Clases de cuerpos receptores (NC, 1999).

## CONCLUSIONES

Se desarrolló e implementó un procedimiento para la evaluación estocástica del desempeño de un conjunto de lagunas de estabilización similares a partir de datos reales de caracterizaciones.

La aplicación del procedimiento desarrollado por (Niku et al., 1979) a las series de datos simulados permitió, además de corroborar los resultados del procedimiento desarrollado, la introducción de las concentraciones de proyecto necesarias para cumplimentar con los límites en la norma cubana de vertimiento (NC, 1999). Además, la comparación de las concentraciones de proyecto obtenidas con la aplicación del procedimiento de Niku (1979) con las observadas permitió determinar el bajo desempeño de las LFPs estudiadas con respecto los límites establecidos, para diferentes Clases de cuerpos receptores, en la referida norma cubana de vertimiento. Dado que la consideración de la variabilidad de la composición del efluente tiene implicaciones económicas, el tratamiento probabilístico de los datos puede ser utilizado para optimizar la relación de compromiso costo-fiabilidad de lagunas de estabilización.

## BIBLIOGRAFÍA

- Niku S., et al. (1979). J. Water Pollut. Control Assoc. 51: 2841-2857
- Olivera S. y Von Sperling M. (2008). Water Research 42: 1182-1194
- Doby T. A. (2004). Optimization of wastewater treatment design under uncertainty and variability, Thesis (Ph.D.)--North Carolina State University. Includes vita. Includes bibliographical references (p. 126-149).
- Niku (1979). J. Water Pollut. Control Assoc. 51: 2841-2857
- Benedetti L. (2006). Probabilistic design and upgrade of wastewater treatment plants in the EU Water Framework Directive context, Ghent University, Belgium
- Von Sperling M. (1996). Water Science and Technology 37: 41-47
- Von Sperling M. (1999). Water Science and Technology 37: 41-47
- Huo J. (2005). Application of statistical methods and process models for the design and analysis of activated sludge wastewater treatment, University of Tennessee
- Zimmo O. (2003). Nitrogen Transformations and Removal Mechanisms in Algal and Duckweed Waste Stabilisation Ponds, International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering
- Olivera S. M. A. C. y Von Sperling M. (2007). Water Research 42: 1182-1194
- Huo J. (2005). Application of statistical methods and process models for the design and analysis of activated sludge wastewater treatment
- INRH (2008). Instituto Nacional de Recursos Hídricos en Villa Clara, Santa Clara p 1-8
- Benedetti L., et al. (2008). Environmental Modelling and Software 23: 1082-1091
- NC (1999). Oficina Nacional de Normalización, Cuba. p 1-14
- Communities C. o. t. E. (1991). vol L135. Official Journal of the European Communities L135 p 40-52
- Presidencia S. G. d. I. (2001). Decreto Supremo, Chile, vol 36.906. Secretaría General de la Presidencia, Chile p 1-15
- Abis K. L. y Mara D. D. (2005). Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research 51: 61-67
- Cladir Terezinha Z. (2002). Modelagem Matemática de Nitrogênio E Fósforo em Lagoas Facultativas E de Aguapés Para Tratamento de Dejetos de Suínos
- Mara D. D. (2008). Efficient Management of Wastewater p 113-123
- Rojas R. (2002). Conferencia Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales p 1-19
- Von Sperling M. (2005). Water research 39: 5261-5273
- Dominguez D. y Gujer W. (2006). Water Research 40: 1389-1396
- Peña M. y Mara D. D. (2004). IRC TOP (Thematic Overview Paper) 1-43
- Shilton A. y Harrison J. (2003). Palmerston North: Institute of Technology and Engineering. Massey University. : 1-64

---

# *Funciones de padé para la modelación de datos de adsorción*

**Didilia I. Mendoza-Castillo<sup>2</sup>, Adrián Bonilla-Petriciolet<sup>1\*</sup>, Juan Jáuregui-Rincón<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Depto. de Ing. Química. Av. López Mateos 1801, Aguascalientes, Aguascalientes, C.P. 20256, México. <sup>2</sup> Universidad Autónoma de Aguascalientes, Depto. de Ing. Bioquímica. Av. Universidad 940, Aguascalientes, Aguascalientes, C.P. 20100, México

---

*Padé functions for the modeling of adsorption data*

*Funcions de Padé per a la modelació de dades d'adsorció*

*Recibido: 1 de noviembre de 2009; revisado: 14 de abril de 2010; aceptado: 19 de mayo de 2010*

## **RESUMEN**

En este estudio se describe la aplicación de funciones de Padé en la modelación de datos cinéticos y de equilibrio de adsorción. Específicamente, se realiza un comparativo del proceso de ajuste de datos usando este tipo de funciones racionales y modelos clásicos del área. Como caso de estudio, se analiza la adsorción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso. Los resultados obtenidos indican que las funciones de Padé son modelos alternativos y flexibles para mejorar los resultados del proceso de correlación de datos de adsorción.

**Palabras clave:** Adsorción, Funciones de Padé, Cadmio, Carbón de Hueso

## **SUMMARY**

In this study, we report the application of Padé approximants for fitting of adsorption kinetic and equilibrium data. Specifically, we have compared the results of data fitting using these rational functions and those obtained with conventional adsorption models. The adsorption of cadmium ions from water by bone char was used as case of study. Our results show that Padé approximants is an alternative and flexible approach to improve the results of adsorption data modeling.

**Key words:** Adsorption, Padé functions, Cadmium, Bone char

## **RESUM**

En aquest estudi, es descriu l'aplicació de funcions de Padé en la modelització de dades cinètiques i d'equilibri d'adsorció. Específicament, es realitza un estudi comparatiu del procés d'ajust de dades usant aquest tipus de funcions racionals i models clàssics de l'àrea. Com a cas d'estudi, s'analitza l'adsorció de cadmi en solució aquosa emprant carbó d'os. Els resultats obtinguts indiquen que les funcions de Padé són models alternatius i flexibles per millorar els resultats del procés de correlació de dades d'adsorció.

**Mots clau:** Adsorció, Funcions de Padé, cadmi, Carbó d'os.

---

**Autor de correspondencia:**  
e-mail: petriciolet@hotmail.com

## INTRODUCCIÓN

Los procesos de adsorción, principalmente aquellos basados en la aplicación de adsorbentes de bajo costo tales como biomásas, residuos o subproductos industriales, son tecnologías efectivas y económicas que presentan una sencilla implementación y operación para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados por sustancias orgánicas e inorgánicas (Volesky, 2001; Liu y Liu, 2008; Sud et al., 2008).

En la literatura se ha reportado una gran variedad de materiales adsorbentes sintéticos y naturales que pueden emplearse para la remoción de diversos compuestos tóxicos presentes en efluentes acuosos (Ko et al., 2004; Horsfall y Spiff, 2005; Wankasi et al., 2006; Igwe y Abia, 2007; Basha et al., 2008; Bonilla-Petriciolet et al., 2008; De la Rosa et al., 2008; Sud et al., 2008). Generalmente, el comportamiento de adsorción de estos materiales es evaluado a través de la realización de estudios cinéticos y de equilibrio donde se analiza el efecto de la temperatura, pH, concentración y fuerza iónica, entre otros parámetros. La información experimental obtenida en dichos estudios es utilizada posteriormente en una etapa de modelación con el objeto de obtener expresiones matemáticas teóricas o empíricas que describan al sistema evaluado y puedan emplearse para fines de interpretación y predicción (interpolación o extrapolación). Es conveniente indicar que dicha modelación es necesaria y fundamental para el diseño y operación de equipos destinados al tratamiento de efluentes contaminados. Por tanto, modelos y estrategias de correlación adecuadas deben ser utilizadas en esta etapa de simulación.

Una gran variedad de modelos teóricos, semi-teóricos y empíricos se encuentra disponible en la literatura para la representación de datos cinéticos y de equilibrio de adsorción. Generalmente, los modelos clásicos de Langmuir y Freundlich son utilizados para la correlación de isothermas; mientras que los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden son empleados en el estudio de datos cinéticos (Liu y Liu, 2008). Para el caso de la adsorción de un solo componente, los modelos convencionales presentan dos ó tres parámetros de ajuste; aunque existen otras expresiones, generalmente empíricas, con un mayor número de parámetros (Beolchini et al., 2003; Basha et al., 2008). Si bien es cierto que se dispone de varios modelos teóricos para la correlación de datos cinéticos y de equilibrio de adsorción, estos modelos presentan limitaciones significativas en la representación de algunos sistemas. Es importante considerar que la modelación y descripción del fenómeno de adsorción es compleja debido principalmente al carácter heterogéneo de las propiedades microscópicas del adsorbente (en forma particular sitios activos del mismo) y a los procesos de transferencia de masa que se llevan a cabo (Liu y Liu, 2008). Bajo este contexto, los modelos empíricos son una opción atractiva, y en algunas ocasiones también necesaria y factible, para obtener correlaciones con mayor exactitud que puedan emplearse para fines de diseño y escalamiento.

Las funciones racionales basadas en expresiones polinomiales han sido aplicadas exitosamente para la representación de funciones no lineales y su uso también se ha extendido a la correlación de datos experimentales asociados a diversas propiedades fisicoquímicas (Focke y Plessis, 2004; Langa et al., 2007; Guerrero et al., 2008). En forma particular, las funciones de Padé son expresiones

polinomiales que pueden proporcionar una aproximación adecuada de una función altamente no lineal dentro de un intervalo definido empleando un número reducido de parámetros de ajuste (Focke y Plessis, 2004; Guerrero et al., 2008). Es importante mencionar que las funciones de Padé y los modelos de isothermas y cinéticas de adsorción tienen una estructura matemática equivalente. Además, algunos modelos cinéticos e isothermas se pueden derivar a través de este tipo de funciones racionales (Kakiuchi et al., 2002).

Considerando lo anterior, este trabajo describe la aplicación de las funciones de Padé para la modelación de cinéticas e isothermas de adsorción. Como caso de estudio se han utilizado datos experimentales obtenidos de la remoción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso. Dicha información experimental fue modelada empleando expresiones cinéticas e isothermas convencionales y los resultados obtenidos fueron comparados con respecto a las correlaciones realizadas con funciones de Padé. Finalmente, este estudio describe brevemente las ventajas del uso de funciones racionales para la modelación de datos de adsorción.

## DESCRIPCIÓN DE FUNCIONES DE PADÉ PARA LA MODELACIÓN DE DATOS DE ADSORCIÓN

Las expresiones de Padé son funciones racionales que involucran a dos funciones polinomiales. Específicamente, una función de Padé puede definirse como

$$f = \frac{\sum_{i=0}^m \alpha_i x^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i x^i} \quad (1)$$

donde  $f$  es la variable dependiente,  $x$  es la variable independiente,  $\alpha_i$  y  $\beta_i$  son los parámetros de ajuste de la función de Padé, respectivamente. Este tipo de funciones proporcionan correlaciones adecuadas dentro de un intervalo cerrado y pueden representar funciones no lineales complejas empleando un número reducido de parámetros (Focke y Plessis, 2004; Guerrero et al., 2008). El orden de los polinomios determina la capacidad de correlación de la función de Padé. Generalmente, polinomios de grado ( $m, n$ )  $\leq 2$  son suficientes para la modelación de propiedades fisicoquímicas (Focke y Plessis, 2004; Guerrero et al., 2008). No obstante, polinomios de mayor grado pueden utilizarse para obtener correlaciones con mayor precisión. Como se había mencionado, algunos modelos de isoterma o expresiones cinéticas de adsorción pueden derivarse a partir de este tipo de funciones racionales. Por ejemplo, la isoterma teórica de Langmuir es un modelo clásico y fundamental que considera un proceso de adsorción de monocapa donde los sitios activos del adsorbente son equivalentes en términos de energía. Este modelo se define como

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (2)$$

donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio,  $C_e$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio,  $q_m$  es la capacidad máxima teórica para una monocapa del adsorbente y  $K$  es la constante de equilibrio de Langmuir,

respectivamente. Este modelo de isoterma corresponde a la siguiente función de Padé

$$f = \frac{\alpha_0 + \alpha_1 x}{\beta_0 + \beta_1 x} \quad (3)$$

siendo  $f = q_t/x = C_e$ ,  $\alpha_0 = 0$ ,  $\beta_0 = 1$ ,  $\alpha_1 = q_m K$  y  $\beta_1 = K$ . Esta analogía ha sido observada en otros estudios, por ejemplo, se puede mencionar el trabajo reportado por Kakiuchi et al. (2002).

Por otra parte, algunos modelos cinéticos ampliamente utilizados en la literatura también pueden derivarse empleando funciones de Padé. Con fines ilustrativos, considere el modelo de pseudo-segundo orden que se define como

$$q_t = \frac{q_{te}^2 k_2 t}{1 + q_{te} k_2 t} \quad (4)$$

donde  $q_t$  es la capacidad de adsorción en el tiempo  $t$ ,  $q_{te}$  es la capacidad teórica de adsorción en el equilibrio y  $k_2$  es la velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden, respectivamente. Este modelo cinético nuevamente corresponde a la función de Padé descrita por la Ec. (3) donde  $f = q_t$ ,  $x = t$ ,  $\alpha_0 = 0$ ,  $\beta_0 = 1$ ,  $\alpha_1 = q_{te}^2 k_2$  y  $\beta_1 = q_{te} k_2$ . Entonces, las observaciones anteriores sugieren que la Ec. (1) puede utilizarse para derivar una gran variedad de modelos alternativos para la correlación de datos de adsorción. Es importante indicar que las funciones racionales obtenidas a partir de la Ec. (1) deben satisfacer las siguientes restricciones para el caso de un modelo cinético ó isoterma de adsorción:  $q_t \rightarrow 0$  cuando  $t \rightarrow 0$  y  $q_e \rightarrow 0$  cuando  $C_e \rightarrow 0$ . Por tanto, es conveniente definir  $\alpha_0 = 0$  en las expresiones obtenidas a partir de la Ec. (1) para la modelación de datos cinéticos y de equilibrio de adsorción. En este estudio se ilustra la aplicación de estas funciones racionales como una alternativa para la correlación de isothermas y cinéticas de adsorción. Dichos modelos fueron comparados con respecto a los resultados obtenidos empleando expresiones cinéticas y modelos de isothermas clásicas.

## CASOS DE ESTUDIO: ADSORCIÓN DE CADMIO EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO CARBÓN DE HUESO

En este trabajo se utilizó como caso de estudio la información experimental correspondiente a cinéticas e isothermas adsorción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso. Los datos experimentales fueron obtenidos empleando carbón de hueso grado comercial. Es importante indicar que el carbón de hueso es un adsorbente con propiedades atractivas para la remoción de diferentes contaminantes del agua tales como los fluoruros y metales pesados (Cheung et al., 2002; Ko et al., 2004; Medellín-Castillo et al., 2007). De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, Ko et al. (2001; 2003) y Cheung et al. (2003) han reportado la aplicación de dicho adsorbente en la remoción de cadmio en soluciones acuosas a 20 °C y pH 5. Considerando lo anterior, en el presente trabajo se han estudiado otras condiciones experimentales para evaluar la capacidad de adsorción de cadmio de dicho material. La siguiente metodología fue utilizada para la realización de los experimentos de adsorción. En primera instancia, el carbón de hueso fue lavado con agua desionizada y

tratado con una solución de HNO<sub>3</sub> 1 N previamente a la realización de los experimentos. Posteriormente, el adsorbente fue secado a 110 °C durante 5 horas. Se realizó una reducción de tamaño hasta obtener un partícula de dimensión 40 – 50 mallas. Para este adsorbente, se realizaron análisis para determinar la morfología superficial y propiedades texturales. Los resultados obtenidos en estos análisis indicaron que el carbón de hueso posee una estructura meso-porosa con una distribución mono-modal del tamaño de poro cuyo valor es de 34.5 Å y un área superficial de 810 m<sup>2</sup>/g (ver Figura 1).

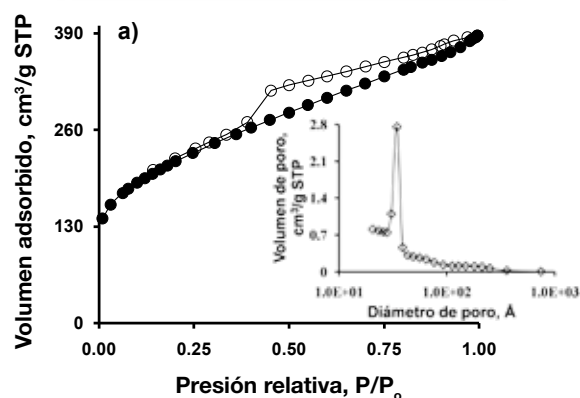
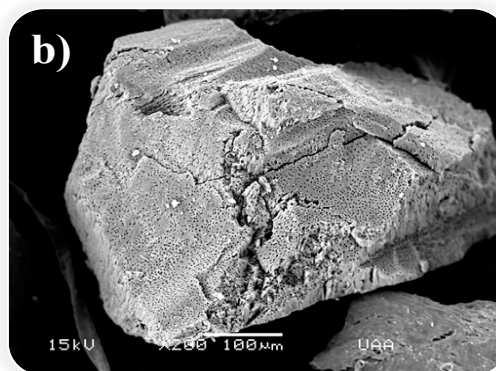


Figura 1. (a) Isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno (a 77.35 K) y distribución del tamaño de poro del carbón de hueso. (b) Micrografía de barrido electrónico del carbón de hueso previo a la adsorción de iones de Cd<sup>2+</sup> en solución acuosa.

Para los experimentos de adsorción, se empleó una relación sorbente-sorbato de 4 mg/mL. Las soluciones de cadmio fueron preparadas con nitrato de cadmio grado reactivo y agua desionizada. Los estudios se realizaron empleando soluciones con concentración inicial de 10 – 100 mg/L. Todos los experimentos se realizaron a 30 °C y bajo un régimen de agitación constante de 200 rpm. Las cinéticas e isothermas se realizaron a dos niveles de pH: 2 y 3. El adsorbente fue equilibrado al pH deseado y, en todos los casos, ácido nítrico diluido fue utilizado para acondicionar al adsorbente y realizar el ajuste de pH en las soluciones de cadmio.

En el caso de los estudios cinéticos, el adsorbente y la solución interactuaron por diferentes intervalos de tiempo y la concentración remanente del metal en la solución fue determinada después de retirar al adsorbente por medio de filtración. Un espectro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 100 equipado con un quemador de aire-acetileno fue empleado en la cuantificación de la concen-

tración de cadmio en todas las soluciones. Las cuantificaciones de cadmio se realizaron empleando una curva de calibración de 0.5 – 10 mg/L. Para aquellas soluciones con una concentración superior al de la curva de calibración, se realizaron diluciones empleando agua desionizada. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y, en términos generales, la diferencia porcentual entre las réplicas fue inferior al 5%. El valor promedio de las réplicas fue utilizado para el análisis de datos. La capacidad de adsorción fue calculada con la siguiente expresión

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5)$$

donde  $m$  es la cantidad de adsorbente empleado en los experimentos reportada en g,  $V$  es el volumen de la solución del metal reportado en L,  $C_0$  y  $C_e$  son las concentraciones del metal inicial y en el equilibrio ambas reportadas en mg/L, respectivamente. Para la obtención de las isothermas se emplearon las concentraciones de equilibrio y sus respectivas capacidades de adsorción de cadmio.

Es importante mencionar que las condiciones de experimentación reportadas en este estudio no han sido utilizadas en la literatura para evaluar el comportamiento de adsorción de iones de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso. Por tanto, este estudio reporta nuevos datos experimentales para el sistema carbón de hueso – cadmio en solución acuosa. Adicionalmente, la experiencia de los autores y los resultados reportados en otros estudios (por ejemplo, de la Rosa et al., 2008) indican que los modelos tradicionales pueden ser inadecuados para la correlación de datos de adsorción a niveles bajos de pH y de concentración. Es decir, dichos modelos presentan coeficientes de correlación muy bajos con desviaciones significativas entre los datos experimentales y las cantidades estimadas a través del modelo. Esta observación también motivó el estudio y selección de estas condiciones experimentales para evaluar la capacidad de correlación de las funciones de Padé y establecer sus ventajas relativas con respecto a los modelos disponibles en la literatura.

## ESTRATEGIA PARA LA CORRELACIÓN Y COMPARACIÓN DE LOS MODELOS DE ADSORCIÓN

Para la correlación de los datos experimentales obtenidos en el presente estudio, y por consecuencia para determinar los parámetros de ajuste de los modelos considerados, se utilizó la siguiente función objetivo

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^{ndat} \left( \frac{q^{exp} - q^{calc}}{q^{exp}} \right)_i^2 \quad (6)$$

donde  $q^{exp}$  es la capacidad de adsorción experimental en mg/g,  $q^{calc}$  es la capacidad de adsorción predicha por el modelo también reportada en mg/g y  $ndat$  es el número de datos experimentales utilizados para el ajuste del modelo, respectivamente. Es importante notar que dicha función objetivo ofrece la ventaja de normalizar los datos experimentales obtenidos tanto en zonas de alta y baja concentración ocasionando que toda la información experimental utilizada presente el mismo peso dentro del proceso de correlación de datos.

Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos empleando los diferentes modelos estudiados en este trabajo, se han considerado los siguientes criterios para caracterizar los resultados del proceso de correlación de datos: a) Coeficiente de correlación del modelo  $R^2$ . Desde el punto de vista estadístico, es conveniente que un modelo presente un coeficiente de correlación cercano a la unidad. Este parámetro es el más utilizado dentro de la literatura para caracterizar la calidad del ajuste de los modelos de adsorción (Vasanth y Sivanesan, 2005; Kundu y Gupta, 2006). Sin embargo, el coeficiente de correlación debe complementarse con otros indicadores para llevar a cabo una discriminación apropiada de modelos.

b) Error porcentual promedio (E) entre las capacidades de adsorción experimentales y las calculadas por el modelo, es decir

$$E = \frac{100}{ndat} \sum_{i=1}^{ndat} \left| \frac{q^{exp} - q^{calc}}{q^{exp}} \right|_i \quad (7)$$

c) Evaluación de la distribución de los residuales relativos de las capacidades de adsorción  $e_i = (q_i^{exp} - q_i^{calc}) / q_i^{exp}$  con el objeto de identificar tendencias. Con base a criterios estadísticos, un modelo es adecuado si su distribución de residuales no muestra tendencias, es decir, es aleatoria (Wisniak y Polishuk, 1999). Generalmente, el análisis de residuales es omitido dentro del proceso de ajuste de datos en los estudios realizados dentro del área de adsorción.

Por otra parte, el proceso de correlación de datos debe llevarse a cabo empleando una estrategia de optimización robusta que permita minimizar globalmente a la función objetivo y establecer en forma confiable los valores de los parámetros del modelo en cuestión. Bonilla-Petriciolet et al. (2005) han establecido que a pesar de la sencillez matemática presentada por los modelos cinéticos e isothermas de adsorción, la función objetivo empleada en el ajuste de parámetros puede ser no convexa y con varios óptimos locales. Esta observación también aplica para las funciones de Padé, las cuales son funciones no lineales (Focke y Plessis, 2004). Bajo este contexto, estrategias de optimización global deben emplearse con el objeto de establecer los parámetros del modelo que permitan la mejor descripción del sistema además de asegurar una comparación objetiva entre los resultados obtenidos para los diferentes modelos empleados. En forma particular, Bonilla-Petriciolet et al. (2005) han evaluado el comportamiento numérico del método de Simulated Annealing (SA) en la regresión no lineal de modelos de isothermas de adsorción y han indicado que éste es adecuado para tal propósito. El algoritmo de Corana et al. (1987) para el SA fue empleado en este trabajo para la minimización de la función objetivo, Ec. (6), y para la determinación de los parámetros de ajuste de los modelos estudiados. Dicho método de optimización es de fácil implementación, es aplicable a problemas multivariables, solamente requiere los valores de la función objetivo evitando el cálculo de derivadas, es robusto y eficiente si es implementado adecuadamente.

En la siguiente sección se describen los resultados obtenidos de la modelación de datos de adsorción de iones de cadmio en carbón hueso empleando funciones de Padé y su comparación con respecto a modelos convencionales.

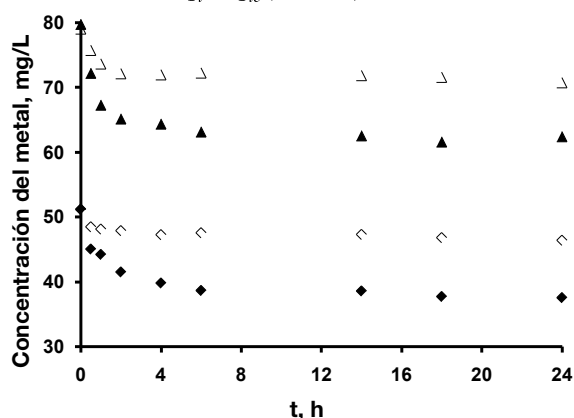
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con fines ilustrativos, la Figura 2 muestra los datos cinéticos obtenidos para la adsorción de cadmio en solución



acuosa a 30 °C, pH 2 y 3 y dos concentraciones iniciales: 50 y 80 mg/L. Como se puede observar, el tiempo de equilibrio se alcanza a las 24 horas de contacto adsorbente – solución de metal y la mayor parte de la remoción del metal se lleva a cabo durante las primeras 4 horas. Estos resultados indican que la capacidad de adsorción del carbón de hueso incrementa con respecto al incremento en el pH de la solución. Este comportamiento generalmente se atribuye a la protonización de los sitios activos del adsorbente, y como consecuencia a la competencia existente entre los iones metálicos y protones por ocupar dichos sitios, fenómeno que se acentúa conforme el pH decrece (Doyurum y Celik, 2006). En primera instancia, estos datos cinéticos fueron correlacionados utilizando el modelo de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden. El modelo cinético de pseudo-primer orden está dado por

$$q_t = q_{ie}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$



**Figura 2.** Cinéticas de adsorción de  $Cd^{+2}$  en solución acuosa empleando carbón de hueso. Condiciones de estudio: 30 °C, velocidad de agitación de 200 rpm y concentración de adsorbente 4 mg/mL. (◆) 50 mg/L,  $pH_0=2$ ; (▲) 80 mg/L,  $pH_0=2$ ; (◇) 50 mg/L,  $pH_0=3$ ; (△) 80 mg/L,  $pH_0=3$ .

donde  $k_1$  es la constante de velocidad del modelo cinético mientras que el modelo de pseudo-orden corresponde a la Ec. (4), respectivamente. Ambos modelos presentan dos parámetros de ajuste: la constante de velocidad ( $k_1$  o  $k_2$ ) y la capacidad de equilibrio de adsorción teórica  $q_{ie}$ . Los resultados obtenidos de

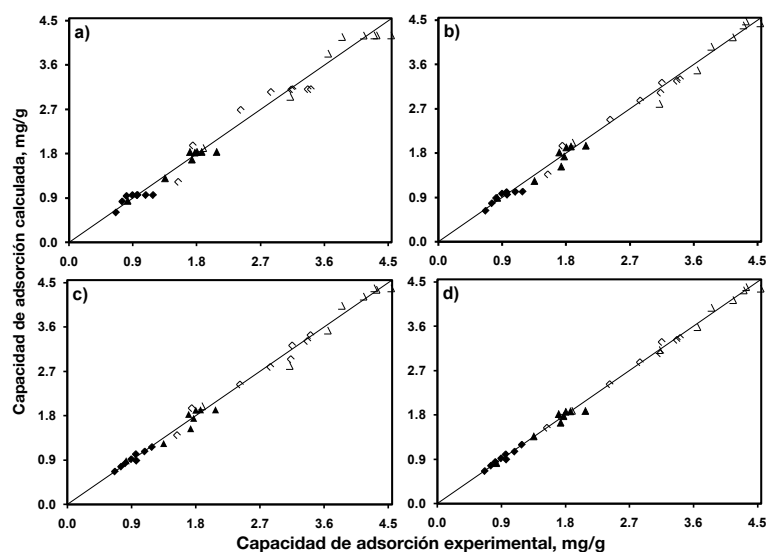
la correlación de estos modelos se muestran en la Figura 3 y Tabla 1. Para el caso de los datos cinéticos obtenidos a  $pH = 2$  y concentración inicial de 50 mg/L, ambos modelos presentan un coeficiente de correlación bajo ( $R^2 < 0.8$ ) y errores porcentuales promedio superiores al 5%. Es decir, la información experimental no puede correlacionarse en forma satisfactoria empleando estos modelos cinéticos. Por otra parte, para los datos cinéticos obtenidos a  $pH = 3$ , los resultados de las correlaciones mejoran sustancialmente para ambos modelos. En general, el modelo cinético de pseudo-segundo orden proporciona los mejores resultados en el ajuste de esta información experimental. Con fines comparativos, dos funciones de Padé fueron utilizadas para la modelación de estos datos cinéticos

$$q_t = \frac{\alpha_1 t}{\beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 t^2} \quad (9)$$

$$q_t = \frac{\alpha_1 t + \alpha_2 t^2}{\beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 t^2} \quad (10)$$

**Tabla 1.** Resultados del ajuste de las expresiones cinéticas empleadas en la modelación de la adsorción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso

Modelo	$C_0$ , mg/L	$pH_0$	$R^2$	$F_{obj}$	$E_{abs}$
Pseudo primer orden	50	2	0.5246	0.0982	$9.26 \pm 6.49$
			0.9185	0.0238	$4.37 \pm 3.49$
	80	3	0.8858	0.0893	$8.79 \pm 6.26$
			0.9423	0.0194	$4.21 \pm 2.73$
Pseudo segundo orden	50	2	0.7499	0.0488	$6.86 \pm 3.98$
			0.8976	0.0416	$6.66 \pm 2.95$
	80	3	0.9691	0.0306	$4.76 \pm 4.21$
			0.9633	0.0197	$4.01 \pm 3.14$
Padé (Eq. 9)	50	2	0.9397	0.0133	$3.00 \pm 2.95$
			0.8948	0.0411	$6.55 \pm 3.11$
	80	3	0.9708	0.0266	$4.22 \pm 4.20$
			0.9645	0.0179	$3.87 \pm 2.91$
Padé (Eq. 10)	50	2	0.9504	0.0113	$3.02 \pm 2.38$
			0.9386	0.0176	$3.37 \pm 3.48$
	80	3	0.9923	0.0028	$1.30 \pm 1.44$
			0.9894	0.0031	$1.46 \pm 1.45$

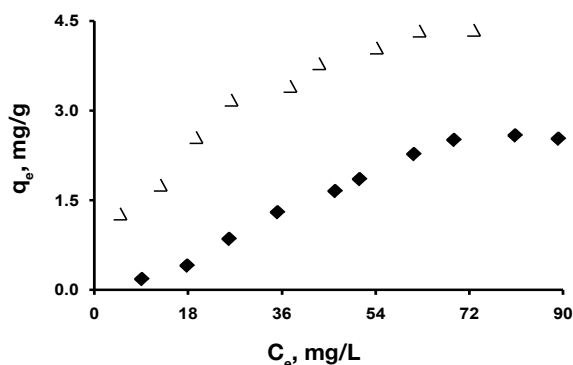


**Figura 3.** Correlación entre datos experimentales y calculados para iones de  $Cd^{+2}$  en solución acuosa empleando carbón de hueso. Modelo cinético: a) Pseudo-primer orden, b) Pseudo-segundo orden, c) Función de Padé (Eq. 9), d) Función de Padé (Eq. 10). (◆) 50 mg/L,  $pH_0=2$ ; (▲) 80 mg/L,  $pH_0=2$ ; (◇) 50 mg/L,  $pH_0=3$ ; (△) 80 mg/L,  $pH_0=3$ .

donde  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son los parámetros de ajuste de estas funciones racionales. Los resultados de las correlaciones empleando a las Ecs. (9) - (10) también se reportan en la Figura 3 y Tabla 1, respectivamente. Para los datos experimentales considerados, ambas funciones de Padé proporcionan mejores correlaciones que los otros modelos cinéticos evaluados. En forma particular, para el caso de los datos experimentales a pH 2 y 50 mg/L de concentración inicial del metal, el ajuste mejora sustancialmente y ambos modelos superan en forma significativa a las expresiones cinéticas de pseudo-primero y pseudo-segundo orden. Los errores porcentuales promedio obtenido con estas funciones racionales es inferior al 5%. Con respecto a la distribución de residuales (ver Figura 4), las funciones de Padé presentan una distribución con mayor aleatoriedad y menor tendencia. En general, la Eq. (10) es más adecuada para realizar la correlación de estos datos cinéticos. Es conveniente indicar que el incremento en el número de parámetros de ajuste de estas funciones racionales no implica problemas numéricos para la optimización de la función objetivo empleando el método estocástico Simulated Annealing. Este método de optimización es robusto para llevar a cabo el proceso de correlación de datos de adsorción considerando modelos no lineales con varios parámetros de ajuste.

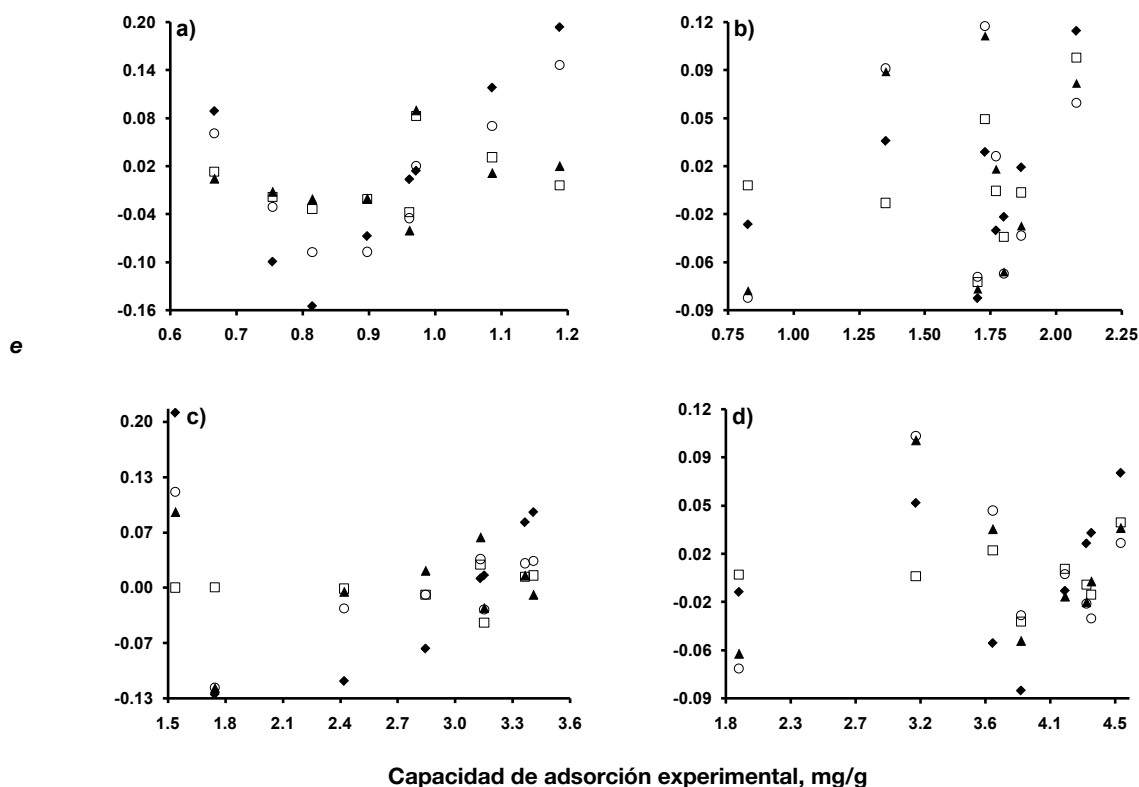
Por otra parte, las isotermas de adsorción de cadmio a 30 °C y pH de 2 y 3 se muestran en la Figura 5. La capacidad de adsorción del carbón de hueso varía entre 0.18 y 2.5 mg/g para los experimentos realizados a pH = 2, y de 1.2 a 5.2 mg/g para los estudios efectuados a pH = 3. Estas capacidades de adsorción corresponden a porcentajes de remoción en un rango de 11.3 a 28.3%, y de 20.0

a 50.7% para los niveles de pH indicados y condiciones experimentales utilizadas. Nuevamente, los resultados anteriores confirman que el proceso de remoción se favorece con respecto al incremento del pH de la solución y son consistentes con el comportamiento reportados para la remoción de metales pesados en solución acuosa empleando otros materiales adsorbentes (Tüzün et al., 2005; Aydın et al., 2008; De la Rosa et al., 2008).



**Figura 5.** Isotermas de adsorción de  $Cd^{+2}$  en solución acuosa empleando carbón de hueso. Condiciones de estudio: 30 °C, velocidad de agitación de 200 rpm y concentración de adsorbente 4 mg/mL. (♦)  $pH_0=2$ , ( $\Delta$ )  $pH_0=3$ .

Con respecto al ajuste de los datos experimentales, los modelos de Langmuir y Freundlich fueron utilizados en la modelación de estas isotermas. El modelo de Langmuir



**Figura 4.** Análisis de residuales relativos de los modelos cinéticos para la adsorción de  $Cd^{+2}$  en solución acuosa empleando carbón de hueso. Condiciones de estudio: 30 °C, velocidad de agitación de 200 rpm y concentración de adsorbente 4 mg/mL. a) 50 mg/L,  $pH_0=2$ ; b) 80 mg/L,  $pH_0=2$ ; c) 50 mg/L,  $pH_0=3$ ; d) 80 mg/L,  $pH_0=3$ . Modelo cinético: (♦) Pseudo-primero orden, (○) Pseudo-segundo orden, ( $\blacktriangle$ ) Función de Padé (Eq. 9), ( $\square$ ) Función de Padé (Eq. 10).

está descrito por la Ec. (2) mientras que el modelo de Freundlich, el cual es un modelo empírico, se define como

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (11)$$

donde  $K_f$  y  $n$  son las constantes de ajuste de la isoterma. Los resultados derivados del ajuste de dichos modelos se presentan en la Figura 6 y Tabla 2. Se puede observar que ambas isotermas presentan un coeficiente de correlación mayor a 0.85 unidades y son adecuadas para el ajuste de los datos experimentales obtenidos. Con fines comparativos, y en analogía al análisis de la información cinética, se emplearon las funciones de Padé descritas por las Ecs. (9) – (10) pero considerando como variables a  $(q_e, C_e)$ , es decir

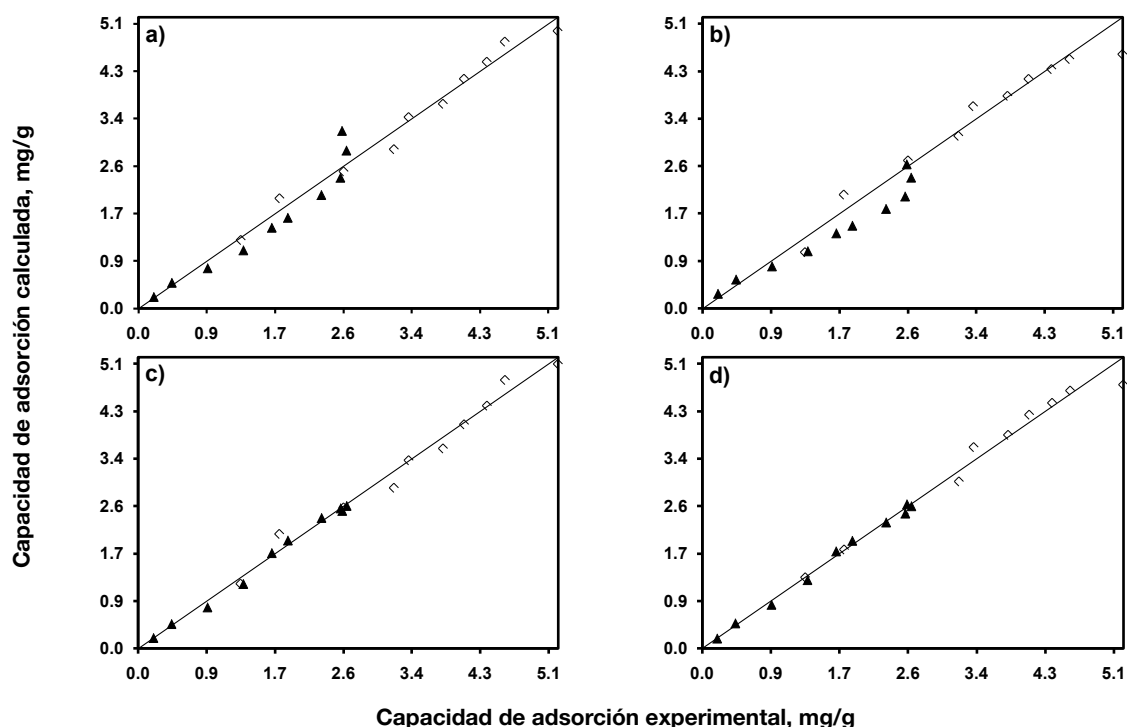
$$q_e = \frac{\alpha_1 C_e}{\beta_0 + \beta_1 C_e + \beta_2 C_e^2} \quad (12)$$

$$q_e = \frac{\alpha_1 C_e + \alpha_2 C_e^2}{\beta_0 + \beta_1 C_e + \beta_2 C_e^2} \quad (13)$$

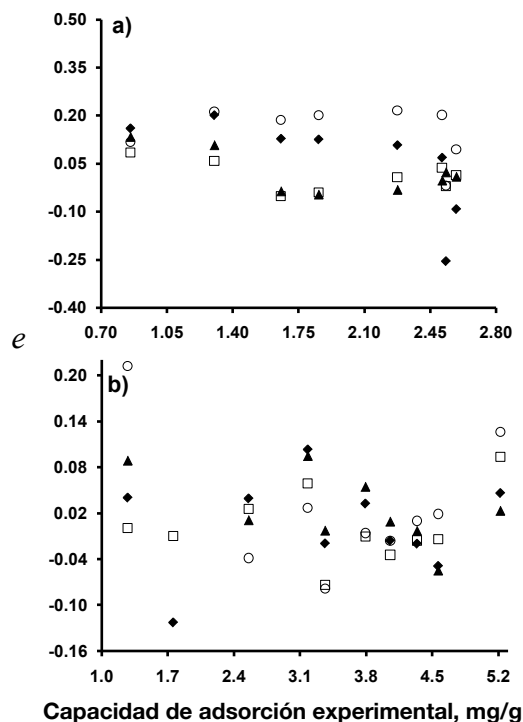
En la Tabla 2 y Figura 6 se muestran los resultados obtenidos de la regresión de estas funciones racionales para las dos isotermas consideradas en este estudio. En general, las funciones de Padé presentan una mejor correlación que las otras isotermas convencionales. Específicamente, la expresión de Padé con cinco parámetros mejora significativamente el ajuste de los datos experimentales obtenidos a  $\text{pH} = 2$ . Si bien es cierto que las isotermas de Langmuir y Freundlich son capaces de correlacionar estos datos experimentales en forma satisfactoria, las funciones racionales propuestas son más convenientes si existe la necesidad de modelos con mayor precisión para la etapa de simulación y escalamiento del proceso de adsorción. Con respecto al análisis de residuales, en la Figura 7 se muestran las distribuciones correspondientes para las correlaciones realizadas de las isotermas. Se puede apreciar que la distribución de los residuales de los diferentes modelos no sigue una tendencia. Sin embargo, se observa que las funciones de Padé presentan residuales más aleatorios. Este resultado es consecuencia del mayor número de parámetros de ajuste de las funciones de Padé en comparación con los modelos convencionales, el cual es un comportamiento estadístico que se encuentra documentado dentro de la literatura (Wisniak y Polishuk, 1999).

**Tabla 2.** Parámetros obtenidos del ajuste de modelos de isotermas empleados en la modelación de la adsorción de cadmio en solución acuosa empleando carbón de hueso

Modelo	$\text{pH}_0$	$R^2$	$F_{\text{obj}}$	$E_{\text{abs}}$
Freundlich	2	0.8961	0.2147	$13.68 \pm 5.52$
	3	0.9783	0.0354	$4.87 \pm 3.59$
Langmuir	2	0.8755	0.4999	$19.62 \pm 11.28$
	3	0.9512	0.0959	$6.94 \pm 7.28$
Padé (Eq. 12)	2	0.9925	0.0428	$5.10 \pm 4.32$
	3	0.9777	0.0521	$5.10 \pm 5.37$
Padé (Eq. 13)	2	0.9946	0.0278	$4.46 \pm 2.95$
	3	0.9739	0.0200	$3.35 \pm 3.12$



**Figura 6.** Correlación entre datos experimentales y calculados para iones de  $\text{Cd}^{+2}$  en solución acuosa empleando carbón de hueso. Modelo de isoterma: a) Freundlich, b) Langmuir, c) Función de Padé (Eq. 12), d) Función de Padé (Eq. 13). (▲)  $\text{pH}0=2$ , (◊)  $\text{pH}0=3$ .



**Figura 7.** Análisis de residuales relativos de los modelos de isotermas para la adsorción de  $Cd^{+2}$  en solución acuosa empleando carbón de hueso. Condiciones de estudio: 30 °C, velocidad de agitación de 200 rpm y concentración de adsorbente 4 mg/mL. a)  $pH_0=2$ , b)  $pH_0=3$ . Modelo de isoterma: (◆) Freundlich, (○) Langmuir, (▲) Función de Padé (Eq. 12), (□) Función de Padé (Eq. 13).

Por tanto, es de esperarse que los coeficientes de correlación y distribución de residuales mejoren sustancialmente con este tipo de funciones racionales.

Los resultados anteriores indican que la aplicación de funciones de Padé es un enfoque alternativo para la modelación de datos del área de adsorción. A juicio de los autores, la principal ventaja de estas funciones racionales radica en su flexibilidad ya que se pueden obtener una gran variedad de expresiones cuya precisión puede modularse dependiendo de las necesidades requeridas para el análisis del sistema bajo estudio. Finalmente, es conveniente utilizar la función racional de menor orden con el objeto de reducir la posibilidad de varios óptimos locales en la función objetivo utilizada dentro del proceso de correlación de datos ya que los métodos estocásticos son estrategias robustas, pero no ofrecen una garantía teórica para la optimización global de una función objetivo.

## CONCLUSIONES

La modelación de cinéticas e isotermas de adsorción empleando funciones de Padé es una estrategia alternativa para la obtención de expresiones matemáticas sencillas y precisas que pueden emplearse para fines de diseño y escalamiento. En forma particular, este tipo de funciones pueden ser utilizadas cuando los modelos convencionales no son capaces de representar datos de adsorción en sistemas o condiciones de experimentación de difícil tratamiento. Generalmente, este tipo de funciones ofrecen mejores coeficientes de correlación y mejores distribuciones de residuales que las obtenidas con modelos

convencionales. Es importante notar que el incremento en el número de parámetros de estas funciones racionales no representa una problemática desde el punto de vista numérico, siempre y cuando, se utilice un método robusto de optimización tal como el Simulated Annealing u otros métodos de optimización global deterministas o estocásticos. En estudios futuros, se pretende desarrollar modelos de adsorción para sistemas multicomponentes empleando este tipo de funciones racionales.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las facilidades otorgadas por el Instituto Tecnológico de Aguascalientes y la Universidad Autónoma de Aguascalientes para la realización de este estudio.

## BILIOGRAFIA

1. Aydin H., Bulut Y., Yerlikaya Ç. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *J. Environ. Manage.* 87, 37-45.
2. Basha S., Murthy Z., Jha B. (2008). Sorption of Hg(II) from aqueous solutions onto *carica papaya*. Application of isotherms. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 980-986.
3. Beolchini F., Pagnanelli F., Reverberi A.P., Veglio F. (2003). Copper biosorption onto *rhizopus oligosporus*: pH-edge tests and related kinetic and equilibrium modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 4881-4887.
4. Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D.I., Monroy-Figueroa J., Tapia-Picazo J.C. (2008). Removal of  $Pb^{+2}$  using natural and synthetic sorbents in aqueous solution. *Proceedings of the Third International Meeting on Environmental Technology and Engineering*, Palma de Mallorca, España.
5. Bonilla-Petriciolet A., Soto-Becerra C., Lira-Padilla M.G. (2005). Aplicación del método de optimización de recocido simulado en la regresión de isotermas de adsorción. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 21, 201-206.
6. Cheung C.W., Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G. (2003). Binary metal sorption on bone char mass transport model using IAST. *Langmuir* 19, 4144-4153.
7. Cheung C.W., Porter J.F., McKay G. (2002). Removal of Cu(II) and Zn(II) ions by sorption onto bone char using batch agitation. *Langmuir* 18, 650-656.
8. Corana A., Marchesi M., Martini C., Ridella S. (1987). Minimizing multimodal functions of continuous variables with the simulated annealing algorithm. *ACM T. Math. Software* 13, 262-280.
9. De la Rosa G., Reynel-Avila H.E., Bonilla-Petriciolet A., Cano-Rodríguez I., Velasco-Santos C., Martínez-Hernández A.L. (2008). Recycling poultry feathers for Pb removal from wastewater: kinetic and equilibrium studies. *Int. J. Chem. Biomol. Eng.* 1, 185-193.
10. Doyorum S., Celik A. (2006). Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. *J. Hazard. Mater.* B138, 22-28.
11. Focke W. W., Plessis B. D. (2004) Correlating multi-component mixture properties with homogeneous rational functions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 8369-8377.
12. Guerrero M.P., Toselli LA., Valderrama J.O. (2008). Correlación de propiedades de aceites vegetales y sebo vacuno usando aproximantes de Padé. *Inf. Tecnol.* 19, 19-24.

- 
13. Horsfall M. Jr., Spiff A.I. (2005). Effects of temperature on the sorption of  $Pb^{+2}$  and  $Cd^{+2}$  from aqueous solution by caladium bicolor (wild cocoyam) biomass. *Electron. J. Biotechnol.* 8, 162-169.
  14. Igwe J.C., Abia A.A. (2007). Equilibrium sorption isotherm studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions detoxification from waste water using unmodified and EDTA-modified maize husk. *Electron. J. Biotechnol.* 10, 536-548.
  15. Kakiuchi T., Usui H., Hobara D., Yamamoto M. (2002). Voltammetric properties of the reductive desorption of alkanethiol self-assembled monolayers from a metal surface. *Langmuir* 18, 5231-5238.
  16. Ko D.C.K., Cheung C.W., Choy K.K.H., Porter J.F., McKay G. (2004). Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere* 54, 273-281.
  17. Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G. (2001). Determination of solid-phase loading for the removal of metal ion from effluents using fixed-bed adsorbers. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2797-2803.
  18. Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G. (2003). Mass transport model for the fixed bed sorption of metal ions on bone char. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3458-3469.
  19. Kundu S., Gupta A.K. (2006). Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chem. Eng. J.* 122, 93-106.
  20. Langa E., Mainar A.M., Pardo J.I., Urieta J.S. (2007). Excess enthalpy, density, and speed of sound for the mixtures  $\beta$ -pinene + 2-methyl-1-propanol or 2-methyl-2-propanol at several temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 52, 2182-2187.
  21. Liu Y., Liu Y.J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep. Purif. Technol.* 61, 229-242.
  22. Medellín-Castillo N.A., Leyva-Ramos R., Ocampo-Pérez R., García de la Cruz R.F., Aragon-Piña A., Martínez-Rosales J.M., Guerrero-Coronado R.M., Fuentes-Rubio L. (2007). Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 9205-9212.
  23. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. (2008). Agricultural waste materials as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – a review. *Biores. Technol.* 99, 6017-6027.
  24. Tüzün I., Bayramoglu G., Yalçın E., Gökben B., Gökçe Ç., Arca M.Y. (2005). Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *J. Environmen. Manage.* 77, 85-92.
  25. Vasanth K.K., Sivanesan S. (2005). Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. *J. Hazard Mater.* B123, 288-292.
  26. Volesky B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59: 203-216.
  27. Wankasi D., Horsfall M. Jr., Spiff A.I. (2006). Sorption kinetics of  $Pb^{+2}$  and  $Cu^{+2}$  ions from aqueous solution by nipah palm (*Nypa fruticans wurmb*) shoot biomass. *Electron. J. Biotechnol.* 9, 587-592.
  28. Wisniak J., Polishuk A. (1999). Analysis of residuals – a useful tool for phase equilibrium data analysis. *Fluid Phase Equil.* 164, 61-82.

---

# *Recuperación de los componentes del lactosuero residual de una industria elaboradora de queso utilizando membranas*

**Claudia Muro-Urista<sup>1</sup>, Carmen Díaz-Nava<sup>1</sup>, Beatriz García-Gaitán<sup>1</sup>, Rosa Elvira Zavala-Arce<sup>1</sup>, Rosa Elena Ortega-Aguilar<sup>1</sup>, Ricardo Álvarez-Fernández<sup>2</sup> y Francisco Riera-Rodríguez<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Departamentos de Posgrado e Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Toluca.  
Av. Tecnológico s/n. Col. Ex-Rancho la Virgen, Toluca, México.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente, Universidad de Oviedo España.

---

*Recovery of residual whey components of a cheese processing industry using membrane*

*Recuperació dels components del lactosèrum residual d'una indústria elaboradora de formatge utilitzant membranes*

*Recibido: 9 de diciembre de 2009; revisado: 20 de junio de 2010; aceptado: 25 de junio de 2010*

## **RESUMEN**

Los componentes del lactosuero residual de una industria elaboradora de queso, fueron recuperados al realizar una filtración con membranas en dos etapas: 1) Filtración de la lactosa y retención de las proteínas, a partir de la alimentación del lactosuero, utilizando dos membranas cerámicas de ultrafiltración con 150 y 15 KDa de umbral de corte; 2) Retención de lactosa y filtración de las sales minerales, a partir de las soluciones de lactosa obtenidas en la primera etapa, mediante membranas de nanofiltración de poliamida con 0.300 y 0.150 KDa de umbral de corte. Para cada proceso, se analizó el efecto de la presión transmembrana, caudal de flujo y temperatura de alimentación. Los flujos retenidos, filtrados y de alimentación, se analizaron en términos de los sólidos totales, la concentración de proteínas, lactosa, cenizas y pH.

En los resultados del proceso de recuperación, destaca la influencia de la temperatura en la ultrafiltración para retener las proteínas, alcanzando el 80% de rendimiento con la membrana de 15 KDa operando a 2.4 Lh<sup>-1</sup> a 30°C y 1,5 bar. Con respecto al proceso de nanofiltración, la presión transmembrana afectó la retención de lactosa, obteniéndose 70 % de rendimiento, con la membrana de 0,150 KDa, utilizando un caudal de 2.4 Lh<sup>-1</sup> a 25 °C y presión de 1.8 bar.

**Palabras clave:** Recuperación, lactosuero, membranas, proteínas, lactosa.

## **SUMMARY**

Residual whey from a cheese industry, was fractionated to recover proteins, lactose and minerals by membranes process in two filtration stages: 1) Lactose filtration and proteins retention from whey using two ultrafiltration ceramic membranes with a molecular weight cut-off of 150 and 15

KDa. 2) Lactose retention and filtration of the mineral salts, from lactose solutions obtained in the first stage, using two nanofiltration polyamide membranes with a molecular weight cut-off of 0.300 and 0.150 KDa.

For every process, were analyzed the effect of the transmembrane pressure, feeding flow and feeding temperature. Total solids, protein concentration, lactose, ashes and pH were measurement in the feeding flow, retained and permeate flows.

The results of membrane process to treatment of whey depended on the operating conditions, but the temperature effect was greater in the ultrafiltration process. 80% of proteins from whey were recovered with the membrane of 15 KDa operating to 2.4 Lh<sup>-1</sup> to 30°C and 1.5 bar. The nanofiltration process showed that the transmembrane pressure affected lactose retention, obtaining itself 70% of yield with the membrane of 0.150 KDa, using a flow of 2.4 Lh<sup>-1</sup> to 25 °C and 1.8 bar.

**Key Words:** Recovery, whey, membranes, proteins, lactose

## **RESUM**

Es recuperen els components del lactosèrum residual d'una indústria elaboradora de formatge en realitzar una filtració amb membranes en dues etapes: 1) Filtració de la lactosa i retenció de les proteïnes, a partir de l'alimentació del lactosèrum, utilitzant dues membranes ceràmiques d'ultrafiltració amb 150 i 15 KDa de llindar de tall; 2) Retenció de lactosa i filtració de les sals minerals, a partir de les solucions de lactosa obtingudes en la primera etapa, mitjançant membranes de nanofiltració de poliamida amb 0,300 i 0,150 KDa de llindar de tall. Per a cada procés, s'analitza l'efecte de la pressió transmembrana, cabdal de flux i temperatura d'alimentació. S'analitzen els fluxos

**Autor para la correspondencia:** cmuro@ittoluca.edu.mx

---

---

retinguts, filtrats i d'alimentació pel que fa a sòlids totals, concentració de proteïnes, lactosa, cendres i pH.

En els resultats del procés de recuperació, destaca la influència de la temperatura en la ultrafiltració per retenir les proteïnes, assolint el 80% de rendiment amb la membrana de 15 KDa operant a 2,4 L·h<sup>-1</sup> a 30°C i 1,5 bar. Pel que fa al procés de nanofiltració, la pressió transmembrana afecta la retenció de lactosa, obtenint un 70 % de rendiment amb la membrana de 0,150 KDa en emprar un cabdal de 2,4 L·h<sup>-1</sup> a 25 °C i una pressió d'1,8 bar.

**Mots clau:** recuperació, lactosèrum, membranes, proteïnes, lactosa

## I. INTRODUCCIÓ

Son conocidas las propiedades nutritivas y farmacéuticas del lactosuero, debido a la presencia de proteínas solubles, lactosa, lípidos y sales minerales, los cuales constituyen el 55 % de los nutrientes provenientes de la leche (Faría et al., 2003; Riera et al., 2004). En la actualidad, estas propiedades han promovido el avance en procesos de separación y recuperación de sus componentes, incrementado en gran medida la factibilidad económica que tiene el uso y reuso de los productos del lactosuero en diferentes áreas; principalmente en la misma industria láctea (Riera et al., 2004), en el uso exclusivo de lactosa como materia prima en la producción de biocombustibles a partir de etano (Mrvčić et al., 2007), y en años recientes la separación de las proteínas individuales del lactosuero, también han sido tema de investigación en la industria farmacéutica y alimenticia por ser integrantes de productos nutraceúticos y fármacos (Durham 2004; Cheang y Zydney 2004).

Desde la década de los 90s, se ha realizado la separación del conjunto de proteínas de la lactosa a partir de soluciones de lactosuero utilizando el proceso filtración tangencial con membranas (Marshall y Harper 1988; Alkhatim et al., 1998; Cheang y Zydney 2004; Brans et al., 2004; Etsel 2004). Este proceso consiste en concentrar las proteínas y permear la lactosa a través de membranas de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF) recuperando en dos corrientes de salida estos componentes. A su vez, las soluciones de lactosa también han sido tratadas con membranas de nanofiltración (NF) para separar lactosa de las sales minerales; completando el fraccionamiento del lactosuero y recuperando tres productos importantes y reusables en la industria. Diferentes estrategias para realizar separaciones efectivas del lactosuero y a escala mayor con membranas de diferente naturaleza se han estudiado (Saksena y Zydney, 1994; Riera et al., 1996; Zydney 1998; Brans et al., 2004; Tolkach y Kulozik 2005; Espina et al., 2008, 2009). Sin embargo, a nivel operativo suelen presentarse problemas de bajos flujos de permeación o filtrado, elevando el costo de los productos recuperados. Problemas de colmatación temprana por fenómenos de adsorción e interacción de las proteínas con la superficie y o poros de las membranas, impiden el paso libre de la solución en un tiempo posterior de haber iniciado la filtración, obteniendo un escaso rendimiento en la separación. El efecto de la colmatación, ha sido evaluado de acuerdo a la selectividad de las membranas, para garantizar volúmenes considerables de soluciones filtradas y calidad en los productos obtenidos (Meireles et al., 1991; Randon, 1991; Daufin et

al., 1992; Saksena y Zydney, 1994; Riera et al., 1996; Poluliot et al., 1999; Akoum et al., 2005; Muñi et al., 2006; Piry et al., 2008). Estos trabajos han coincidido en que el material y umbral de corte de las membranas, son factores determinantes en su selectividad para llevar a cabo la separación con altos rendimientos. No obstante, los fenómenos fisicoquímicos que tienen lugar en la superficie de la membrana por la interacción del material con la carga eléctrica de las proteínas, favorecen la adsorción de partículas en la membrana, debido a que la acumulación de éstas provoca resistencia al movimiento en el flujo circulante y facilita la interacción de partículas cargadas con la membrana, continuando con una etapa de adsorción que aumenta gradualmente hasta obstruir la permeación. Narahari y Zydney (1998); Van Reis et al., (1999); Cheang y Zydney (2003); Palacio et al., (2003), analizaron ampliamente las características de las membranas y su relación intrínseca con las interacciones electrostáticas y electrocinéticas que sufren las proteínas al ser concentradas, proponiendo la modificación de las membranas con distintos ajustes en su carga superficial, para mejorar el mecanismo de selectividad o rechazo de las proteínas y el acumulación tardío de éstas en su superficie, lo cual ha favorecido el volumen de soluciones recuperadas de lactosa. Otros resultados han sido discutidos en base al fenómeno de adsorción (fouling) de solutos de proteínas que tiene lugar en la membrana, determinando su punto de saturación superficial, ocasionado por las cargas electrostáticas de dichas partículas y su efecto en la caída del flujo en el permeado en tiempos reducidos de operación, con el fin de estudiar nuevos materiales poliméricos que disminuyan los fenómenos electrostáticos entre las mismas proteínas (Park 2002). Ricq et al., (1995); Espina et al., (2009), estudiaron el efecto electrocinético de las proteínas en membranas poliméricas y cerámicas de MF y UF, encontrando que el fenómeno ocurre tempranamente en membranas poliméricas, mientras que en membranas cerámicas, se alcanzan mayores tiempos de operación, sopesando el problema de colmatación con el uso de condiciones de operación adecuadas que ayuden a equilibrar dicha colmatación.

En base a los anteriores estudios, algunas de las alternativas que se han establecido para reducir los efectos mencionados, se basan en diferentes procedimientos, entre los que se encuentran, la modificación en la selectividad de las membranas, escrupulosa selección de las mismas para realizar a separación buscada, pretratamiento o dilución de las soluciones alimentadas a la membrana; la determinación de las condiciones de operación para alcanzar tiempos prolongados de operación continua, y desarrollo de estrategias rigurosas para la limpieza de la membrana, asegurando el buen funcionamiento del proceso y la vida útil de las membranas (Almécija et al., 2009; Tapan et al., 2007; Blanpain-Avet et al., 2009). En procesos de tratamiento de aguas industriales con materia orgánica, Hamachi (2003); Acero et al., (2006), coincidieron en que para la separación de los componentes de mezclas que contienen resto de grasas y partículas orgánicas, se requiere analizar en forma prioritaria, la naturaleza de la membrana y las variables de operación que afectan al sistema en estudio, tales como: presión, flujo de alimentación y temperatura; constituyendo estos aspectos la base para evaluar si así se requiere, alternativas de modificación de la membrana que ayuden a mejorar la separación buscada.

Para resolver el problema operativo de la separación del conjunto de proteínas, lactosa y sales minerales en un proceso de UF del lactosuero, seguido por una etapa de NF de la lactosa; en este trabajo se analiza el impacto de algunos de los parámetros de operación en la eficiencia de filtración de soluciones de lactosuero, proveniente de una industria mexicana productora de queso, para mejorar el rendimiento de recuperación de estos componentes. Se pone especial énfasis en la caracterización de las membranas utilizadas para llevar a cabo la separación y la determinación de los rangos de operación en los procesos.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Caracterización del lactosuero

El lactosuero residual fue proporcionado por una industria quesera del Estado de México y fue caracterizado de acuerdo a los siguientes parámetros y métodos: Densidad ( $\delta$ ), mediante un densímetro WIDDER1724T; ( $\rho H$ ) y temperatura ( $T$ ), con un potenciómetro digital ORION0720A0; la determinación de sólidos totales ( $ST$ ), se realizó por el método que marca la norma mexicana (NMX-F-426) y Asociación Oficial de Métodos de Análisis Químicos el contenido de grasa se analizó mediante el método de Gerber basado en la separación y cuantificación de la grasa por medio de un tratamiento de la muestra con ácido sulfúrico y alcohol isoamílico (NOM-155-SCFI-2003) (Badertscher 2007); en la determinación de la lactosa se utilizó el método de Lane y Eynon (NOM-155-SCFI-2003) la cantidad de proteína se obtuvo a través de la determinación de porcentaje de nitrógeno utilizando el método de Microkjeldahl. Mediante este porcentaje se determinó la cantidad de proteína total presente en las muestras del residual analizado a través del factor de 6.38 correspondiente a proteínas de la leche o productos lácteos (NOM-155-SCFI-2003). El método se basa en la destrucción de la materia orgánica con ácido concentrado, formándose sales de amonio que en exceso de hidróxido de sodio libera amoníaco. Éste se destila y se recibe en ácido bórico para formar borato de amonio el cual se valora con ácido clorhídrico para obtener la cantidad de nitrógeno en la muestra. Con respecto a la determinación de minerales totales o cenizas, se utilizó el método de la mufla de acuerdo a la norma mexicana NMX-F-701-COFOCALEC-2009. Todas las pruebas mencionadas fueron realizadas por triplicado.

Los métodos mencionados son métodos estandarizados que también pueden ser consultados en Standard Methods (Wehr y Frank 2004) y Official Methods of Analysis (Horwitz y Latimer 2007).

### 2.2 Equipo experimental

Las soluciones de lactosuero fueron filtradas previamente para retener partículas y grasa suspendida. Posteriormente se llevaron a centrifugación a 40°C y 1000 revoluciones por minuto en una centrífuga desnatadora SOLVAT C-600 para separar el resto de la grasa. La solución resultante fue alimentada a un equipo de filtración tangencial con membranas, pasando primero por un proceso de UF para recuperar las proteínas y posteriormente por uno de NF para recuperar la lactosa; el módulo del equipo permitió la colocación y cambio de membranas de acuerdo a la separación. Se establecieron rangos de operación de los procesos, previa caracterización de las membranas, para determinar su efecto sobre los porcentajes de recupera-

ción de proteínas y de lactosa en cada caso, obteniendo lotes de 15 experimentos con tres repeticiones cada uno. Las variables de operación fueron el caudal de alimentación ( $J_p$ ); del cual se consideraron cinco niveles con 4.0, 3.2, 2.4, 1.6 y 0.8 L h<sup>-1</sup>, la temperatura ( $T$ ) del alimento; con tres niveles de 25, 30 y 35°C y la presión transmembrana ( $PTM$ ); también con los niveles de 0.5, 1, 1.5, 1.8 y 2 bar. La ( $PTM$ ) estuvo referida a la presión existente dentro de la membrana, la cual fue obtenida mediante la diferencia de la presión de entrada y de la salida del módulo. El suministro de las soluciones a las membranas se hizo mediante una bomba peristáltica HEIDOLPH PD 5001 de 3/4 de HP de potencia.

Los intervalos de operación para ( $J_p$ ) y ( $PTM$ ) fueron establecidos por estudios previos del comportamiento de las membranas como parte de su caracterización. Valores superiores o inferiores a ese rango mostraron inestabilidad en los flujos de permeación por la alta y baja turbulencia de agua dentro de la membrana, debida al efecto de la combinación de las variables ( $J_p$ ) y ( $PTM$ ). Con respecto a la variación en la ( $T$ ) del alimento, el rango establecido fue considerado para mejorar la solubilidad del lactosuero en la UF y la lactosa en la NF y a su vez, disminuir la resistencia en las membranas al paso y permeación del fluido por la misma.

Bajo el rango de operación determinado para las membranas, en todos los experimentos, el régimen del proceso fue continuo durante 90 minutos, con recirculación del flujo retenido ( $J_p$ ), tanto de las proteínas como de la lactosa en los procesos de UF y NF correspondientes. Esto se hizo una vez que se alcanzó el estado estacionario a los 15 minutos de iniciar la filtración. Las corrientes de permeado y retenido fueron analizadas de acuerdo a los parámetros establecidos en la caracterización de las muestras del lactosuero residual.

La eficiencia en la recuperación de las proteínas y lactosa por las membranas, se determinó mediante el porcentaje de retención ( $\%R$ ) para las proteínas ( $R_p$ ) o de la lactosa ( $R_l$ ), a través de la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad (1)$$

Donde ( $C_1$ ) es la composición del o de los componentes presentes en el caudal de alimentación y ( $C_2$ ) está referida a la composición de los mismos, en el permeado de las membranas.

### 2.3 Membranas

El umbral de corte y material de las membranas utilizadas en el proceso, corresponden a las necesidades teóricas requeridas para llevar a cabo la separación de las proteínas. Las membranas de UF son cerámicas de configuración tubular carbosep con 0.297 m de longitud; superficie de 5.65 X 10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup> y umbral de corte: 150 y 15 KDa. Para retener la lactosa de las sales minerales, se probaron dos membranas de NF, tipo espiral de material poliamida de 0.150 y 0.300 KDa.

Previo a la filtración de las soluciones de lactosuero, se realizó la caracterización de las membranas, para establecer su comportamiento y funcionamiento, determinando la influencia de la variación de la ( $PTM$ ) de 0 hasta 2 bar sobre flujo de permeado del agua ( $J_{agua}$ ) en Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup> (Benítez et al; 2006), suministrando 4.5 Lh<sup>-1</sup> de agua desionizada a la membrana en estudio.



Para describir la naturaleza de las membranas, su morfología, y naturaleza hidrofílica, se determinó la permeabilidad y resistencia a la circulación del fluido, mediante el cálculo del factor hidráulico de filtración ( $L_p$ ) en unidades de ( $Lh^{-1}m^{-2}bar^{-1}$ ), la resistencia hidráulica ( $R_h$ ), en unidades de ( $m^{-1}$ ) y el espesor ( $\delta$ ) de las membranas en (m), como una función del flujo de permeado del agua desionizada ( $J_{agua}$ ) operando a 1.5 bar de ( $PTM$ ) y  $25^\circ C$  durante 60 min. En el cálculo de estas propiedades se utilizaron las relaciones (2), (3) y (4), donde  $\mu$  es la viscosidad del agua y la ( $PTM$ ) se determinó por la diferencia de la presión de entrada y la de salida a la membrana, en unidades de bar.

$$L_p = \frac{J_{agua}}{PTM} \quad (2)$$

$$R_h = \frac{PTM}{\mu J_f} \quad (3)$$

$$\delta = \frac{1}{K_h} \quad (4)$$

## 2.4 Determinación de los efectos de las variables de operación de los procesos de UF y NF en los porcentajes de retenido

Se establecieron los efectos de las variables de operación ( $J_p$ ), ( $PTM$ ) y ( $T$ ) sobre los porcentajes de retenido de las proteínas (%( $R_p$ )), lactosa (% ( $R_L$ )) y la calidad de cada uno de los flujos obtenidos en los procesos de UF y NF con sus respectivas membranas. La composición de estos flujos, se analizó en términos de su porcentaje en masa, a través de la determinación de sólidos totales ( $ST$ ), cantidad de proteínas, lactosa y minerales totales, siguiendo los métodos mencionados en el punto 2.2.

Para realizar estos análisis, se tomaron muestras de permeado y retenido una vez que finalizaron los experimentos. Todas las pruebas se hicieron por triplicado.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización del lactosuero residual prefiltrado y centrifugado

Las características del lactosuero y el porcentaje promedio de sus principales componentes se presentan en la tabla 1. Los datos se obtuvieron a partir del 6,68 % de los sólidos totales ( $ST$ ) del lactosuero; encontrando una fracción de 0.79 de proteína, 4.70 de lactosa y 0.61 de minerales totales. De acuerdo a éstos resultados, los componentes que se encontraron en mayor proporción en las muestras analizadas, fueron la lactosa, proteínas y sales minerales coincidiendo con lo que presenta Riera et al., (2004)

Tabla 1. Características del lactosuero

Color	$\delta$ (g L <sup>-1</sup> )	pH	T°C	% ST	% Proteínas totales	% Lactosa	% Minerales totales
Amarillo-verde	1.025	6.6	23°C	6.68	12.43	70.78	0.61

### 3.2 Caracterización de las membranas

El resultado de la relación entre la ( $PTM$ ) y el flujo ( $J_{agua}$ ) para las membranas de UF y NF se muestra en la Fig. 1, donde se observa que el mecanismo de filtración del agua presenta un comportamiento lineal; el flujo de permeado

( $J_{agua}$ ) crece a medida que la ( $PTM$ ) aumenta, pero no en la misma proporción para cada una. Teóricamente las membranas con mayor umbral de corte, por su tamaño de poro deben proporcionar mayores ( $J_{agua}$ ), lo que se encuentra con las membranas de UF mientras que en las de NF no se observa el mismo fenómeno, debido a que la membrana de 0.150 KDa presenta mayor permeación de agua que la de 0.300 KDa. Lo anterior puede deberse a diferentes aspectos; entre ellos se encuentra el espesor de la superficie de la membrana, cuando éste alcanza un valor considerable en comparación con su tamaño de poro. Otra razón puede ser la misma naturaleza de la membrana al no presentar características selectivas para transportar el agua, que aunque son membranas cerámicas no se logran altas eficiencias de permeado en las condiciones estudiadas, por lo que es posible que se presenten rasgos de hidrofobicidad. Finalmente las propiedades del material puede ser un aspecto a considerar en estos resultados.

Para explicar el planteamiento anterior desde la perspectiva de las características de las membranas, en la tabla 2, se presentan los resultados de los factores ( $L_p$ ), ( $R_h$ ) y ( $\delta$ ), obteniendo el comportamiento de las diferentes membranas que son utilizadas para un flujo ( $J_{agua}$ ) máximo a 1.5 bar.

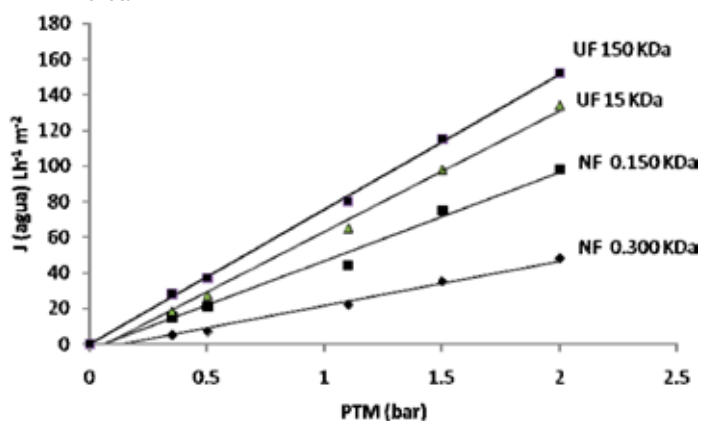


Fig. 1. Permeabilidad hidráulica de las membranas de UF y NF con diferente umbral de corte.

Tabla 2. Valores obtenidos de ( $L_p$ ), ( $R_h$ ) y ( $x$ ), para las membranas seleccionadas

Membranas/ Umbral de corte (KDa)	$J_{agua}$ (L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	$R_h$ (m <sup>-1</sup> )	$x$ (m)	$L_p$ (Lh <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup> )
UF/150	115	$10.1 \times 10^5$	$9.9 \times 10^{-7}$	76.6
UF/15	105	$17.2 \times 10^5$	$5.8 \times 10^{-7}$	9.30
NF/0.300	35	$20.9 \times 10^5$	$4.8 \times 10^{-7}$	23.3
NF/0.150	75	$19.8 \times 10^5$	$5.1 \times 10^{-7}$	50.0

La fuerza de oposición a la filtración en la membrana de 0.300 KDa confirma un alto valor de resistencia hidráulica ( $R_h$ ) para la filtración del agua sin carga y por tanto, un espesor mayor en comparación con las otras membranas, obteniendo por consecuencia un bajo valor ( $L_p$ ). Por el contrario, se aprecian altos valores de este factor en las membranas restantes coincidiendo con su tamaño de poro.

Además de validar la selección de las membranas para la experimentación de interés, los factores ( $L_p$ ) y ( $R_p$ ) proporcionan información referida al mantenimiento de las mismas, asegurando flujos de permeado estable en un periodo de tiempo razonable bajo condiciones óptimas de operación. Prolongando de esta manera, la vida útil de la membrana al considerar que la limpieza debe concluirse cuando se alcanzan las máximas condiciones de permeabilidad con la mínima resistencia a la filtración; de allí la importancia de conocer estos valores.

### 3.3 Efecto de las condiciones de operación en el comportamiento del proceso de separación

Los resultados que se presentan en las tablas 3, 4, 5 y 6, corresponden a los datos obtenidos en la primera y segunda etapa de filtración en cada membrana: 1) Separación de las proteínas del lactosuero, dado como porcentaje del retenido de proteínas ( $R_p$ ) y un filtrado de lactosa y sales minerales ( $J_L$ ), provenientes de las membrana de UF. 2) Separación de la lactosa en términos del porcentaje de lactosa ( $R_L$ ) y el flujo de permeado compuesto por sales minerales ( $J_S$ ), que se obtuvieron en las corrientes del proceso de NF. En todos los casos, los resultados se presentan en función de las condiciones de operación ( $J_p$ ), ( $T$ ) y ( $PTM$ ) y se muestra la composición de los componentes del lactosuero obtenidos en los filtrados.

#### 3.3.1 Retención de proteínas (% $R_p$ ) y permeación de la lactosa ( $J_L$ ) en membranas de ultrafiltración

Las mayores cantidades de flujo de permeado ( $J_L$ ), obtenidas con la membrana de 150 KDa se reportan en el experimentos 7 y 8, mostrados en la tabla 3, bajo las condicio-

nes de operación: ( $J_p$ ) = 3.2 Lh<sup>-1</sup> a 30°C con 1 bar; 2.4 L h<sup>-1</sup> a 30°C con 1.5 bar respectivamente, obteniendo valores de (% $R_p$ ) cercanos al 70 % con cualquiera de estas tres condiciones. Sin embargo, se identifica que en el experimento 8, se resalta la calidad de los productos separados, obteniéndose un % en masa de proteínas menor en la solución filtrada (lactosa), lo que significa que la separación de las proteínas es suficiente para obtener un concentrado proteico y un flujo rico en lactosa. También se observa que la ( $T$ ) y la ( $PTM$ ) tienen un mayor efecto cuando la temperatura está en 25 °C, tratando de disminuir la resistencia a la filtración de la membrana a temperaturas menores a 30°C. Por tanto, los mejores resultados de filtración y retención con esta membrana, se presentan en condiciones de alimentación de ( $J_p$ ) = 2.4 Lh<sup>-1</sup>,  $T$  = 30°C y  $PTM$  = 1.5 bar de operación.

Con respecto a la membrana de 15 KDa, la tabla 4, muestra que la cantidad de (% $R_p$ ) obtenida se encuentra alrededor del 80% en los experimentos 6, 7, 8 y 9. Donde nuevamente es notoria la influencia de la temperatura en la operatividad de la membrana; indicando que a 30°C, es posible separar el conjunto de proteínas lácteas del suero, para cualquier valor de ( $J_p$ ) y ( $PTM$ ), sin que estas condiciones afecten los flujos de permeación y retención de la membrana, en el intervalo establecido. Por otro lado, el experimento 8, muestra la factibilidad de llevar a cabo el fraccionamiento del lactosuero, mediante una membrana cerámica de 15 KDa alimentada a partir de 2.4 Lh<sup>-1</sup> operando a 1.5 bar, para obtener alrededor del 80 % de retención de proteínas, superando en eficiencia y calidad de los productos separados a la membrana de 150 KDa.

Tabla 3. Experimentos referidos a la retención de proteínas con la membrana de 150 KDa

Experimento	$J_p$ (L h <sup>-1</sup> )	PTM (bar)	T (°C)	$J_L$ (Lh <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	% $R_p$	% en masa de la composición del filtrado			
						ST	proteínas	Lactosa	minerales
1	4.0	0.5	25	24.15	48.90	8.34	0.55	7.09	0.67
2	3.2	1.0	25	30.78	55.45	8.52	0.59	7.28	0.63
3	2.4	1.5	25	31.65	53.23	8.63	0.64	7.65	0.30
4	1.6	1.8	25	32.45	57.28	9.35	0.69	7.89	0.92
5	0.8	2.0	25	27.34	60.56	9.22	0.76	8.22	0.60
6	4.0	0.5	30	25.97	64.26	9.13	0.51	8.39	0.38
7	3.2	1.0	30	37.65	69.34	9.07	0.42	8.25	0.80
8	2.4	1.5	30	40.43	68.90	9.64	0.40	8.82	0.05
9	1.6	1.8	30	32.89	64.90	8.86	0.45	6.43	0.72
10	0.8	2.0	30	26.23	63.89	7.08	0.49	6.21	0.60
11	4.0	0.5	35	36.45	54.15	7.85	0.52	6.89	0.60
12	3.2	1.0	35	27.21	56.87	8.65	0.60	7.65	0.35
13	2.4	1.5	35	36.91	57.34	9.23	0.54	5.32	1.27
14	1.6	1.8	35	30.77	59.56	8.76	0.50	4.15	4.10
15	0.8	2.0	35	35.06	55.98	7.12	0.50	4.08	2.35

Tabla 4. Experimentos referidos a la retención de proteínas con la membrana de 15 KDa

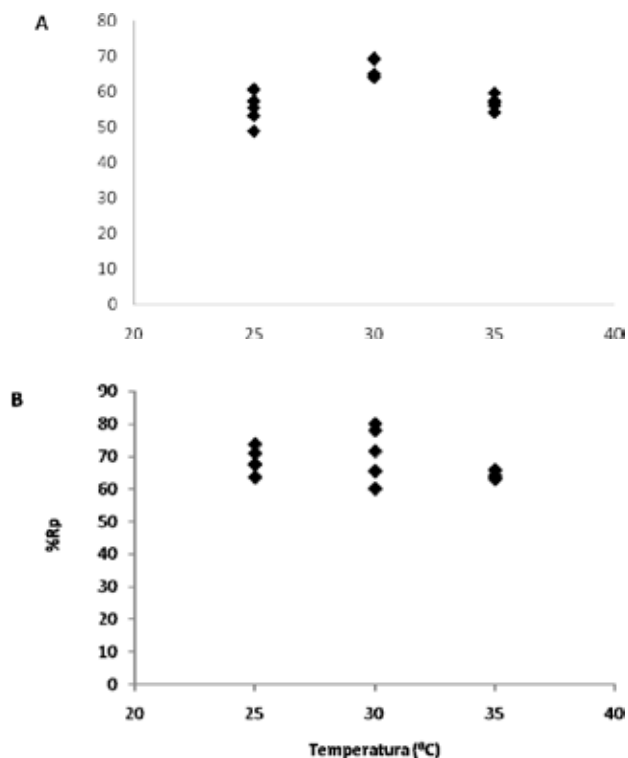
Experimento	$J_p$ (L h <sup>-1</sup> )	PTM (bar)	T (°C)	$J_L$ (Lh <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	% $R_p$	% en masa de la composición del permeado			
						ST	Proteínas	Lactosa	Minerales
1	4.0	0.5	25	23.83	63.58	4.83	0.35	6.99	0.76
2	3.2	1.0	25	25.61	66.49	4.26	0.33	7.01	0.79
3	2.4	1.5	25	26.75	70.89	4.86	0.29	7.16	0.80
4	1.6	1.8	25	26.95	73.66	5.57	0.27	7.28	0.85
5	0.8	2.0	25	27.99	67.53	5.18	0.28	6.02	0.87
6	4.0	0.5	30	30.89	65.47	4.09	0.31	7.59	0.86
7	3.2	1.0	30	32.51	77.95	4.96	0.32	7.65	0.83
8	2.4	1.5	30	32.88	80.03	4.53	0.32	7.71	0.79
9	1.6	1.8	30	28.03	71.55	3.78	0.30	7.07	0.79
10	0.8	2.0	30	26.31	60.12	3.81	0.30	6.62	0.69
11	4.0	0.5	35	26.84	63.21	4.38	0.27	6.78	0.75
12	3.2	1.0	35	26.97	65.79	4.05	0.25	6.76	0.73
13	2.4	1.5	35	27.36	64.03	5.30	0.21	6.81	0.75
14	1.6	1.8	35	27.53	63.75	5.97	0.22	5.85	0.74
15	0.8	2.0	35	23.37	63.06	5.23	0.22	5.60	0.71

La comparación de los datos obtenidos por las dos membranas de UF, muestra que a las mismas condiciones de operación es posible llevar a cabo la separación de las proteínas del lactosuero con altos flujos de permeación de la lactosa. Sin embargo, con la membrana de 15 KDa se alcanza el 80 % de ( $R_p$ ), superando el 70% obtenido con la membrana de 150 KDa.

Los resultados anteriores son explicables desde la perspectiva del comportamiento que presentaron las dos membranas de UF en su caracterización (ver Fig. 1), en donde se encontró que aunque tienen umbral de corte diferente, ambas membranas presentaron valores de flujo de permeado del agua ( $J_{\text{agua}}$ ) muy cercanos cuando son operadas a la misma (PTM) se alimentan con el mismo caudal ( $J_p$ ), por lo que las dos fueron eficientes para conseguir altos valores de ( $J_l$ ), en la permeación de la lactosa. Sin embargo debido al umbral de corte de la membrana de 15 KDa, fue posible obtener mayor retención de proteínas ( $\%R_p$ ), siendo acorde a los resultados esperado por la diferencia en el tamaño de poro y las condiciones a las que se operó a la membrana. Destacando la influencia de la temperatura en la alimentación del lactosuero. Debido al tipo de solución, la temperatura mejoró la solubilidad del alimento y esta propiedad influyó en la filtración del solvente (lactosa); a mayor temperatura menor fue la viscosidad del flujo y por tanto fue mayor la difusión, venciendo la resistencia a la permeación de la membrana dada por su tamaño de poro, lo que aumentó a su vez el flujo de permeado de lactosa. Este comportamiento también se refleja en el fenómeno del fouling que se presenta en la membrana en un tiempo relativamente corto de operación, cuando la viscosidad de la solución que circula por la membrana disminuye los flujos de permeación, o bien cuando las condiciones de operación no son las adecuadas para llevar a cabo el proceso de separación de las proteínas, provocando altas resistencias a la permeación que se ven reflejadas en la disminución o caídas de los flujos de permeación ( $J_l$ ) y por supuesto en los resultados de ( $\%R_p$ ). Por tanto, es deseable que en este proceso se trabaje a temperaturas superiores a la del ambiente. Sin embargo, en este caso, altas temperaturas afectan la calidad del producto y la permeación porque pueden filtrarse las proteínas con menor peso molecular. Por tanto, se resalta la necesidad de determinar la temperatura a la que se alcanza resultados favorables para el proceso de separación, destacando que a 30°C bajo las condiciones establecidas, es posible alcanzar resultados favorables en la separación de las proteínas de la lactosa.

Para visualizar la información obtenida por el efecto de la temperatura en la separación de las proteínas mediante UF, en la figura 2, se presentan los valores de ( $\%R_p$ ) obtenidos para cada membrana, en función de la temperatura y donde cada punto representa un par de condiciones (PTM) y ( $J_p$ ) en el intervalo considerado.

En ambas figuras, se verifica que el valor máximo de rendimiento alcanzado en la separación de las proteínas se presenta a 30°C. Además de este resultado, es observable que en la membrana de 150 KDa, la (PTM) y ( $J_p$ ) no presentan un efecto predominante sobre ( $R_p$ ) a esta misma temperatura. Mientras que en la de 15 KDa, se alcanzan rendimientos de 60 a 80% debido a que la variación en las condiciones de operación, si afectan su funcionamiento. Este resultado indica que con la membrana de 15 KDa es posible alcanzar eficiencias alrededor del 80%, siempre que el lactosuero sea alimentado a 30 ° y la presión transmembrana sea de 1.5 bar.



**Fig. 2.** % de  $R_p$  en función de la temperatura para diferentes valores de  $J_p$  y PTM obtenidos con una membrana (A) 150 KDa. (B) 15 KDa

Con temperaturas de alimentación superiores a 30°C, se mejoró el grado de solubilidad del fluido sin alterar la calidad del producto, pero en este nivel de temperatura la retención de las proteínas se dificultó sobre todo a altos valores de ( $J_p$ ), por lo que el permeado de lactosa ( $J_l$ ), registró que una cantidad de proteínas estaba presente en estos flujos, siendo ligeramente mayor en los permeados obtenidos con la membrana de 150 KDa por su umbral de corte.

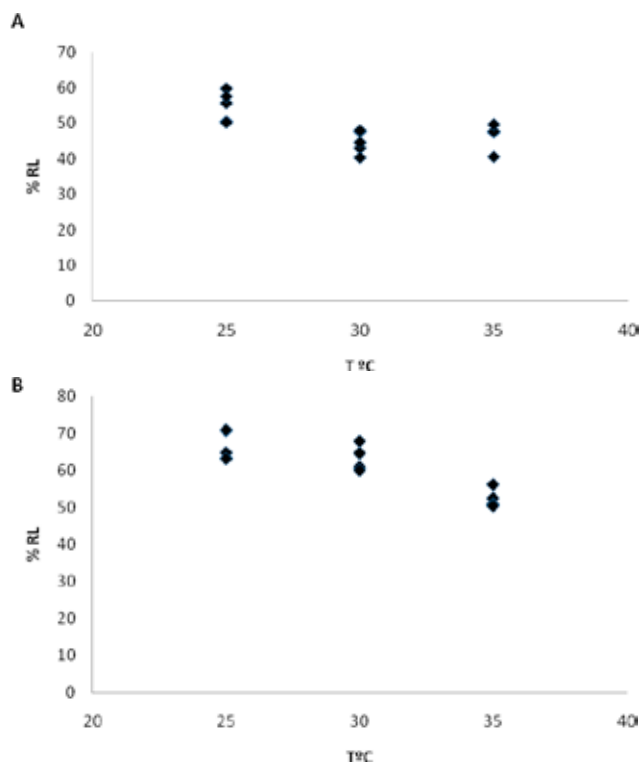
Por tanto, se muestra que la solubilidad del lactosuero a 30°C, fue favorable para llevar a cabo la retención de las proteínas con la membrana de 15 KDa. Encontrando que a esta temperatura se consigue una mayor permeación de lactosa, sin que dicha dilución favorezca el paso libre de las proteínas por los poros de las membranas o en caso contrario obstruirlos, debido a que a 25°C se dificultó la libre circulación del fluido por la membrana, dando como resultado un pequeño flujo de permeación de lactosa ( $J_l$ ) en los intervalos de (PTM) y ( $J_p$ ) a los que operaron ambas membranas. Este efecto fue notorio en la membrana de 15 KDa debido a su tamaño de poro. La baja permeabilidad de esta membrana al disolvente, fue manifiesta por el paso del lactosuero a 25°C con valores bajos de ( $J_p$ ) y altos valores de (PTM). Al respecto, la diferencia de la presión hidrostática en una solución menos viscosa, depende de la diferencia de concentración entre la alimentación, el permeado y la temperatura. Esto justifica la necesidad de estudiar de forma experimental las interdependencias entre el caudal de permeado y el rechazo a una presión y temperatura del sistema, ya que se determinó que la temperatura de la alimentación influye en la resistencia de la membrana provocando altas presiones PTM en el proceso de tratamiento del lactosuero para separar las proteínas.

### 3.3.2 Retención de la lactosa (% $R_L$ ) y permeado de sales minerales ( $J_s$ ) en NF

Los datos que se muestran en las tablas 5 y 6, corresponden a los resultados obtenidos en la separación de la lactosa de las sales minerales, utilizando membranas de NF. Donde cada membrana fue alimentada con la solución filtrada del lactosero. En estos resultados se indica que en la separación buscada, se alcanza alrededor del 72 % de retención de la lactosa ( $R_L$ ), y corresponde a los experimentos 4 y 5, realizados con la membrana de 0.150 KDa, operando a condiciones de  $J_F = 1.6 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $PTM$  de 1.8 bar para el experimento 4 y para el 5,  $J_F = 0.8 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $PTM$  de 2 bar.

Por otro lado, los porcentajes de masa en la composición de las soluciones permeadas, mostraron el grado de pureza de los productos separados también por esta membrana, superando a los resultados obtenidos con la membrana de 0.300 KDa, lo cual coincide con los datos arrojados en su caracterización, al mostrar una mayor resistencia en la filtración del agua.

En relación al efecto de las variables sobre el (% $R_L$ ) en el proceso de NF, se encontró en general, que en ambas membranas, el aumento de la temperatura alteró la retención de la lactosa. En la Fig. 3, se muestra este efecto. En las dos membranas los mayores valores de (% $R_L$ ) se encuentran entre el 60 y 70% cuando el fluido de alimentación ingresa a la membrana a  $25^\circ\text{C}$ . Con temperaturas de 30 y  $35^\circ\text{C}$ , la cantidad de lactosa retenida es diferente en cada membrana. En la de 0.300 KDa (Fig. 3A), la retención de lactosa disminuye, por el aumento de solubilidad de los



**Fig. 3.** % de  $R_L$  en función de la temperatura para diferentes valores de  $J_F$  y  $PTM$  obtenidos con una membrana (A) 0.300 KDa. (B) 0.150 KDa

**Tabla 5.** Experimentos referidos a la retención de la lactosa con la membrana de 0.300 KDa

Experimento	$J_F$ ( $\text{L h}^{-1}$ )	PTM (bar)	T ( $^\circ\text{C}$ )	$(\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2})$	% $R_L$	Porcentaje en masa de la composición del permeado			
						ST	Proteínas	Lactosa	Minerales
1	4.0	0.5	25	32.45	50.54	2.48	0.11	1.89	0.48
2	3.2	1.0	25	38.10	50.28	2.54	0.14	1.86	0.48
3	2.4	1.5	25	36.54	55.71	2.58	0.21	1.91	0.50
4	1.6	1.8	25	35.09	59.80	2.55	0.22	1.92	0.54
5	0.8	2.0	25	30.76	57.61	2.06	0.19	1.02	0.55
6	4.0	0.5	30	30.90	47.69	2.59	0.20	1.99	0.55
7	3.2	1.0	30	32.50	43.09	2.92	0.19	1.08	0.56
8	2.4	1.5	30	30.92	44.70	2.37	0.20	1.71	0.56
9	1.6	1.8	30	26.99	40.44	2.25	0.23	1.83	0.57
10	0.8	2.0	30	23.16	48.05	2.19	0.11	1.82	0.56
11	4.0	0.5	35	22.85	47.56	2.43	0.16	1.89	0.59
12	3.2	1.0	35	20.60	47.63	2.45	0.12	1.96	0.60
13	2.4	1.5	35	20.77	47.75	2.59	0.15	1.98	0.60
14	1.6	1.8	35	21.94	49.70	3.25	0.17	1.78	0.61
15	0.8	2.0	35	20.75	40.65	3.71	0.18	1.78	0.59

**Tabla 6.** Experimentos referidos a la retención de la lactosa con la membrana de 0.150 KDa

Experimento	$J_F$ ( $\text{L h}^{-1}$ )	PTM (bar)	T ( $^\circ\text{C}$ )	$(\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2})$	% $R_L$	Porcentaje en masa de la composición del permeado			
						ST	Proteínas	Lactosa	Minerales
1	4.0	0.5	25	28.40	65.40	2.94	0.15	2.18	0.14
2	3.2	1.0	25	28.95	65.82	2.99	0.15	2.18	0.18
3	2.4	1.5	25	30.43	69.19	3.08	0.19	2.19	0.15
4	1.6	1.8	25	39.29	72.78	3.05	0.26	2.19	0.15
5	0.8	2.0	25	35.60	70.01	3.16	0.28	2.20	0.16
6	4.0	0.5	30	27.09	66.95	3.32	0.30	2.19	0.19
7	3.2	1.0	30	28.53	64.73	3.29	0.39	2.15	0.15
8	2.4	1.5	30	19.72	60.52	3.13	0.32	2.17	0.16
9	1.6	1.8	30	19.90	60.94	3.10	0.33	2.18	0.17
10	0.8	2.0	30	18.13	60.05	3.11	0.35	2.24	0.16
11	4.0	0.5	35	15.88	60.26	3.24	0.36	2.29	0.19
12	3.2	1.0	35	14.96	60.63	3.52	0.31	2.35	0.20
13	2.4	1.5	35	15.79	62.52	3.59	0.31	2.41	0.22
14	1.6	1.8	35	15.49	60.99	3.45	0.29	2.57	0.21
15	0.8	2.0	35	15.12	60.47	3.37	0.31	2.60	0.19

solutos que se encuentran presentes en la solución, favoreciendo la permeación, tanto de lactosa como de sales minerales, lo cual disminuyó la capacidad de retención de esta membrana y el objetivo de separación de la lactosa se cumplió parcialmente. Con lo que se muestra que una temperatura superior a 25°C, no favorece la retención de la lactosa en este proceso.

Con respecto al efecto de la variación de las condiciones de operación de (PTM) y ( $J_F$ ) sobre esta misma membrana, se encontró que es posible aumentar su retención al variar dichas condiciones (Fig. 3A), obteniéndose a 25°C la mayor separación de lactosa de las sales minerales.

Por otro lado, el comportamiento de la membrana de 0.150 KDa (Fig. 3B) a 25°C, deja ver que la variación de estas condiciones afectan lentamente el grado de retención de lactosa hasta que se alcanzan valores alrededor del 70%, cuando la membrana es alimentada a 1.8 Lh<sup>-1</sup> y operada a 1.6 bar. La superposición de los valores de ( $R_1$ ) que se aprecian en la Fig. 3B, muestran que para cualquier condición dentro del rango establecido en el proceso de operación de esta membrana, con los valores  $2.4 < J_F < 3.2$  y  $1.8 < PTM < 2$ , es posible obtener porcentajes ( $\%R_1$ )  $> 70$ .

Bajo los resultados anteriores, se encontró que es conveniente llevar a cabo la recuperación de proteínas con una membrana de UF con 15 KDa y 1.5 bar, para un flujo de alimentación  $J_F$  entre 2.4 y 3.2 L h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup> a 30°C. Mientras que en la recuperación de la lactosa, la membrana de NF de 0.150 KDa proporcionó un mejor rendimiento a 25 °C con PTM de 1.8 a 2 bar para un flujo de alimentación  $J_F$  entre 2.4 y 3.2 L h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>. Fuera de estos intervalos no es posible mejorar el rendimiento en los procesos de UF y NF con estas membranas y su operatividad también se vería afectada alterando la vida útil y el costo en el proceso.

El análisis integral del efecto del umbral de corte de las membranas y de los pesos moleculares de las partículas del alimento, conjuntamente con el estudio de la presión en el sistema, velocidad y temperatura de alimentación en el fraccionamiento del lactosuero, mostró que además de la exclusión de partículas de mayor tamaño para atravesar los poros de la membrana, la influencia de la variación de las condiciones de operación define los caudales de rechazo y permeado así como la calidad de estos flujos, de tal forma, que la funcionalidad de las membranas utilizadas no fue exclusiva de su umbral de corte ni del proceso de tamizado que tiene lugar. La variación en las condiciones de operación en los procesos de UF y NF, ejerció cierta influencia al converger diferentes fenómenos que favorecen o limitan el rechazo o permeación en las membranas utilizadas. Algunos de los aspectos que determinaron la funcionalidad de estas membranas, fueron la presión; su aumento pudo producir cierta compactación de la membrana, lo que hizo que disminuyera su permeabilidad o viceversa, a altas presiones la membrana puede deformarse elásticamente, aumentando con ello la sección transversal de los canales, lo que facilita el paso del soluto a su través o bien las moléculas del soluto sufren una deformación ocurriendo el mismo fenómeno. También el aumento de la presión, provoca el fenómeno del fouling por concentración de solutos en la superficie de la membrana, dificultando la permeabilidad de la lactosa o de las sales minerales según fue el caso. Por otro lado, la velocidad del caudal de alimentación, también influyó en este último fenómeno, debido a que el flujo de permeación varía linealmente con la presión cuando la velocidad en

la que circula el fluido es la adecuada, en caso contrario se provoca que el fouling se presente en corto tiempo de operación de la membrana.

## CONCLUSIONES

En el proceso de ultrafiltración y nanofiltración del lactosuero proveniente de una industria de queso, se encontró que la temperatura, la presión transmembrana y el flujo de alimentación, afectaron el porcentaje de rendimiento del proceso de recuperación de los componentes de estas soluciones. Específicamente en la separación de las proteínas, la temperatura resultó ser la variable que más influyó en el proceso de filtración para alcanzar el 80 % de recuperación de proteínas mediante una membrana cerámica tubular de 15 KDa, operando a 30°C, 1.5 bar y con un flujo de alimentación de lactosuero de 2.4 Lh<sup>-1</sup>. Con respecto a la separación de la lactosa, el aumento de temperatura no mejoró el rendimiento en la separación en las membranas de nanofiltración, alcanzando el 70 % de recuperación de lactosa con la membrana de 0.150 KDa a 25°C. Los intervalos de presión de operación y flujo de alimentación, para lograr este resultado, fueron 1.6 a 2 bar y 0.8 a 2.4 Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup> respectivamente, tomando como base 90 min de operación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Acero J. L., Benítez F. J., Leal A.I., Real F. J. (2006). Removal of phenolic compounds in water by ultrafiltration membrane treatments. *Journal Environment Science*, 40: 1585-1603.
2. Almécija M.C., Martínez A., Guadix A., Paez M.P., Guadix E.M. (2009). Influence of the cleaning temperature on the permeability of ceramic membranes. *Desalination*, 245: 708-713.
3. Alkhatim H.S., Alcaina M.I., Soriano E., Iborra M. I., Lora J., Arnal J. (1998). Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes. *Desalination*, 119:177-183.
4. Akoum O., Jaffrin M.Y., Ding L.H. (2005). Concentration of total milk proteins by high shear ultrafiltration in a vibrating membrane module. *Journal of Membrane Science*, 247 (2): 211-220.
5. Badertscher R., Berger T., Kuhn R. (2007). Densitometry determination of the fat content of milk and milk products. *International Dairy Journal* 17: 20-23.
6. Blanpain-Avet P., Migdal J.F., Bénézech T. (2009). Chemical cleaning of a tubular ceramic microfiltration membrane fouled with a whey protein concentrate suspension-Characterization of hydraulic and chemical cleanliness. *Journal of Membrane Science*, 337: 153-174.
7. Brans G., Schroën C.G.P.H., Sman R.G.M., Boom R. M. (2004). Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges, *Journal of Membrane Science*, 243: 263-272.
8. Benítez F. J., Acero J. L., Leal A.I. (2006). Application of microfiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling. *Separation and Purification Technology*, 50: 354-364.

9. Cheang B. y Zydney A.L. (2003). Separation of  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -lactoglobulin ultrafiltration membrane. *Biotechnology and Bioengineering*, 83: 201-209.
10. Cheang B. y Zydney A.L. (2004). A two-stage ultrafiltration process for fractionation of whey protein isolate. Daufin G., Michael F., Merin U. (1992) Ultrafiltration of defatted whey: influence of some physicochemical characteristics. *Journal Dairy Technology*, 47: 7-15.
11. Durham R.J., Sleigh R.W., Hourigan J. A. (2004). Pharmaceutical lactose: A new whey with no waste. *Australian Journal of Dairy Technology*, 59: 138-141.
12. Espina V. S., Michel Y., Jaffrin L.M., Ding Y. H. (2008). Separation of casein micelles from whey proteins by high shear microfiltration of skim milk using rotating ceramic membranes and organic membranes in a rotating disk module. *Journal of Membrane Science*, 325: 872-879.
13. Espina V.S., Jaffrin L.M., Ding Y.H. (2009). Comparison of rotating ceramic membranes and polymeric membranes in fractionation of milk proteins by microfiltration. *Desalination*, 245: 714-722.
14. Etzel M. R. (2004). Manufacture and use of dairy protein fractions. *Journal of Nutrition*, 134: 996S-1002S.
15. Faria J., García A., García A.C. (2003). Eficiencia en la concentración de la proteína de lactosuero con una planta móvil de ultrafiltración y nanofiltración. *Revista Científica FCV-Luz*, 5: 347-351.
16. Hamachi M., Gupta B. B., Ben Aim R. (2003). Ultrafiltration: a means for decolorization of cane sugar solution. *Separation and Purification Technology*, 30: 22-239.
17. Horwitz W. y Latimer W. (2007). *Official Methods of Analysis*. A.O.A.C. International, 18th Ed.
18. Marshall K.R., Harper W.J. (1988). Whey protein concentrates. *Bulletin of the International Dairy Federation*, 233: 22-32.
19. Meireles M., Aimar P., Sanchez V. (1991). Effects of protein fouling of on the apparent pore size distribution of sieving membranes. *Journal membrane Science*, 56: 13-20.
20. Mrvčić J., Stanzer D., Stehlik-Tomas V., Škevin V., Grba S. (2007). Optimization of bioprocess for production of copper-enriched biomass of industrially important microorganism *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 103: 331-337. References and further reading may be available for this article. To view references and further reading you must purchase this article.
21. Muñi A., Paéz G., Faria J., Ferrer J., Ramones E. (2006). Eficiencia de un sistema de ultrafiltración tangencial en serie para el fraccionamiento y concentración del lactosuero. *Revista Científica FCV-Luz*, 15: 1-16.
22. Narahari S. y Zydney A.L. (1998). Electrostatic effects on protein partitioning in size- exclusion chromatography and membrane ultrafiltration. *Journal of Chromatography*, 796: 22-238.
23. NMX-F-426-1982. Productos alimenticios para uso humano. Determinación de sólidos totales en leche.
24. <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-426-1982>. PDF.
25. NMX-F-701-COFOCALEC-2009. Determinación de sólidos totales en leche fluida. Determinación de cenizas en leche.
26. <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-426-1982>. PDF
27. NOM-155-SCFI-2003. Leche, fórmula láctea y producto lácteo combinado-denominaciones, especificaciones fisicoquímicas, información comercial y métodos de prueba.
28. <http://www.economia.gob.mx/work/normas/noms/2003/155scfi>. PDF.
29. Palacio L., Ho C., Prádanos P., Hernández A., Zydney A.L. (2003). Fouling with protein mixtures in microfiltration: BSA-lysozyme and BSA-pepsin. *Journal of Membrane Science*, 222: 41-51.
30. Park Y.G. (2002). Effect of ozonation for reducing membrane-fouling in the UF membrane. *Desalination*, 147: 43-48.
31. Piry W., Kühnl T., Grein A., Tolkach S., Ripperger U. (2008). Length dependency of flux and protein permeation in crossflow microfiltration of skimmed milk. *Journal of Membrane Science*, 325: 887-894.
32. Poluliot . Y., Wijers M. C., Gauthier S. F., Nadeau L. (1999). Fractionation of whey protein hydrolysates using charged UF/NF membranes. *Journal of Membrane Science*, 158: 105-114.
33. Randon J., Larbot A., Guizard G., Julbe A., Cot L. (1991). Influence of surface charge on ultrafiltration performances. *Engineering Matter*, 61: 62-65.
34. Ricq L., Pierre A., Regiani J., Zaragoza S., Pagetti J., Daufin G. (1995). Effects of proteins on electrokinetic properties of inorganic membranes during ultra- and micro-filtration. *Journal of Membrane Science*, 114: 27-38.
35. Riera F., Álvarez R., Argüello M.A., Cabero M. (1996). Fraccionamiento y Aprovechamiento de proteínas del suero lácteo (I) Propiedades fisicoquímicas y biológicas de las proteínas. *Tecnología de los alimentos*, 6: 49-61.
36. Riera F., Álvarez R., Álvarez A., Muñiz D. (2004). Avances en el fraccionamiento de proteínas de lactosuero no desnaturalizadas. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, 192: 47-56.
37. Saksena S. y Zydney A. L. (1994). Effect of solution pH and ionic strength on the separation of Albumin from Immunoglobulin's (IgG) by selective filtration. *Biotechnology and Bioengineering*, 43: 960-968.
38. Tapan N., Shah H., Foley C., Zydney A.L. (2007). Development and characterization of nanoporous carbon membranes for protein ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 295: 40-49.
39. Tolkach A. y Kulozik U. (2005). Efficiency of ultrafiltration in the separation of whey suspensions using a tubular zirconia membrane. *Journal of Food Engineering*, 67: 13-20.
40. Van Reis R., Brake J.M., Charkoudian J., Burns D. B., Zydney A.L. (1999). High performance tangential flow filtration using charged membranes. *Journal of Membrane Science*, 159: 133-142.
41. Wehr H.M. y Frank J.F. (2004). *Standard Methods for the examination of dairy products*. American Public Health Association, 17th Ed.
42. Zydney A.L. (1998). Protein separation using membrane filtration: new opportunities for whey fractionation. *International Dairy Journal*, 8: 243-250.

---

# *Determinación de la entalpía de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de catecol, resorcinol e hidroquinona*

Diego A. Blanco<sup>1</sup>, Liliana Giraldo<sup>1</sup>, Juan Carlos Moreno<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Carrera 30 No 45-03, Bogotá Colombia. <sup>2</sup> Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Carrera 1 este No 18A-10, Bogotá, Colombia

---

*Determinació de l'entalpia d'immersió de carbó activat en solucions aquoses de catecol, resorcinol i hidroquinona*  
*Enthalpy immersion of activated carbon determination in catechol, resorcinol and hydroquinone aqueous solutions*

*Recibido: 13 de diciembre de 2009; revisado: 22 de junio de 2010; aceptado: 23 de junio de 2010*

## RESUMEN

Se estudia la adsorción de catecol, resorcinol e hidroquinona por medio de la determinación de isothermas de adsorción y de las entalpías de inmersión a pH 7 y 298 K. Los resultados obtenidos en la adsorción muestran curvas semejantes para los tres solutos que se ajustan al modelo de Langmuir y que presentan valores de cantidad máxima adsorbida de 238, 178 y 169 mg·g<sup>-1</sup> para el catecol, resorcinol e hidroquinona respectivamente. Las entalpías de inmersión se determinan en función de la concentración, y describen comportamientos semejantes a los de las isothermas, de las cuales se puede calcular la entalpía de inmersión máxima,  $\Delta H_{\text{immax}}$ .

**Palabras clave:** carbón activado, catecol, resorcinol, hidroquinona, isothermas de adsorción, entalpías de inmersión.

## SUMMARY

The catechol, resorcinol and hydroquinone adsorption is studied by means of adsorption isotherms and the immersion enthalpies determination at pH 7 and 298 K. The results obtained in the adsorption show similar curves for the three solutes that adjust to the Langmuir model and that present values of maximum quantity adsorbed of 238,

178 and 169 mg·g<sup>-1</sup> for the catechol, resorcinol and hydroquinone respectively.

Immersion enthalpies are determined in function of the concentration, and describe behaviors similar to those the isotherms, which it is possible to calculate the maximum immersion enthalpy,  $\Delta H_{\text{immax}}$ .

**Key words:** activated carbon, catechol, resorcinol, hydroquinone, adsorption isotherms, immersion enthalpy.

## RESUM

S'estudia l'adsorció de catecol, resorcinol i hidroquinona mitjançant la determinació de isoterms d'adsorció de les entalpies d'immersió a pH 7 i 298 K. Els resultats obtinguts en l'adsorció mostren corbes semblants per als tres soluts que s'ajusten al model de Langmuir i que presenten valors de quantitat màxima adsorbida de 238, 178 i 169 mg·g<sup>-1</sup> per al catecol, resorcinol i hidroquinona respectivament. Les entalpies d'immersió es determinen en funció de la concentració, i descriuen comportaments semblants als de les isoterms, de les quals es pot calcular l'entalpia d'immersió màxima,  $\Delta H_{\text{immax}}$ .

**Mots clau:** carbó activat, catecol, resorcinol, hidroquinona, isoterms d'adsorció, entalpies d'immersió.

## INTODUCCIÓN

Los derivados fenólicos son ampliamente usados como intermediarios en la síntesis de plásticos, colorantes, pesticidas, insecticidas, entre otros, su presencia cada vez más frecuente en aguas potables y residuales representa un serio peligro para el medio ambiente y, en particular para la salud humana. La gran mayoría de estos compuestos son cancerígenos de elevada toxicidad. La presencia constante a bajas concentraciones, causa sabor y olor desagradables a los cuerpos de agua y puede ejercer efectos negativos a diferentes procesos biológicos<sup>(1-3)</sup>.

Estos compuestos orgánicos se pueden eliminar del agua mediante varios procesos, entre estos se destaca la adsorción sobre carbón activado, que es una de las tecnologías disponibles para tratar cuerpos de agua contaminados, ya que no sólo remueve fenoles, sino también un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos encontrados usualmente en aguas residuales convirtiéndose en un sistema complementario de tratamiento.

La capacidad de adsorción de un carbón activado en solución depende de diferentes factores como: la textura de los poros, la química superficial y el contenido de materia mineral del carbón; las características del adsorbato como el peso molecular, la polaridad, el pKa, el tamaño molecular y los grupos funcionales. Otros factores del sistema como el pH, la concentración del adsorbato, la presencia de otros posibles adsorbatos, la temperatura y la fuerza iónica<sup>(4,5)</sup>.

Para la caracterización de las propiedades adsorbentes de un carbón activado se determina el área superficial, seguida de un análisis de la porosidad y la determinación de la aplicabilidad a un caso determinado. El área superficial se determina mediante la adsorción de un gas o vapor en condiciones isotermas. La isoterma de adsorción se analiza mediante la aplicación de una ecuación dada para determinar el llamado volumen de monocapa, a partir del cual se calcula el área específica del carbón si se conoce el área ocupada por cada molécula. La ecuación más habitualmente utilizada para calcular la superficie específica es la BET<sup>(6)</sup>, pese a que es un modelo que no se adapta con exactitud a la porosidad típica de los carbones activados, fundamentalmente constituida por microporos. La ecuación BET se expresa normalmente como

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^0) \quad (1)$$

donde  $n_m$  es la capacidad de monocapa,  $p$  es la presión de equilibrio de cada punto experimental,  $p^0$  la presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción y  $C$  es una constante que es una medida de la entalpía de adsorción. La representación de  $(p/p^0)/[n(1-p/p^0)]$  en función de  $p/p^0$  debería ser una línea recta con una pendiente igual a  $(C-1)/n_m$ , de donde se deduce el valor de  $n_m$ .

La teoría del llenado de microporos propuesta por Dubinin<sup>(7)</sup>, que se ha desarrollado en sucesivas etapas desde 1947, se ha podido aplicar con éxito en la caracterización de la microporosidad de los carbones activados. Esta teoría parte del principio de la curva característica de la teoría potencial de Polanyi. La forma más habitual de representar esta ecuación es la que corresponde a la propuesta por Dubinin y Radushkevich (DR)

$$\text{Log } V = \log V_0 - D (\log p/p^0)^2$$

donde  $D$  es una constante relacionada con la energía libre característica de adsorción y  $V_0$  es el volumen de microporos. Al representar  $\log V$  en función de  $(\log p/p^0)^2$  se debe obtener una línea recta que, al extrapolar, dará el valor de  $V_0$ .

La adsorción en fase líquida es un fenómeno complejo que requiere, para un buen entendimiento, de métodos experimentales capaces de caracterizar la superficie del sólido en términos de área superficial, porosidad, naturaleza y energía de sitios de adsorción; la técnica más empleada para estudiar el sistema fenol en solución acuosa – carbón activado ha sido la construcción de la isoterma de adsorción que al ser complementada con otras técnicas tales como el DTP y la calorimetría de inmersión, entre otras, generan un panorama más completo de la heterogeneidad de la superficie y del sistema en general<sup>(8,9)</sup>.

Las determinaciones de la entalpía de inmersión del carbón activado en diferentes soluciones, proporcionan una medida directa de la energía involucrada en el proceso, que no sólo está relacionada al área de la superficie disponible al líquido, sino también a la interacción específica entre la superficie sólida y el líquido de inmersión, permitiendo conocer el valor de la entalpía como una propiedad termodinámica que caracteriza la interacción sólido-líquido<sup>(10,11)</sup>.

En este trabajo se determinan las entalpías de inmersión de un carbón activado comercial, obtenido a partir de cáscara de coco, en soluciones acuosas de catecol, resorcinol e hidroquinona a un pH de 7 y diferentes concentraciones de cada soluto. Se determinan las isotermas de adsorción a 298 K de los solutos con el propósito de relacionar las cantidades adsorbidas con las entalpías de inmersión.

## MATERIALES Y METODOS

### Caracterización textural y química del carbón activado

Para la determinación de las características superficiales como área superficial y volumen de microporo, se pesan de alrededor de 100 mg de carbón activados, se desgasifica a 523 K por un periodo de 3 horas, en un equipo Autosorb 3B, Quantachrome Co.; la obtención de las correspondientes isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, se llevan a cabo en dicho equipo.

Además, se determinan los sitios ácidos y básicos por el método de titulación ácido-base de Boehm<sup>(12)</sup> y la determinación del punto de carga cero por el método de titulación de masas<sup>(13, 14)</sup>.

### Características de Adsorción en fase acuosa.

La concentración del catecol, resorcinol e hidroquinona en solución acuosa se determina por un método espectrofotométrico UV. La longitud de onda de máxima absorbancia se determina a pH de 7 en un equipo de la marca *Thermospectronic Genesys 10*.

Los datos de las isotermas de adsorción se obtienen al poner en contacto cantidades entre 250 a 500 mg de las muestras carbonosas con un volumen de 50 mL de soluciones de los fenoles de concentraciones iniciales cono-



cidas en un rango de 20 a 2000 mgL<sup>-1</sup>, con ajuste de pH a 298 K por 48 horas.

#### Determinación de la entalpía de inmersión.

Para la determinación de las entalpías de inmersión del carbón activado en las soluciones acuosas de catecol, resorcinol e hidroquinona se usa un calorímetro isoperibólico, que tiene acoplado un termistor para la evaluación de los cambios de temperatura. Se colocan 50.0 mL de soluciones acuosas de los compuestos fenólicos a pH 7, en un rango de concentración de 20 a 1500 mgL<sup>-1</sup> en la celda calorimétrica y en una celda de vidrio se pesan entre 500 mg de las muestras carbonosas; se ensambla la celda y se deja equilibrar durante aproximadamente 40 minutos. Cuando la variación de la resistencia eléctrica de salida del termistor sea constante, se inician las lecturas de la misma por un preperíodo de 15 minutos, con lecturas de resistencia cada 20 segundos; luego se ponen en contacto las muestras carbonosas con las soluciones de los compuestos fenólicos, se continúan las lecturas de resistencia hasta que éstas se mantengan constantes y finalmente se calibra eléctricamente <sup>(15)</sup>.

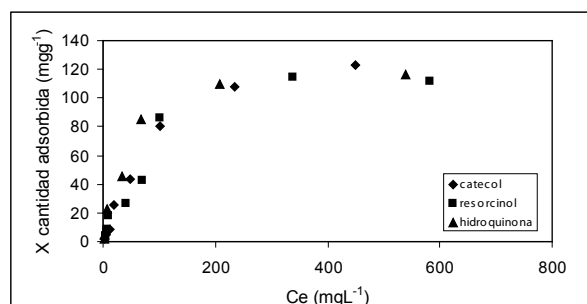
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para la caracterización textural y química del carbón activado y que se relacionan con la capacidad de adsorción que éste presenta con respecto a los fenoles del estudio

**Tabla 1.** Características del carbón activado

Area superficial B.E.T (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1140
Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.51
Acidez total (mmolg <sup>-1</sup> )	0.30
Basicidad total (mmolg <sup>-1</sup> )	0.60
pHPZC	9.8

De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que el carbón activado posee un área superficial B.E.T. y un volumen de microporo elevados comparados con materiales carbonosos preparados en trabajos anteriores en nuestro laboratorio <sup>(16,17)</sup>, de tal forma que la capacidad de adsorción para los fenoles será adecuada para el estudio de las características entálpicas en solución.



**Figura 1.** Isotermas de adsorción de catecol, resorcinol e hidroquinona a pH 7 y 298 K

Con respecto a las características químicas el carbón activado presenta un mayor contenido de grupos básicos y un pH en el punto de carga cero, pH<sub>PZC</sub>, también de carácter básico.

En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción obtenidas para los tres fenoles a pH 7, en las que se observan comportamientos similares para catecol, resorcinol e hidroquinona que indica que a dicho pH de la solución el carbón activado se encuentra cargado positivamente, dado su pH<sub>PZC</sub> de 9.8, y los tres solutos se encuentran asociados es decir que la adsorción se lleva a cabo por fuerzas dispersivas y en la capacidad de adsorción influyen la solubilidad y polaridad del adsorbato y la posición del grupo hidroxilo en el anillo aromático <sup>(18)</sup>. La solubilidad de resorcinol en agua es mucho mayor que la del catecol y la hidroquinona (123, 45 y 8 g/100, respectivamente), lo que significa que el resorcinol tiene una fuerte afinidad por el agua. Este hecho quizás es una de las posibles razones para una menor capacidad de adsorción del resorcinol y que presente un valor mayor para la constante K<sub>L</sub> de Langmuir dado que la cantidad de resorcinol unida a la superficie será menor que la que se encuentra en solución. Además la diferencia de acidez de los fenoles monohidroxilados debida a contribuciones de las estructuras de resonancia del ion fenóxido, que en este caso son mayores para el fenol con el grupo hidroxilo en posición orto seguido de la posición meta y para, afectan la interacción entre el carbón y el adsorbato, que explica una mayor interacción entre el catecol y el carbón. De esta manera los efectos de solubilidad y posición del grupo hidroxilo quizás son los responsables de la capacidad de adsorción.

En la Tabla 2 se presentan los resultados del ajuste de los datos experimentales de las isotermas al modelo de Langmuir, en la que se encuentra la cantidad máxima del soluto adsorbida en la monocapa, X<sub>max</sub>, la constante de Langmuir, K<sub>L</sub>, el coeficiente de correlación, R<sup>2</sup>, y el porcentaje de desviación de los puntos con respecto al modelo.

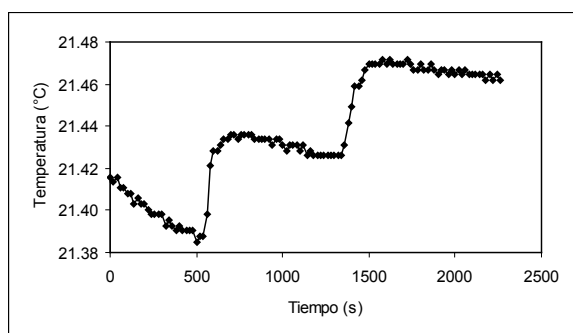
**Tabla 2.** Constantes del modelo de Langmuir para la adsorción de los fenoles

Adsorbato	X <sub>max</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (Lmg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Porcentaje desviación	Prueba F
Catecol	238	0.0042	0.90	0.21	0.012
Resorcinol	178	0.0060	0.94	0.51	0.286
Hidroquinona	169	0.0013	0.99	2.44	0.051

Se observa que la cantidad máxima adsorbida es mayor para el catecol seguido por el resorcinol y por la hidroquinona, con coeficientes de correlación que indican dispersión de los valores experimentales y bajos porcentajes de desviación excepto para la hidroquinona. Dado que los coeficientes de correlación R<sup>2</sup> son bajos cuando se aplica el modelo de Langmuir a los datos experimentales, se realiza con estos una prueba F, que es una prueba estadística en la que se tiene una distribución tipo F si la

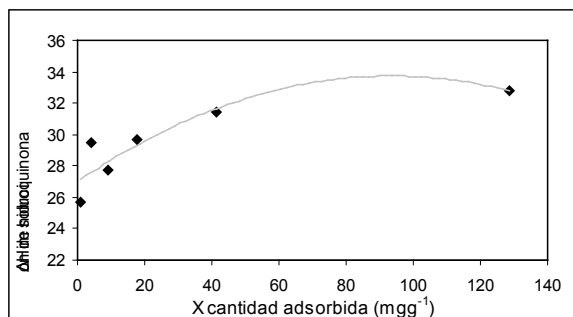
hipótesis nula es verdadera, y que incluyen casos como los siguientes: la hipótesis de que las medias de múltiples poblaciones con distribución normal, todas teniendo la misma desviación estándar, son iguales; la hipótesis de que un modelo de regresión propuesto presenta un buen ajuste y la hipótesis de que las desviaciones estándar de dos poblaciones distribuidas normalmente son iguales, y de que ellas tienen origen comparable<sup>(19)</sup>. Los valores para la prueba F, que se reportan en la Tabla 2, indican una alta probabilidad de que los resultados de la adsorción de los tres solutos catecol, resorcinol e hidroquinona presentan diferencias significativas.

Como la adsorción se llevó a cabo en solución acuosa, en la que se presenta la influencia de varios factores como se ha anotado; los datos experimentales también se ajustaron al modelo de Freundlich, pero en este caso para el pH 7 los coeficientes de correlación que se obtienen en el ajuste son aun menores.

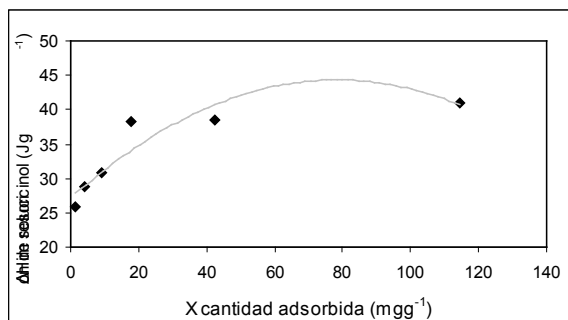


**Figura 2.** Termograma de la inmersión de carbón activado en una solución de 20 mgL<sup>-1</sup> de resorcinol

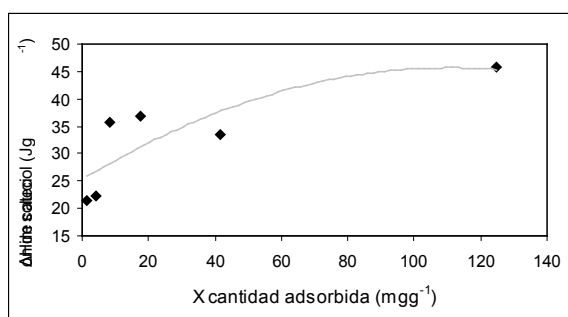
En la Figura 2, se muestra un termograma típico obtenido en un calorímetro isoperibólico, en este caso corresponde a la inmersión del carbón activado en una solución de resorcinol de 20 mgL<sup>-1</sup>, en donde el primer ascenso de temperatura corresponde a la interacción sólido-líquido y el segundo a la calibración eléctrica que se realiza en cada una de las determinaciones<sup>(15)</sup>.



**Figura 3.** Entalpía de inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de catecol en función de la cantidad adsorbida



**Figura 4.** Entalpía de inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de resorcinol en función de la cantidad adsorbida



**Figura 5.** Entalpía de inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de hidroquinona en función de la cantidad adsorbida

En las Figuras 3 a 5 se presentan los resultados obtenidos de la entalpía de inmersión,

$-\Delta H_{inm}$ , a pH 7 en función de la cantidad adsorbida de los fenoles monohidroxilados. Para los solutos se observa un aumento en la entalpía de inmersión cuando se aumenta la cantidad adsorbida, con una tendencia a presentar valores constantes de la entalpía para valores altos de la cantidad adsorbida, tal como sucede con las isotermas; en algunos casos las diferencias entálpicas se encuentran entre los valores de la desviación estándar de la medida calorimétrica, que para este trabajo están entre 2.3 y 1.2 Jg<sup>-1</sup>, y de esta forma para una cantidad adsorbida del soluto dada los valores de las entalpías se considerarían iguales. Las líneas en color gris claro se señalan como una tendencia aunque se observa desviaciones de los puntos experimentales con coeficientes de correlación de 0.6642, 0.8568 y 0.8078 para el catecol, resorcinol e hidroquinona respectivamente. Se observa que los coeficientes de correlación indican dispersión con respecto a las curvas de tendencia sugeridas, sin embargo indican que a menores cantidades adsorbidas de cada uno de los solutos la entalpía de inmersión aumenta hasta un punto en el que se mantiene constante, que a su vez refleja el proceso de adsorción que se lleva a cabo.

Con el propósito de establecer la diferencia entre los conjuntos de datos obtenidos tanto para la cantidad de adsorbida de cada uno de los solutos como la para la entalpía de inmersión del carbón activado en las soluciones acuosas de los solutos, se realiza un análisis de varianza múltiple con el uso del programa Statistica 6.1 de Stat Soft Inc., y se obtienen los valores de la prueba F comparan-

do entre sí los tres solutos del estudio; los resultados se muestran en la Tabla 3.

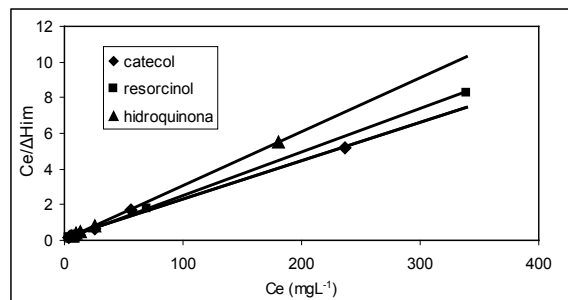
**Tabla 3.** Análisis estadístico de los resultados de las cantidades adsorbidas y las entalpías de inmersión de catecol, resorcinol e hidroquinona

Propiedad	F	Desv. estándar	Error estándar
Cantidad adsorbida Q (m <sub>g</sub> ·g <sup>-1</sup> )	103.8	2.31	0.94
Entalpía inmersión ΔH <sub>im</sub> (J·g <sup>-1</sup> )	107.1	2.78	1.14
Prueba F			
Propiedad	Comparación entre solutos		
	Cat.-resorc.	Resorc.-hidroq.	Cat.-hidroq.
Q (m <sub>g</sub> ·g <sup>-1</sup> )	0.815	0.801	0.948
ΔH <sub>im</sub> (J·g <sup>-1</sup> )	0.394	0.072	0.013

Se observa para el análisis de varianza múltiple que las diferencias que se presentan para el conjunto de datos son significativas, indicando cierto nivel de confianza en las tendencias sugeridas e igualmente para el conjunto de datos las desviaciones estándar del conjunto de resultados y el error estándar son bajos, aunque se presente dispersión en la tendencia. La prueba F se realiza para comparar los resultados entre dos conjuntos de datos, es decir entre pares de los solutos dada la similitud de sus estructuras químicas, se observa que para el caso de las cantidades adsorbidas de los solutos el factor F se encuentra entre 0.801 para la pareja resorcinol-hidroquinona y 0.948 para la pareja catecol-hidroquinona y es este conjunto el que presenta valores numéricos más cercanos, tal como se observa en la Figura 1 que muestra los datos de las isotermas.

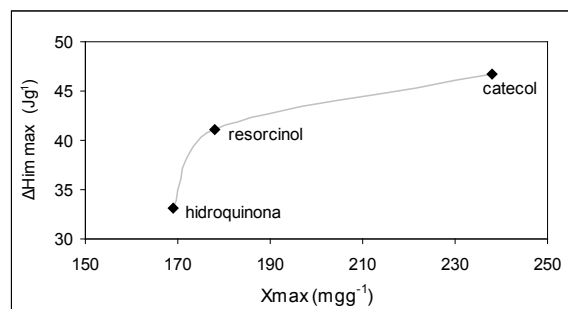
Los valores de la prueba F para los pares de solutos con respecto a las entalpías de inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de los solutos, son valores más bajos y se encuentran entre 0.013 para catecol-hidroquinona y 0.394 para el catecol-resorcinol, mostrando que para las entalpías de inmersión los valores con mayor variabilidad son los que se presentan entre el catecol y la hidroquinona.

Como se ha mencionado a pH 7 predominan las especies protonadas de los fenoles monohidroxilados e intervienen principalmente interacciones de tipo dispersivo, se observa que la posición del grupo hidroxilo afecta las interacciones entre los fenoles y el carbón activado por tanto como tendencia general se observa que las entalpías de inmersión siguen el siguiente orden: catecol > resorcinol > hidroquinona, que es el mismo que se obtiene cuando se ajustan los datos experimentales al modelo de Langmuir. Las Figuras 3 a 5 son un resultado interesante del trabajo dado que muestra una variación en la entalpía de inmersión, en función de la cantidad adsorbida y de la concentración inicial de la solución, con un comportamiento similar al que se presenta en las isotermas de adsorción y que permite observar que la intensidad de la interacción cambia en función de la composición de la fase líquida.



**Figura 6.** Linealización de los datos de entalpía de inmersión en función de la concentración de equilibrio.

Al realizar sobre los valores de la entalpía de inmersión una linealización, del tipo Langmuir<sup>(20)</sup> en función de la concentración de equilibrio,  $C_e$ , como se hace con los datos de adsorción con respecto a las cantidades adsorbidas, se obtiene un comportamiento lineal y de la pendiente de cada una de las líneas se obtiene la entalpía máxima de inmersión. La Figura 6 muestra el resultado de la linealización de los datos de entalpía inmersión y la concentración de equilibrio, con un coeficiente de correlación de 0.999 para los tres solutos y con valores para la entalpía máxima de inmersión de 46.7, 41.2 y 33.1 J·g<sup>-1</sup> para el catecol, resorcinol e hidroquinona respectivamente.



**Figura 7.** Relación entre la entalpía máxima de inmersión y la cantidad máxima de adsorción

En la Figura 7 se presentan los resultados obtenidos para las entalpías máximas de inmersión en función de las cantidades máximas de adsorción, obtenidas desde la linealización de datos de cantidad adsorbida y entalpía de inmersión con respecto a la concentración de equilibrio; se observa que la cantidad máxima adsorbida disminuye de acuerdo a la posición del grupo hidroxilo y también lo hace la entalpía de inmersión para el caso de la muestra de carbón activado estudiado.

## CONCLUSIONES

Se estudia la adsorción de catecol, resorcinol e hidroquinona, desde solución acuosa sobre un carbón activado con carácter básico, a partir de la determinación de isotermas de adsorción y entalpías de inmersión.

Los datos experimentales de las isotermas se ajustan al modelo de Langmuir y se obtienen cantidades máximas adsorbidas,  $X_{max}$ , de 238, 178 y 169 m<sub>g</sub>·g<sup>-1</sup> para el catecol, resorcinol e hidroquinona respectivamente, que

muestra que a pH 7 de la solución características del soluto como solubilidad y posición del grupo hidroxilo en el fenol afectan la interacción con el carbón activado.

Se determinan entalpías de inmersión en función de la concentración de la solución y se obtienen diferentes valores, describiendo curvas similares a las isoterms con los valores más altos para el catecol que se encuentran entre 45.7 y 21.5 Jg<sup>-1</sup>.

Se calculan las entalpías de inmersión máximas para cada soluto con valores de 46.7, 41.2 y 33.1 Jg<sup>-1</sup> para el catecol, resorcinol e hidroquinona respectivamente.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio Marco entre la Universidad de Los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al acta de acuerdo establecido los departamentos de Química de ambas Universidades.

## BIBLIOGRAFIA

1. Mohamed, F.Sh.; Khater, W.A.; Mostafa, M.R. Characterization of phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid. *Chemical Engineering Journal*, 116, 47-52 (2006)
2. Leyva-Ramos, R.; Velásquez-Vargas, L.; Mendoza-Barrón, J.; Guerrero-Coronado, R. Adsorción de salicilato de sodio en solución acuosa sobre carbón activado. *Revista de la Sociedad Química de México*, 46, 159-166 (2002)
3. CRC. Handbook of chemistry and physics 55<sup>th</sup> Edition 1974-1975
4. Villacañas, F.; Pereira, M.; Órfao, J.; Figueiredo, J. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal Colloid and Interface Science*, 293, 128-136 (2006)
5. Haghseresht, F.; Nouri, S.; Finnerty, J.J.; Lu, G.Q. Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *J. Phys. Chem. B*, 106, 10935-10943 (2002)
6. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press. San Diego. (1999)
7. Dubinin, M.M. Progress in surface and membrane science. Edited by Cadenhead, D.A. Vol. 9. Academic Press. New York. (1975)
8. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42 83-94 (2004).
9. Stoeckli, F.; Centeno, T. A. On the determination of surfaces areas in activated carbons. *Carbon*, 43, 1184-1190 (2005)
10. Rodríguez, G.A.; Giraldo, L.; Moreno J.C. Calorimetric study of the immersion enthalpies of activated carbon cloths in different solvents and aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.*, 96, 547-552 (2009)
11. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*, 35 1097-1100 (1997)
12. Boehm HP. Surfaces oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40, 145-149 (2002)
13. Navarrete, L.F.; Giraldo, L.; Moreno, J.C.. Influencia de la química superficial en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 4-nitro fenol. *Revista Colombiana de Química*, 35, 215-224 (2006)
14. Blanco, D.A.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Effect of the pH in the adsorption and in the immersion enthalpy of monohydroxylated phenols from aqueous solutions on activated carbons. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.099
15. Giraldo, L.; Cubillos, G.I.; Moreno, J.C. Evaluación de las pérdidas térmicas en calorimetría isoperibólica. Importancia de los alrededores en la obtención de constantes instrumentales. *Revista Colombiana de Química*, 34 47-159 (2005)
16. Vargas, J.E.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Obtención y caracterización de carbones activados a partir de semillas de *Mucuna* sp. *Revista Colombiana de Química*, 37, 67-77 (2008)
17. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Calorimetric determination of activated carbons in aqueous solutions. *J Therm Anal Cal*, 89, 589-594 (2007)
18. Kumar, A.; Kumar, S.; Kumar, S. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: equilibrium and kinetics. *Carbon*, 41, 3015-3025 (2003).
19. Bauer, E.L. Manual de estadística para químicos. Ed. Alhambra. Madrid. (1982)
20. Vieira, E.F.; Cestari, A.R.; Santos, E. B.; Dias, F.S. Interaction of Ag(I), Hg(II) and Cu(II) with 1,2-ethanedithiol immobilized on chitosan: thermochemical data from isothermal calorimetric. *J. Colloid Interface Sci.*, 289, 42-47 (2005)

---

# *Application of Artificial Neural Network for Prediction of Halogenated Refrigerants Vapor Pressure*

Abazar Vahdat Azad<sup>1</sup>, Ali Kargari<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Energy Systems Engineering Department, Faculty of Mechanical Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

<sup>2</sup>Department of Petrochemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran polytechnic), Mahshahr Campus, Mahshahr, Iran.

---

*Aplicación de una red neuronal artificial para la predicción de la presión de vapor de refrigerantes halogenados*

*Aplicació d'una xarxa neuronal artificial per a la predicció de la pressió de vapor de refrigerants halogenats*

*Recibido: 3 de febrero de 2009; revisado: 27 de enero de 2010; aceptado: 7 de febrero de 2010*

## RESUMEN

Se presenta la aplicación de una red neuronal artificial (RNA) para modelar la presión de vapor de algunos refrigerantes halogenados (metanos y etanos halogenados). La estructura de la red neuronal es de tipo no recurrente con algoritmo de retropropagación. Se determina el número óptimo de capas ocultas y de neuronas entre capas mediante un procedimiento de ensayo y error. Los parámetros de la red neuronal se obtienen mediante una fase de aprendizaje empleando el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Los valores de presión de vapor a diferentes temperaturas obtenidos a partir de bibliografía de acceso abierto se consideran el objetivo del modelo neuronal. Las predicciones RNA de la presión de vapor son más precisas para un intervalo de temperaturas más amplio. La modelización RNA reduce el error medio para los refrigerantes de 0,69% a 0,31% para el intervalo de temperatura baja, y de 1,39% a 0,99% para el intervalo de temperatura alta. Finalmente, la modelización RNA reduce el error medio en comparación con la ecuación de Antoine en un 47,88% y un 32,18% para los intervalos de temperatura baja y alta, respectivamente.

**Palabras clave:** Red neuronal, refrigerante, predicción, presión de vapor.

## SUMMARY

Application of Artificial Neural Network (ANN) for modeling of vapor pressure for some halogenated refrigerants (halogenated methanes and ethanes) is presented. Neural network training structure was feedforward with back-propagation algorithm. The optimized number of hidden layer and neurons between layers were determined by a trial and error procedure. Neural network parameters were obtained through a learning phase by Levenberg-Marquardt algorithm. The vapor pressure at different temperatures obtained from open literatures was considered as the neural model target. ANN predictions of vapor pressure are

more accurate for a wider range of temperature. The ANN modeling reduced the average error for the refrigerants from 0.69% to 0.31% for low temperature range and from 1.39% to 0.99% for high temperature range. Finally, ANN modeling reduced the average error in comparison to the Antoine equation by 47.88% and 32.18% for low and high temperature range, respectively.

**Keyword:** Neural network, Refrigerant, Prediction, Vapor pressure.

## RESUM

Es presenta l'aplicació d'una xarxa neuronal artificial (XNA) per modelar la pressió de vapor d'alguns refrigerants halogenats (metans i etans halogenats). L'estructura de la xarxa neuronal és de tipus no recurrent amb algorisme de retropropagació. Es determina el número òptim de capes ocultes i de neurones entre capes mitjançant un procediment d'assaig i error. Els paràmetres de la xarxa neuronal s'obtenen mitjançant una fase d'aprenentatge emprant l'algorisme de Levenberg-Marquardt. Els valors de pressió de vapor a diferents temperatures obtinguts a partir de bibliografia d'accés obert es consideren l'objectiu del model neuronal. Les prediccions XNA de la pressió de vapor són més precises per a un interval de temperatures més ampli. La modelització XNA redueix l'error mitjà per als refrigerants de 0,69% a 0,31% per al interval de temperatura baixa, i d'1,39% a 0,99% per al interval de temperatura alta. Finalment, la modelització XNA redueix l'error mitjà en comparació amb l'equació d'Antoine en un 47,88% i un 32,18% per als intervals de temperatura baixa i alta, respectivament.

**Mots clau:** Xarxa neuronal, refrigerant, predicció, pressió de vapor.

---

\* Corresponding author:

Tel: +98-65223-43645; Fax: +98-65223-43646; email: kargari@aut.ac.ir; ali\_kargari@yahoo.com

# 1. INTRODUCTION

Refrigerant selection for industrial applications is a complex and not straightforward process. Thermodynamic data on refrigerant fluids are of the utmost interest for the refrigeration Industry and, in particular, to design and optimize refrigeration equipment such as heat exchangers and compressors. There is an increasing need of new thermodynamic data such as vapor pressure in the field of refrigeration, also in the insulation industry (Mc Linden and Didion, 1989; Watanabe and Sato, 1992). Experimental data are essential during the screening phase, where candidate efficiencies should be compared. The saturated vapor pressure curve for each substance is unique, but all exhibit a general characteristic curve. Most of the common methods for linearizing the vapor pressure curve stem from the Clausius–Clapeyron equation, which relates the slope of the vapor pressure curve to heat of vaporization (Treybal, 1980). Another expression used for predicting vapor pressure data is the Antoine equation (Kabeel, 2005) and is given by

$$\log_{10}(P^{sat}) = A - \frac{B}{T - 273.15 + C} \quad (1)$$

Where A, B, and C are constants. P is saturated vapour pressure in (bar) and 'T' is temperature in Kelvin. The Antoine equation does not reproduce the correct shape of the vapor pressure curve beyond the temperature range indicated.

Artificial neural networks (ANN) are inspired by the biological neural system and its ability to learn through example. A great advantage of ANN models is that it is not necessary to know the mathematical relationship between the input and output variables. Instead they figure out these relationships through successive trainings. They learn from examples by constructing an input–output mapping without explicit derivation of the model equation. The current interest in artificial neural networks is largely due to their ability to mimic natural intelligence in its learning from experience (Wasserman, 1993). ANNs have been used in a broad range of applications including: pattern classification (Lippmann, 1987; Bishop, 1996), function approximation, optimization, prediction and automatic control (Pham and Liu, 1995). Additionally, ANNs have been used for atmospheric vapor pressure prediction (Potukuchi and Wexler, 1997). From ANN initiation there is hundreds of ANN architecture developed, however, some are more popular and have found numerous applications. Details have been dealt in elsewhere (Bishop, 1996 and 1994). Several authors have reported application of ANN for estimation of thermodynamic properties such as viscosity, density, compressibility factor and VLE. An ANN model for estimation of vapor pressure from aerosol composition, relative humidity and temperature has been reported (Potukuchi and Wexler, 1997). An ANN model has been used for estimating the compressibility factor for the liquid and vapor phase as a function of temperature and pressure for several refrigerants (Chouai et al., 2002). ANN has also been used for estimating the shape factors as a function of temperature and density for a number of refrigerants that can be used in the extended corresponding state model (Scalabrin, Piazza and Richon, 2002; Scalabrin, Piazza and Cristofoli, 2002). Laugier and Richon, (2003) have used ANN model for estimation of compressibility factor and density as a

function of pressure and temperature for some refrigerants. They have proposed the use of an artificial feedforward neural networks based model in order to estimate the vapor pressure. ANN have been developed using the data available in the open literature. Detailed description of the multilayer feedforward neural networks and the backpropagation algorithm may be found in Haykin (1994). The most commonly used ANN architecture is the multilayer backpropagation neural network. Backpropagation was created by generalizing the Widrow-Hoff learning rule to multiple-layer networks and nonlinear differentiable transfer functions (Golden, 1996). In this work we first introduce the neural network which is appropriate for vapor pressure modeling, and then try to create the structure of layers and neurons that lead to Antoine equation. Therefore by using minimum number of hidden layers and neurons in layers, the resulted correlation is less complex.

# 2. METHODOLOGY

Artificial neural networks (ANN) consist of large numbers of computational units connected in a massively parallel structure. The processing units (neurons) from each layer "k" are linked to all of the other processing units appearing in layer "k+1" by weighted connections. Collectively, these connections (as well as the transfer functions of the processing units) form more or less good distributed representations of relationships between input and output data. ANNs have so far mainly been used in process modeling, process control (Chouai et al., 2000), fault diagnosis, error detection, data reconciliation and process analysis (Bulsari, 1995). Numerous papers have shown that a feedforward network is potentially able to approximate any non-linear function (Funahashi, 1989). More details about neural networks are given in Laugier et al. (1996). A neuron with a single R-element input vector is shown in Figure 1. Here the individual element inputs  $P_1, P_2, \dots, P_R$  are multiplied by weights  $W_{1,1}, W_{1,2}, \dots, W_{1,R}$  and the weighted values are fed to the summing junction. Their sum is simply  $Wp$ , the dot product of the (single row) matrix W and the vector p.

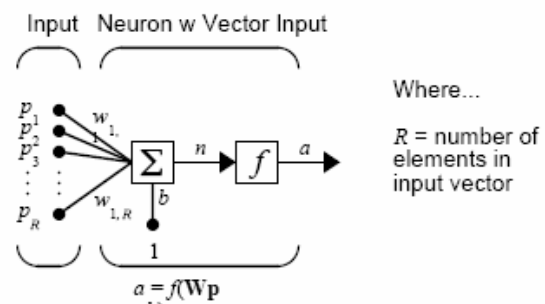


Figure 1- A neuron with a single R-element input vector.

The neuron has a bias b, which is summed with the weighted inputs to form the net input n. This sum, n, is the argument of the transfer function f.

$$n = W_{1,1}P_1 + W_{1,2}P_2 + \dots + W_{1,R}P_R + b \quad (2)$$

This expression can, of course, be written in mathematical terms as:

$$n = \mathbf{W} \times \mathbf{p} + \mathbf{b} = \begin{bmatrix} W_{1,1} & W_{1,2} & \dots & W_{1,R} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{S,1} & W_{S,2} & \dots & W_{S,R} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_R \end{bmatrix} + \mathbf{b} \quad (3)$$

A network may have several layers. Each layer has a weight matrix  $W$ , a bias vector  $b$ , and an output vector  $a$ . To distinguish between the weight matrix, output vectors, etc., for each of these layers in our figures, we append the number of the layer as a superscript to the variable of

interest. This layer notation in a three-layer network has been shown in Figure 2.

The network shown above has  $R^1$  inputs,  $S^1$  neurons in the first layer,  $S^2$  neurons in the second layer, etc. It is common for different layers to have different numbers of neurons. A constant input 1 is fed to the biases for each neuron.

Note that the outputs of each intermediate layer are the inputs to the following layer. Thus layer 2 can be analyzed as a one-layer network with  $S^1$  inputs,  $S^2$  neurons, and an  $S^2 \times S^1$  weight matrix  $W^2$ . The input to layer 2 is  $a^1$ ; the output is  $a^2$ . Now that all the vectors and matrices of layer 2 have been identified, it can be treated as a single-layer network on its own. This approach is taken with any layer of the network.

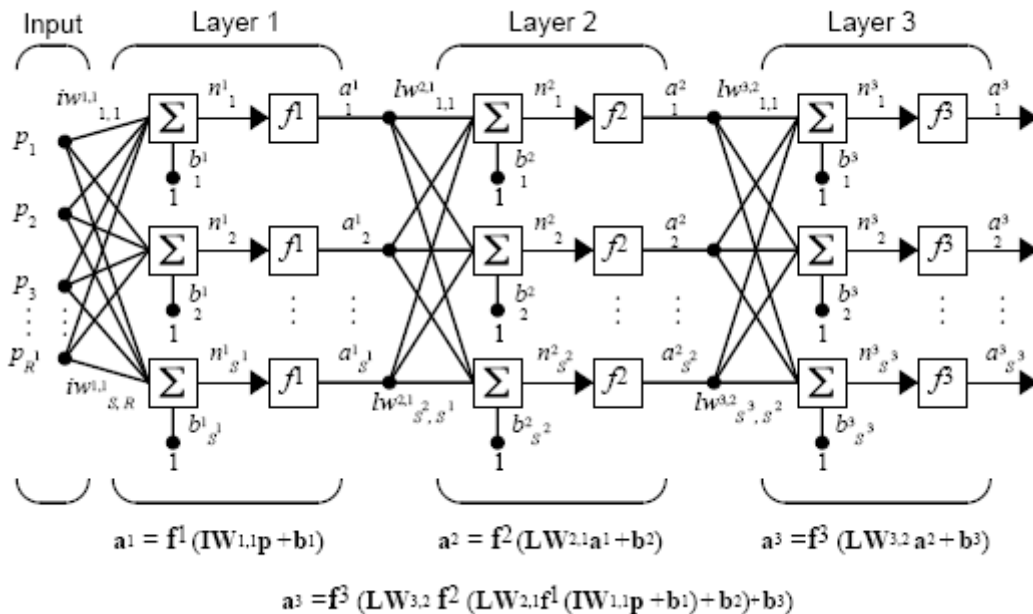


Figure 2- A feed-forward artificial neural network architecture.

The layers of a multilayer network play different roles. A layer that produces the network output is called an output layer. All other layers are called hidden layers. The three-layer network shown earlier has one output layer (layer 3) and two hidden layers (layer 1 and layer 2). Some authors refer to the inputs as a fourth layer.

Once the network weights and biases have been initialized, the network is ready for training. The training process requires a set of examples of proper network behavior - network inputs as 'p' and target outputs as 't'. During training the weights and biases of the network are iteratively adjusted to minimize the network performance function. The default performance function for feedforward networks is mean square error MSE (the average squared error between the network outputs and the target outputs t). Here we describe the training procedure for feedforward networks. These algorithms use the gradient of the performance function to determine how to adjust the weights to minimize performance. The gradient is determined using a technique called backpropagation, which involves performing computations backwards through the network. There are many variations of the backpropagation algorithm. The simplest implementation of backpropagation learning updates the network weights and biases in the di-

rection in which the performance function decreases most rapidly - the negative of the gradient. One of the iterations of this algorithm can be written as:

$$x_{k+1} = x_k - \alpha_k g_k \quad (4)$$

Where  $x_k$  is a vector of current weights and biases,  $g_k$  is the current gradient, and  $\alpha_k$  is the learning rate.

There are two different ways in which this gradient descent algorithm can be implemented: incremental mode and batch mode. In the incremental mode, the gradient is computed and the weights are updated after each input is applied to the network. In the batch mode all of the inputs are applied to the network before the weights are updated. In batch mode the weights and biases of the network are updated only after the entire training set has been applied to the network. The gradients calculated at each training example are added together to determine the change in the weights and biases. The proposed ANN operates in the batch mode.

The Levenberg-Marquardt algorithm was designed to approach second-order training speed without having to compute the Hessian matrix. When the performance function has the form of a sum of squares (as is typical in train-

ing feedforward networks), then the Hessian matrix can be approximated as

$$H = J^T J \quad (5)$$

and the gradient can be computed as

$$g = J^T e \quad (6)$$

Where J is the Jacobian matrix that contains first derivatives of the network errors with respect to the weights and biases, and e is a vector of network errors. The J Jacobian matrix can be computed through a standard backpropagation technique that is much less complex than computing the Hessian matrix.

The Levenberg-Marquardt algorithm uses this approximation to the Hessian matrix in the following Newton-like update:

$$x_{k+1} = x_k - [J^T J + \mu I]^{-1} J^T e \quad (7)$$

When the scalar  $\mu$  is zero, this is just Newton's method, using the approximate Hessian matrix. When  $\mu$  is large, this becomes gradient descent with a small step size. Newton's method is faster and more accurate near an error minimum, so the aim is to shift towards Newton's method as quickly as possible. Thus,  $\mu$  is decreased after each successful step (reduction in performance function) and is increased only when a tentative step would increase the performance function. In this way, the performance function will always be reduced by increase in iteration number. This algorithm appears to be the fastest method for training moderate-sized feedforward neural networks (up to several hundred weights).

The neurons within the hidden layer perform two tasks: they sum the weighted inputs connected to them and then pass the resulting summations through a non-linear activation function to the output neuron or adjacent neurons of the corresponding hidden layer (in case of more than one hidden neuron layer). Multilayer networks often use the sigmoid transfer function (Figure 3). In this work, the sigmoid function is used in the interval (0, +1) that is:

$$f(x) = \frac{1}{(1 + e^{-x})} \quad (8)$$

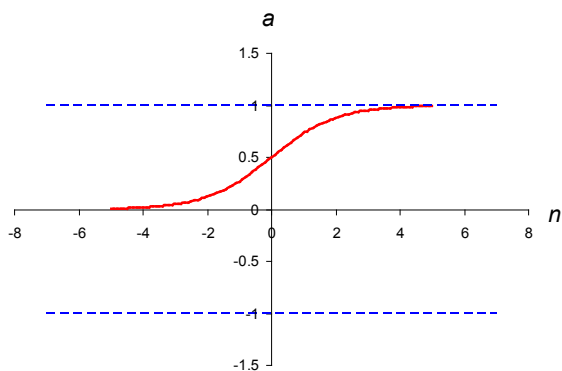


Figure 3- The Sigmoid transfer function.

Latest layer has Purelin function that is (Figure 4):

$$f(x) = \text{Purelin}(ax + b) = ax + b \quad (9)$$

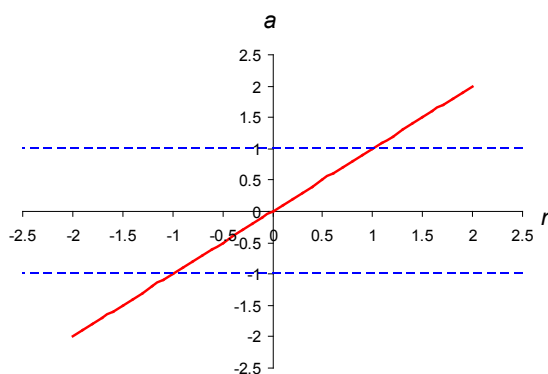


Figure 4- The Pureline transfer function.

An important aspect of a neural network is the learning step, based on a set of measured numerical values (the learning database). The aim is to find the optimal structure of neural network by considering the minimum number of layer and neurons in each layer (for simplest formulation from trained neural network structure) and also maximum accuracy of result which formulate the vapor pressure versus temperature in Antoine equation form.

### 3. NEURAL NETWORK MODEL

The optimized number of hidden neurons has been determined during the learning phase by trial and error procedure. Lower number of hidden layers and neurons in each layer will ease the extraction of the formula from the trained neural network structure. As a result the network must have one hidden layer with one neuron in the layer (Figure 5), also the output must be in term of  $\log_{10}(P^{sat})$ , where  $P^{sat}$  is the saturated vapor pressure. Moreover, input of neural network must be in term of  $\frac{1}{T - 273.15 + C}$  where T is temperature in Kelvin and C is the third Antoine constants. Therefore the first and the second Antoine constant as 'A' and 'B' are changed. The experimental vapor pressure data for the halogenated refrigerants adopted from open literatures (Smith and Srivastava, 1986; Raznjevic, 1976; Perry and Green, 1999).

Take the weight (1, 1) and the bias (1) equal to "A" and "-B", respectively. Due to the structure of the network, the first layer input is  $\frac{1}{T - 273.15 + C}$  and the output of the first layer is  $A + \frac{(-B)}{T - 273.15 + C}$ . Because neuron of this layer has a Pureline function, then the output of layer which is ANN output) is  $A - \frac{B}{T - 273.15 + C}$ .

Then the final output of the ANN is  $\log_{10}(P^{sat})$

$$\log_{10}(P^{sat}) = A - \frac{B}{T - 273.15 + C} \quad (10)$$

The deviation between the calculated and experimental vapor pressures was calculated as follows:

$$\% \text{ Error} = \left| \frac{P_{ANN} - P_{exp}}{P_{exp}} \right| \times 100 \quad (11)$$

In which,  $P_{ANN}$  is the calculated vapor pressure using equation (10) and  $P_{exp}$  is the reported experimental vapor pressure.



**Table 1-** Experimental data (Smith and Srivastava, 1986; Raznjevic, 1976; Perry and Green, 1999) and reported Antoine constants (Polinig et al., 2001) for some halogenated refrigerants.

Substance	No. of exp. data	Temperature Range (K)	Ref.	Antoine constants (Reported)			Temperature Range (K)
				A	B	C	
R10(CCl4)	45	259-556	21	4.10445	1265.632	232.148	259-373.76
R11(CFCI3)	46	233-323	18	4.00905	1043.313	236.95	218.98-317.57
R12(CF2Cl2)	134	203-388	18	4.01171	868.076	246.39	178.7-260.7
R12B1(CBrClF2)	45	199-324	21	3.9585	933.04	240	198-288.26
R13(CF3Cl)	35	143-263	18	3.90353	654.656	249.36	140.61-205.48
R13B1(CBrF3)	44	160-311	21	3.8964	731.31	245.7	158.1-230.85
R14(CF4)	45	107-180	21	3.95894	510.595	257.2	106.2-155.54
R20(CHCl3)	31	252-431	21	3.96288	1106.904	218.552	250.1-356.89
R21(CHCl2F)	38	245-450	21	4.02473	959.934	230.03	210.83-300.91
R22(CHF2Cl)	82	173-301	18	4.13253	835.462	243.46	173.13-247.74
R23(CHF3)	45	144-298	21	4.2214	707.396	249.84	142.79-203.75
R30(CH2Cl2)	41	212-510	21	4.07622	1070.07	223.24	235.2-333.36
R32(CH2F2)	45	191-351	21	4.29712	833.137	245.86	166.22-235.78
R40(CH3Cl)	45	213-333	18	4.16533	920.86	245.58	184.6-265.87
R123(C2HCl2F3)	17	249-456	14	4.21161	1132.447	241.59	223.16-321.15
R124(C2HClF4)	18	233-395	14	4.0536	900.49	234.389	222-286
R134A(C2H2F4)	24	232-374	21	4.11874	850.881	232.99	186.41-263.04
R142B(C2H3ClF2)	28	251-354	21	4.05053	928.645	238.69	195.98-282.13
R143A(C2H3F3)	21	161-346	14	4.068	801.34	244.55	167-241
R150(C2H4Cl2)	35	279-403	21	4.28356	1341.37	230.05	267.4-379.91
R150A(C2H4Cl2)	35	248-493	21	4.1678	1201.05	231.27	246.6-352.49
R160(C2H5Cl)	37	217-416	21	4.09088	1020.63	237.57	211.86-304.89
R160B1(C2H5Br)	39	218-503	21	4.04485	1090.811	231.71	231.35-332.8
R161(C2H5F)	45	178-248	21	4.21998	897.368	250.66	174.1-251.47

Table 1 shows the experimental data characteristics and the reported Antoine constants including the temperature range for each substance. The results of ANN calculations were shown in Table 2. In this table the AANN and

BANN are calculated Antoine constants using ANN also R2 which is the square of the Pearson product moment correlation coefficient through data points for known data (experimental data).

**Table 2-** Calculated Antoine constants using ANN structure.

Substance	A <sub>ANN</sub>	B <sub>ANN</sub>	C	Temperature Range (K)		R <sup>2</sup>
				Tmin	Tmax	
R10	4.099	1264.702	232.148	259	556	0.99957
R11	4.021	1046.633	236.95	233	323.15	0.99999
R12	4.01677	868.8362	246.39	203.15	388.65	0.99949
R12B1	3.9563	932.3444	240	199	324	0.99999
R13	3.9164	656.1323	249.36	143.15	263.15	0.99993
R13B1	3.896	729.8489	245.7	160	311	0.99980
R14	3.9605	510.7252	257.2	107	180	0.99999
R20	3.9353	1099.421	218.552	252	431	0.99980
R21	4.0413	963.6388	230.03	245	450	0.99944
R22	4.1428	838.2166	243.46	173.15	301.15	0.99998
R23	4.23	708.412	249.84	144	298	0.99955
R30	4.0873	1073.005	223.24	235	323	0.99972
R32	4.3057	834.9511	245.86	191	351	0.99935
R40	4.1511	919.5913	245.58	213.15	333.15	0.99998
R123	4.2415	1141.7571	241.59	249.49	456.83	0.99975
R124	4.05506	900.209	234.389	233.15	395.65	0.99941
R134A	4.1184	850.9421	232.99	169.85	374.18	0.99928
R142B	4.0304	921.7775	238.69	251	354	0.99991
R143A	4.0707	802.1276	244.55	161.82	346.75	0.99931
R150	4.2925	1344.3099	230.05	279	403	0.99999
R150A	4.155514	1197.7113	231.27	248	493	0.99958
R160	4.085028	1019.2620	237.57	217	460	0.99986
R160B1	4.0565	1093.7197	231.71	218	503	0.99281
R161	4.2222	897.7961	250.66	169	375	0.99965

The artificial neural network trained on overall range of actual data point. This range is higher than temperature range for reported Antoine equation (Table 1). We will refer to the Antoine equation temperature range as "low range temperature" and that for the experimental data as "high range temperature". A comparison between the results of vapor pressure predictions by Antoine equation and ANN model over the low range and high range temperatures

were shown in Table 3. Figures 6 and 7 show the error percent for the vapor pressure prediction using Antoine equation and ANN model both for low and high range temperature ranges, respectively. As see ANN prediction is more accurate than Antoine equation. Table 4 shows the percent of error reduction by ANN modeling in comparison to the Antoine equation.

Table 3- Comparison between error of Antoine and ANN at low and high temperature interval.

Substance	LOW RANGE TEMPERATURE			HIGH RANGE TEMPERATURE		
	Temperature range	% Error		Temperature range	% Error	
		ANTOINE	ANN		ANTOINE	ANN
R10	259-373	0.62	0.62	259-556	1.58	1.28
R11	233-317	0.52	0.18	233-323	0.51	0.17
R12	203-260	0.40	0.11	203-388	0.43	0.34
R12B1	199-284	0.28	0.02	199-324	0.35	0.14
R13	143-203	0.57	0.38	143-263	0.98	0.40
R13B1	160-231	1.81	1.23	160-311	1.80	1.17
R14	107-155	0.10	0.01	107-180	0.20	0.09
R20	252-352	0.79	0.41	252-431	1.61	0.76
R21	245-301	0.21	0.38	245-450	2.28	1.49
R22	173-247	1.23	0.30	173-301	0.90	0.28
R23	144-202	0.38	0.16	144-298	0.99	0.83
R30	235-332	0.66	0.38	212-510	2.04	1.65
R32	191-234	0.21	0.09	191-351	1.72	1.41
R40	213-265	1.98	0.20	213-333	2.11	0.27
R123	249-321	1.12	0.42	249-456	0.83	0.49
R124	233-283	0.82	0.38	233-395	1.85	1.46
R134A	232-263	0.16	0.08	232-374	2.10	2.15
R142B	251-281	2.55	0.89	251-354	1.34	0.87
R143A	161-240	0.45	0.09	161-346	1.47	1.32
R150	279-378	0.36	0.25	279-403	0.34	0.28
R150A	248-349	0.44	0.38	248-493	2.96	2.49
R160	217-305	0.36	0.22	217-416	0.64	0.62
R160B1	233-330	0.35	0.12	218-503	3.11	2.86
R161	169-375	0.16	0.14	178-248	0.99	0.89
Average		0.69	0.31		1.39	0.99

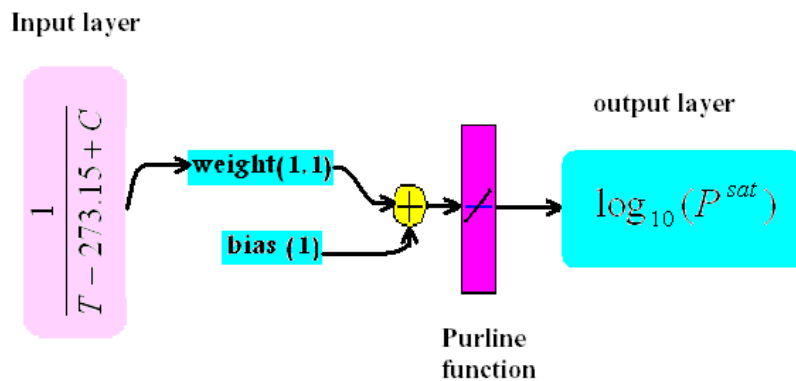


Figure 5 - A one-layer feed forward ANN.

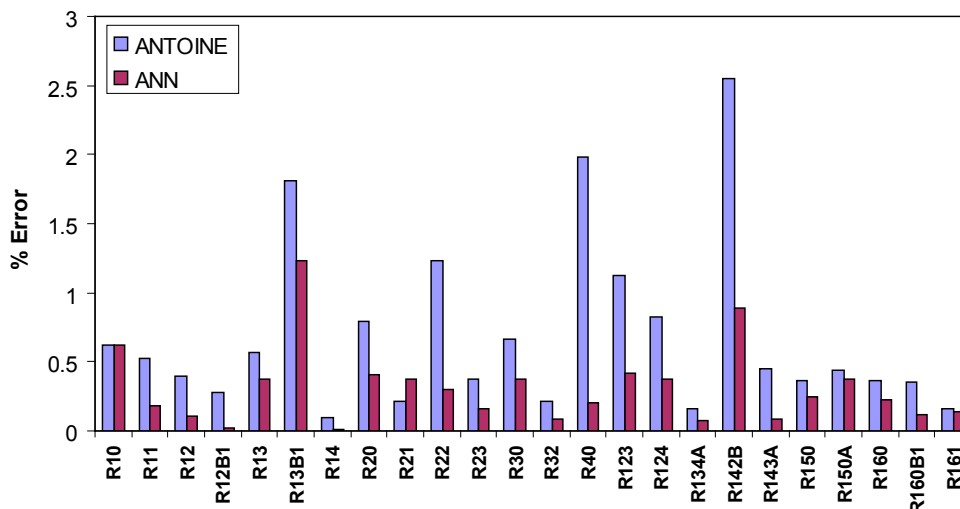


Figure 6- Error percent for vapor pressure prediction by Antoine equation and ANN modeling for some halogenated refrigerants at low range temperature.

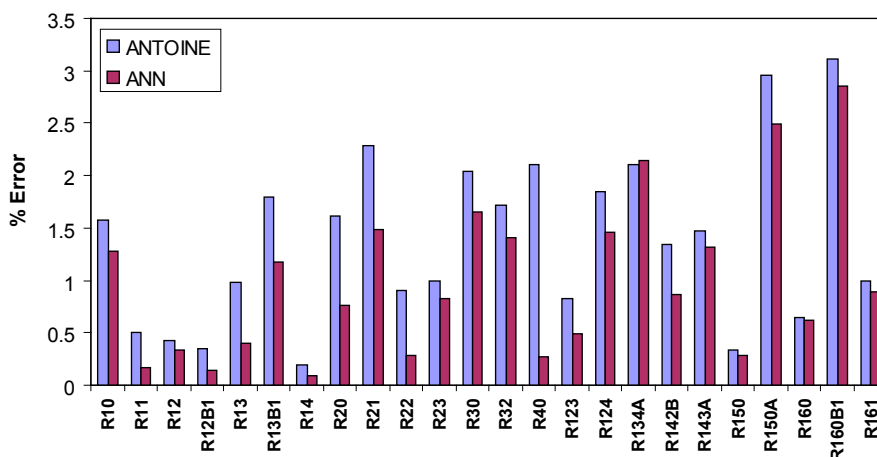


Figure 7- Error percent for vapor pressure prediction by Antoine equation and ANN modeling for some halogenated refrigerants at low range temperature.

#### 4. MATLAB AND ANN

MATLAB is a high-performance language for technical computing. It integrates computation, visualization, and programming in an easy-to-use environment where problems and solutions are expressed in familiar mathematical notation. Developed by The MathWorks, This collection includes the following topics as typical uses include Math and computation, Algorithm development, Data acquisition, Modeling, simulation and prototyping, Data analysis, exploration and visualization, Scientific and engineering graphics and Application development. MATLAB is an interactive system whose basic data element is an array that does not require dimensioning. This allows you to solve many technical computing problems, especially those with matrix and vector formulations, in a fraction of the time it would take to write a program in a scalar non interactive language such as C or FORTRAN.

The name MATLAB stands for matrix laboratory. MATLAB was originally written to provide easy access to matrix software. MATLAB has evolved over a period of years with input from many users. In university environments, it is the standard instructional tool for introductory and advanced courses in mathematics, engineering, and science. In industry, MATLAB is the tool of choice for high-productivity research, development, and analysis.

MATLAB features a family of add-on application-specific solutions called toolboxes. Very important to most users of MATLAB, toolboxes allow you to learn and apply specialized technology. Toolboxes are comprehensive collections of MATLAB functions (M-files) that extend the MATLAB environment to solve particular classes of problems. Areas in which toolboxes are available include signal processing, control systems, neural networks, fuzzy logic, wavelets, simulation, and many others.

The Neural Network Toolbox is designed to allow for many kinds of networks. This makes it possible for many functions to use the same network object data type. In this paper the Neural Network Toolbox use feed-forward neural network training structure and Back-propagation algorithm. The optimized number of hidden layer and neurons in layer were determined during the learning phase by trial and error procedure. Neural network parameters were obtained through a learning phase by Levenberg-Marquardt algorithm (<http://www.mathworks.com/products/>).

Table 4- The percent of error reduction by ANN modeling respect to the Antoine equation.

Substance	LOW RANGE TEMPERATURE	HIGH RANGE TEMPERATURE
R10	0.29	18.99
R11	65.38	66.67
R12	72.50	20.93
R12B1	92.86	60.00
R13	33.33	59.18
R13B1	32.04	35.00
R14	90.00	55.00
R20	48.10	52.80
R21	-80.95	34.65
R22	75.61	68.89
R23	57.89	16.16
R30	42.42	19.12
R32	57.14	18.02
R40	89.90	87.20
R123	62.50	40.96
R124	53.66	21.08
R134A	50.00	-2.38
R142B	65.10	35.07
R143A	80.00	10.20
R150	30.56	17.65
R150A	13.64	15.88
R160	38.89	3.13
R160B1	65.71	8.04
R161	12.50	10.10
Average	47.88	32.18

#### 5. CONCLUSION

ANN structure was used to optimize the vapor pressure prediction via Antoine equation for some halogenated refrigerants. Neural network training structure was feedforward and back propagation algorithm. The results show that the modeling predicts vapor pressure better than traditional Antoine equation. The modeling offers more accurate predictions for a wider range of temperature. The modeling reduced the average error for the refrigerants from 0.69% to 0.31% for low range temperature and from 1.39% to 0.99% for high range temperature. Finally, ANN modeling reduced the average error for the above refrigerants in comparison to the Antoine equation, by 47.88% and 32.18% for low and high range temperature, respectively.

## NOMENCLATURE

$A$	Antoine constant
$A_{ANN}$	Calculated Antoine constants using ANN
$a^i$	Output of $i$ th layer
$a_k$	The learning rate
$B$	Antoine constant
$b$	Bias
$B_{ANN}$	Calculated Antoine constants using ANN
$b_j^i$	Bias for $j$ th node in $i$ th layer of ANN structure
$C$	Antoine constant
$e$	Vector of network errors
$f^i$	Function of nodes in $i$ th layer
$g_k$	The current gradient
$H$	Hessian matrix
$J$	Jacobian matrix
MSE	Squared error between the network outputs and the target outputs
$k$	Number of ANN layer
$n$	Net input value (the sum of the weighted inputs and the bias)
$n_j^i$	The argument of the transfer function in $j$ th neuron of $i$ th layer
$P$	Pressure, (bar)
$p$	Input vector to ANN
$P_{ANN}$	The calculated vapor pressure using ANN (bar)
$P_{exp}$	The reported experimental vapor pressure (bar) from literatures
$p_i$	Input parameter of ANN structure
$P^{sat}$	Saturation pressure, (bar)
$R$	Number of elements in input vector
$R^2$	Square of the Pearson product moment correlation coefficient through data points
$S^i$	Number of neurons in the $i$ th layer
$T$	Temperature, (Kelvin)
$t$	Target output
$W$	Single row matrix that includes the weight element
weight ( $i, j$ )	Element of weight matrix in $i$ th row and $j$ th column
$W^i$	Weight matrix of $i$ th layer
$W_{i,j}$	Weight for $i$ th input to $j$ th node in ANN structure
$Wp$	Dot product of the (single row) matrix $W$ and the vector $p$
$x_k$	Vector of current weights and biases
$m$	Performance function

## 6. BIBLIOGRAPHY

- Bishop, C.M., 1994. Neural networks and their applications. *Rev. Sci. Instrum.* 65, 1803–1832.
- Bishop, C.M., 1996. *Neural Networks for Pattern Recognition*. Oxford University Press.
- Bulsari, A.B., 1995. *Neural Networks for Chemical Engineers*. Elsevier, Amsterdam.
- Chouai, A., Cabassud, M., Le Lann, M.V., Gourdon, C., Casamatta, G., 2000. Multivariable control of a pulsed liquid-liquid extraction column by neural networks. *Neural Comput. Application.* 9, 181–189.
- Chouai, A., Laugier, S., Richon, D., 2002. Modeling of thermodynamic properties using neural networks application to refrigerants. *Fluid Phase Equilibria.* 199, 53–62.
- Funahashi, K.I., 1989. On the approximate realization of continuous mappings by neural networks. *Neural Networks.* 2, 183–192.
- Golden, R.M., 1996. *Mathematical methods for neural networks analysis and design*. The MIT Press.
- Haykin, S., 1994. *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. Macmillan College Publishing.
- Kabeel, A.E., 2005. Augmentation of the performance of solar regenerator of open absorption cooling system. *Renewable Energy.* 30, 327–338.
- Laugier, S., Defaye, G., Richon, D., 1996. Proceedings of the 7th Congress of the Asian Pacific Confederation of Chemical Engineers, Vol. 3, Taipei, Taiwan. 1039–1046.
- Laugier, S., Richon, D., 2003. Use of artificial neural networks for calculating derived thermodynamic quantities from volumetric property data. *Fluid Phase Equilibria.* 210, 247–255.
- Lippmann, R.P., 1987. An introduction to computing with neural nets. *IEEE ASSP Magazine.* 4–22.
- McLinden, M.O., Didion, D.A., 1989. Thermophysical-property needs for the environmentally acceptable halocarbon refrigerants. *Int. J. Thermophys.* 10, 563–576.
- Perry, R.H., Green, D., 1999. *Perry's Chemical Engineering Handbook*. 7th Ed., McGraw Hill, New York, NY.
- Pham, D.T., Liu, X., 1995. *Neural Networks for Identification, Predication and Control*. Springer-Verlag, London.
- Polinig, B.E., Prausnitz, J.M., O'connell, J.P., 2001. The properties of gases and liquids. 5th Edition, McGraw Hill, New York, NY.
- Potukuchi, S. Wexler, A.S., 1997. Predicting vapor pressures using neural networks. *Atmosph. Envir.* 31, 741–753. Watanabe, K., Sato, H., 1992. Progress of the thermophysical properties research on environmentally acceptable refrigerants in Japan. *Fluid Phase Equilibria.* 80, 1–17.
- Raznjevic, K., *Handbook of thermodynamic; tables and charts*. Hemisphere Publishing Company, New York, NY.
- Scalabrin, G., Piazza, L., Cristofoli, G., 2002. Application of neural networks to a predictive extended corresponding states model for pure halocarbon thermodynamics. *Int. J. Thermophys.* 23, 57–75.
- Scalabrin, G., Piazza, L., Richon, D., 2002. An equation of state for R227ea from density data through a new extended corresponding states-neural network technique. *Fluid Phase Equilibria.* 199, 33–51.
- Smith, B.D., Srivastava, R., 1986. *Thermodynamic data for pure compounds, part B: halogenated hydrocarbons and alcohols*. Elsevier, New York, NY.
- Treybal, R.E., 1980. *Mass Transfer Operations*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York.
- Wasserman, P., 1993. *Advanced Methods in Neural Computing*. Van Nostrand Reinhold, New York, USA.
- <http://www.mathworks.com/products/>

---

# Removal of some of priority organic pollutants (POPs) in conventionally treated wastewater

M.I.Badawy and M.E.M.Ali\*

National Research Centre, Water Pollution Research Department, Dokki, Giza, Egypt

---

*Eliminación de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) de aguas residuales tratadas convencionalmente*

*Eliminació de contaminants orgànics persistents (COPs) d'aigües residuals tractades convencionalment*

*Recibido: 7 de julio de 2009; revisado: 2 de febrero de 2010; aceptado: 4 de febrero de 2010*

## RESUMEN

En este estudio, se investiga la presencia, las transformaciones y la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) durante los procesos de tratamiento convencionales en una planta de tratamiento de aguas residuales (WWTP) de la ciudad de 10<sup>th</sup> of Ramadan, Egipto. Los COPs estudiados son doce bifenilos policlorados (PCBs), diecinueve pesticidas organoclorados (OCPs) i dieciocho hidrocarburos poliaromáticos (PAHs), que se analizan en tres puntos a lo largo de la WWTP (crudo, efluente de la sedimentación primaria y efluente final). Los PCBs, OCPs y PAHs son contaminantes orgánicos persistentes presentes en las aguas residuales analizadas. Los PCBs se detectan en concentraciones más altas en las muestras iniciales dados sus usos en la industria. El DDT y sus metabolitos se encuentran a diferentes frecuencias y concentraciones. Los porcentajes de eliminación a lo largo del proceso de tratamiento completo de los diversos COPs oscilan entre el 31% y el 98%.

**Palabras clave:** WWTP, PCBs, OCPs, PAHs, COPs

## SUMMARY

The occurrence, the fate and the removal of persistent organic pollutants (POPs) during the conventional treatment processes were assessed and investigated in wastewater treatment plant (WWTP) of 10<sup>th</sup> of Ramadan city in this study. The POPs of interest were twelve Polychlorinated biphenyls (PCBs), nineteen Organochlorine pesticides (OCPs), and eighteen Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) which were measured at three sites along WWTP (Raw, Primary sedimentation effluent, final effluent). PCBs, OCPs and PAHs were represented persistent organic pollutants (POPs) in environment. PCBs were detected in higher concentration in raw samples due to their uses in industry. DDT and its metabolites were found in different frequencies and

concentration. The removal percentages throughout the whole treatment process of individual POPs ranged from 31% to 98%.

**Key words:** WWTP, PCBs, OCPs, PAHs, POPs

## RESUM

En aquest estudi, s'investiga la presència, les transformacions i l'eliminació de contaminants orgànics persistentes (COPs) durant els processos de tractament convencionals en una planta de tractament d'aigües residuals (WWTP) de la ciutat de 10<sup>th</sup> of Ramadan, Egipte. Els COPs estudiats són dotze bifenils policlorats (PCBs), dinou pesticides organoclorats (OCPs) i divuit hidrocarburs poliaromàtics (PAHs), que s'analitzen en tres punts al llarg de la WWTP (cru, efluente de la sedimentació primària i efluente final). Els PCBs, OCPs i PAHs són contaminants orgànics persistentes presents a les aigües residuals analitzades. Els PCBs es detecten en concentracions més altes en les mostres inicials donats els seus usos a la indústria. El DDT i els seus metabolits es troben amb diferents freqüències i concentracions. Els percentatges d'eliminació al llarg del procés de tractament complet dels diversos COPs oscil·len entre el 31% i el 98%.

**Mots clau:** WWTP, PCBs, OCPs, PAHs, COPs

**\*Corresponding author:** Mohamed E. M. Ali, mohamedid1981@yahoo.com, Tel:+20101902997  
National Research Centre, Water Pollution Research Department, Dokki, Giza, Egypt.

## 1. INTRODUCTION

The explosive growing of the Egyptian industry during the last decades has originated a considerable increase in wastewaters complexity and variability, these wastewaters contain a large amount of toxic persistent components either organic one or heavy metals. It originate from polymers and resins, pesticides, paints, oil and petrochemical, textile and pharmaceutical industries and it combines with sewerage system. High organic loads and toxicity characterize wastewaters from these industries. Many of present organic compounds are toxic even at very low concentrations with the accumulative effects over the biological treatment system and aquatic organisms.

Environmental occurrence of Persistent Organic Pollutants (POPs) are a global rather than a regional problem, because chlorinated pesticides used in tropical regions will be carried by long-range atmospheric transport and ultimately end up in polar and environmentally pristine regions, and certainly have some impact on ecosystem. In 2001, the Stockholm Convention on POPs has acknowledged POPs as a global problem. Polychlorinated biphenyls belong to POPs group of chemicals primarily used in transformers, capacitors, paints and printing inks, and also in many other industrial applications. They are amongst the industrial chemicals banned and included in the list of priority contaminants to be monitored regularly in the western countries [1]. They have been reported to cause variety of effects including immunologic, teratogenic, carcinogenic, reproductive and neurological problems in organisms [2]. Addition, some congeners have shown some effects on the endocrine system such as reducing serum concentrations of the thyroid hormones like thyroxine and triiodothyronine [3].

Effluents from the three largest Wastewater Treatment Plants (WWTPs) in Sweden were analyzed for the presence of organic pollutants by using GC/MS. One hundred thirty seven compounds were identified; ten of them were priority pollutants. A broad spectrum of non-regulated organic pollutants found in the effluents included aromatic hydrocarbons, food and household related compounds, solvents, plasticizers flame retardants, preservatives, antioxidants, washing and cleaning related compounds. The concentration of individual compound in effluents of all WWTPs was in the range of 0.5-50 µg/l. The majority of pollutants detected in the effluents were attributed to the over all usage and discharge of chemical products in modern society [4].

Pham and Suzie Proulx [5] collected samples of raw and treated wastewater at the Montreal Urban Community (Canada) sewage treatment plant between July and October 1993 and analysed for PCBs and PAHs. Water samples were also collected in the effluent plume in the St Lawrence River during the same period. The average concentrations of 13 PCBs in raw wastewater and treated wastewater were 4.3 and 1.4 ng/l, respectively. For PAHs, Average concentrations in raw wastewater and treated wastewater were 1.5 and 0.4 µg/l, respectively. The removal rates for PCBs congeners and individual PAHs ranged from 33 to 100. Levels of PCBs and PAHs increased significantly at the effluent outfall in the river compared to those measured at the upstream site. In the effluent plume, concentrations of PCBs and PAHs reached background levels at approximately 13 and 6 km downstream from the effluent outfall, respectively.

POPs can be derived as a component of urban or agricultural runoff or drainage into the sewerage system, including wet and dry deposition from the atmosphere [6], and via the contribution of industrial discharges. The fate of these xenobiotic organic compounds in WWTPs will be governed both by their physico-chemical properties and the process design and operating conditions at the treatment system [7]. WWTPs are widely recognized as an important source of toxic contaminants to the aquatic environment [9] and therefore, the need of controlling their effluents is essential.

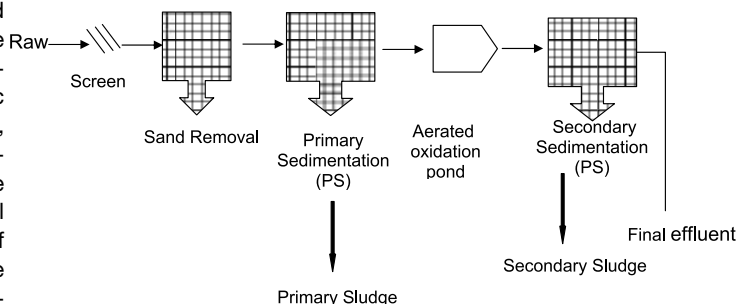
## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Area description

10<sup>th</sup> of Ramadan city is one of the earliest new industrial cities in 1970s to getting out from the old narrow valley. It is located 55 km far from Cairo and 65 km from Ismailia. Its area is about 398 km<sup>2</sup>. The city industries include steel production, textile, paints, electrical, ceramics, chemical, paper, printing, metallic, pesticides packing and food.

### 2.2. Wastewater treatment plant WWTP description

The wastewater treatment plant WWTP of 10<sup>th</sup> of Ramadan city received about 56,000 – 60,000 metric tonnes of raw wastewater daily. The wastewater is combined wastewater (sewage and 70 – 80 % industrial wastewater). Wastewater is treated via mechanical treatment (Screening, grit removal and primary sedimentation) and followed by biological treatment (Aerated Oxidation Pond and secondary sedimentation). The treated effluent is discharged in nearby ponds for cultivation of green area around the city. The sludge produced from primary sedimentation is anaerobically digested and dewatered and finally deposited in basins.



**Fig (1)** Diagram of Wastewater treatment plant of 10<sup>th</sup> of Ramadan city

### 2.3. Sampling

Sampling was conducted during January 2005 till January 2006. Composite sample of wastewater were collected from three points along the treatment processes, namely the influent of WWTP (Raw sample, RW), the primary sedimentation tank effluent (PSE) and the effluent of secondary sedimentation tank (final effluent, FE). All samples were collected in brown glass vessels with caps pre-cleaned with distilled water and acetone and n-hexane. Wastewater samples were kept refrigerated at 4 °C until extraction.

### 2.4. Materials Used

Aluminum oxide (Alumina) and Silica gel were activated. They are deactivated with 5 % distilled water (that has

**Table [1] PAHs concentrations along the treatment process in 10<sup>th</sup> of Ramadan WWTP ( $\mu\text{g/l}$ )**

Compound	Raw			PSE			FE		
	Max	Min	Mean $\pm$ SD	Max	Min	Mean $\pm$ SD	Max	Min	Mean $\pm$ SD
Naphthalene	348.09	25.77	143.6 $\pm$ 124.63	310.77	13.83	88.83 $\pm$ 124.9	41.07	5.2	19.78 $\pm$ 15.1
1-methylnaphthalene	53.17	N.D	21.03 $\pm$ 21.64	20.13	N.D	9.44 $\pm$ 8.1	5.68	N.D	2.07 $\pm$ 2.31
2-methylnaphthalene	33.35	2	21.03 $\pm$ 12.04	30.54	1.23	9.83 $\pm$ 11.84	2.53	N.D	1.13 $\pm$ 1.13
Acenaphthylene	30.87	4.46	11.43 $\pm$ 10.96	8.61	2.91	5.35 $\pm$ 2.8	7.34	N.D	3.4 $\pm$ 2.7
Acenaphthene	27.62	2.03	12.48 $\pm$ 9.7	15.43	1.08	7.84 $\pm$ 5.14	6.61	N.D	3.07 $\pm$ 2.7
Fluorene	23.41	13.16	17.76 $\pm$ 3.91	11.72	5.57	8.73 $\pm$ 2.84	9.65	N.D	5.1 $\pm$ 3.52
Anthracene	17.22	3.65	8.85 $\pm$ 5.3	4.1	2.06	2.83 $\pm$ 0.84	3.99	N.D	1.35 $\pm$ 1.53
Phenanthrene	17.87	N.D	10.69 $\pm$ 7.5	4.64	N.D	2.39 $\pm$ 2.12	0.59	N.D	0.24 $\pm$ 0.32
Fluoranthene	3415.74	N.D	2074.55 $\pm$ 1312.3	1013.15	N.D	642.49 $\pm$ 415	644.17	N.D	329.82 $\pm$ 277.7
Pyrene	100.18	3.07	47.88 $\pm$ 39.3	79.79	N.D	24.12 $\pm$ 32.53	6.47	N.D	3.31 $\pm$ 2.92
Benzo (a) anthracene	112.03	N.D	28.62 $\pm$ 47.32	87.05	N.D	17.77 $\pm$ 38.73	32.85	N.D	6.57 $\pm$ 14.7
Chrysene	14.06	N.D	6.88 $\pm$ 31.9	9.25	N.D	2.34 $\pm$ 2.6	5.34	N.D	1.07 $\pm$ 1.54
Benzo(b)fluranthene	8.95	N.D	2.94 $\pm$ 31.21	6.54	N.D	1.61 $\pm$ 24.84	4.66	N.D	0.93 $\pm$ 2.26
Benzo(k)fluranthene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(a) pyrene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Dibenzo(a,h) anthracene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo (ghi)perylene	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
$\Sigma$ PAHs	6813.6	54.14	2800.44 $\pm$ 2843	1441.8	34.79	671.73 $\pm$ 612	677.47	17.66	332.82 $\pm$ 322.4

Results presented as Mean  $\pm$  SD and confidence intervals and calculated for 10 samples

been previously extracted with n-hexane) prior to use for column chromatography. Sodium Sulfate anhydrous (Fluka). Dichloromethane and n-hexane (Merck) for chromatography is supplied by Merck Co. Ltd. Poly aromatic hydrocarbon standard, poly chlorinated biphenyls standard and organochlorine pesticides standard are supplied from Supelco. Inc.

## 2.5. Analytical Measurements

For hydrocarbon analysis, 1-L of wastewater sample were liquid-liquid extracted using Dichloromethane and then the extracts were fractionated and cleaned up through 20 cm chromatographic column which filling with 12 cm of alumina over 6 cm of silica gel and 2 cm of anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  on the top and The aliphatic fraction was eluted first with 40 ml of n-hexane, then the aromatic fraction was eluted next with 20 ml of 10% dichloromethane in hexane followed by 20 ml of 20% dichloromethane in hexane. The collected fractions were concentrated to 1 ml prior to quantified by GC-FID coupled with capillary column HP-1A ultra1 methyl Siloxane (30m x 0.2 mm ID, 0.33  $\mu\text{m}$  film thickness)

GC-FID was calibrated with PAHs standard contained 18 compounds (Naphthalene, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Anthracene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo (a) anthracene, Chrysene, Benzo(b) fluranthene, Benzo(k) fluranthene, Benzo(a) pyrene, Dibenzo(a,h)anthracene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Benzo (ghi) perylene). For chlorinated organic compounds analysis, 1-L of wastewater sample were liquid-liquid extracted using n-hexane and cleaned-up through silica gel chromatographic column prior to analysed by gas chromatography coupled to electron capture detector (GC-ECD) for detection chlorinated pesticides (Organochlorine pesticides ,OCPs) and Polychlorinated biphenyls (PCBs). Hewlett Packard HP 6890 series with Electron Capture Detector (ECD) was used to identify and quantify OCPs and PCBs. The capillary column HP-1 (30m x 0.53 mm ID, 0.5  $\mu\text{m}$  film thickness) was used. Carrier and make-up gas was nitrogen (99.999 % purity). GC system was calibrated with PCBs standard contained 12 PCBs congener (18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 180 and 194) and pesticides standard con-

tained 17 OCPs ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH, Heptachlor, Aldrin, Heptachlor epoxide, Endosulfan I, P-P-DDE, Dieldrin, Endrin, P-P- DDD, Endosulfan II, P-P-DDT, Endrin aldehyde, Endosulfan sulfate and Methoxychlor).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. PAHs Concentration At Various Stages Of WWTP

The concentration of poly aromatic hydrocarbon (PAHs) in wastewater at various stages of WWTP is presented in table (1), the total concentration of PAHs in raw sample is ranged from 54.14 to 6813.6  $\mu\text{g/l}$  with mean concentration 2800.44  $\mu\text{g/l}$ , that was much higher than findings by Pham and Proulx [5] (1.6 – 3.5  $\mu\text{g/l}$ ) and Paxéus et al [4] (0.1 – 0.5  $\mu\text{g/l}$ ), because the industrial wastewater represents about 60 – 80 % of wastewater influent of WWTP. The most abundant PAHs compounds in raw samples are naphthalene and its derivatives such as 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene with mean concentration 143.6, 21.03 and 21.03  $\mu\text{g/l}$  respectively that is greater than that reported by Pham and Proulx [5] and also Fluoranthene was detected in raw with higher concentration (2074.55  $\mu\text{g/l}$ ) than that determined by Paxéus et al [4] and Pham and Proulx [5]. Pyrene and Benzo (a) anthracene were detected in raw samples with higher concentration 47.88 and 28.62  $\mu\text{g/l}$  respectively.

In PSE, the concentration of PAHs ranged from 34.79 to 1441.82  $\mu\text{g/l}$  with mean concentration 671.73  $\mu\text{g/l}$  that is so much higher reported by Badawy [6] (9.8  $\mu\text{g/l}$ ). The most abundant detectable PAHs are seemed like to raw samples.

In FE,  $\Sigma$ 18 PAHs concentration has range from 17.66 to 677.47  $\mu\text{g/l}$ , with mean concentration 322.8  $\mu\text{g/l}$  that is higher than literature values that reported by previous investigator [4-6] depending on influent concentration levels. The most frequent PAHs are naphthalene with mean value 19.78  $\mu\text{g/l}$ .

#### 3.2. Organochlorines (OCPs) Concentrations at Various Stages of WWTP

The concentration of OCPs in wastewater samples is presented in table (2); the total concentration of OCPs in raw samples is ranged from 2.02 to 27.64  $\mu\text{g/l}$  with mean concentration 16.48  $\mu\text{g/l}$ , which is higher than reported by Katsoyiannis and Samara [13,14]. The most abundant OCPs are HCHs isomer;  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH, Heptachlor, Aldrin, Endosulfan I and Endosulfan sulfate with mean concentration 2398.4, 5538.74, 6223.63, 4779.57, 1087.08, 754.94, 926.82 and 680.65  $\text{ng/l}$  respectively. p-p-DDT and its metabolites p-p-DDE and p-p-DDD were detected in all raw samples at concentration which ranged 1.4 – 126.43, 51.52 – 680.21 and 117.85 – 400.54  $\text{ng/l}$  respectively.

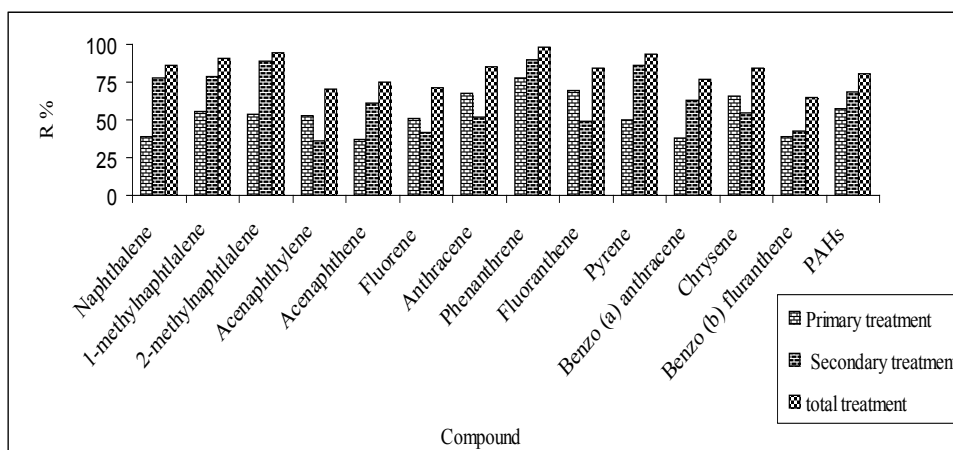


Fig (2) the removal of PAHs in Primary, secondary and total treatment

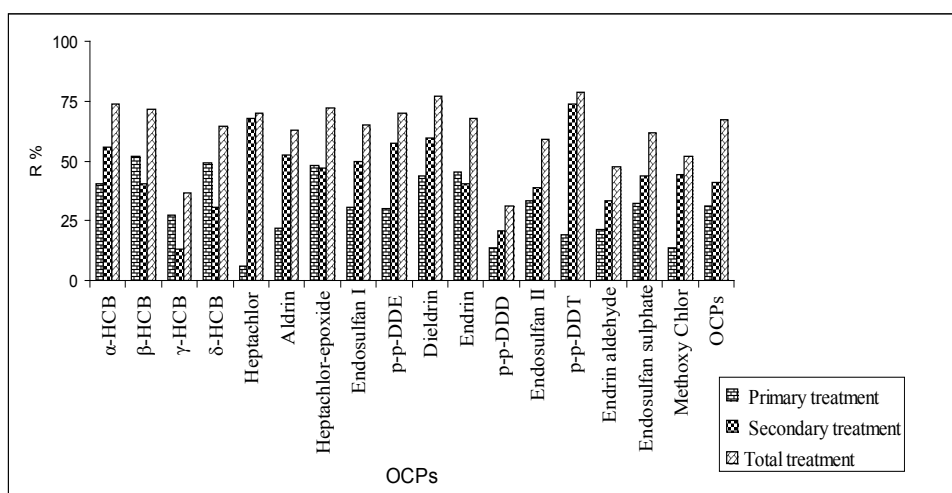


Fig (3) the removal of OCPs in Primary, secondary and total treatment



In PSE, the total OCPs concentration varied  $1.52 \times 10^3$ - $16.59 \times 10^3$  ng/l with average  $9.24 \times 10^3$  ng/l that is greater determined [6-8], the occurrence of OCPs was in general similar to that in raw samples while HCBs isomer, Heptachlor, aldrin, Endosulfan I and Ensulfan sulfate were the most abundant OCPs. Also DDT and its metabolites were detected in all PSE samples.

In FE samples, the most frequent OCPs are  $\beta$ -HCB, p-p-DDE, Dieldrin, Endrin while they were detected in all FE samples.  $\Sigma$ OCPs exhibited an average value of 5200 ng/l. Literature values of  $\Sigma$ OCPs in secondarily treated wastewaters vary largely (from 6.1 up to 80.04 ng/l) depending on influent concentration levels [6-8].

### 3.3. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) at Various Stages of WWTP

The concentration of PCBs in wastewater samples is presented in table (3); 12 PCBs were detected in raw samples. The total concentration of PCBs in raw samples is ranged from 12.12 to 51.81  $\mu$ g/l with mean concentration 26.69  $\mu$ g/l, which is higher than measured by previous authors [5,7,8,9]. The most frequent PCBs are PCB-18, PCB-52, PCB-149, PCB-118, PCB-153, PCB-138 and PCB-180. While they were detected in all raw samples but the most abundant PCBs in raw are PCB-18, PCB-31, PCB-28, PCB-52, PCB-44, PCB-149 and PCB-138 with mean concentration 5081.73, 3109.86, 1643.13, 4613.91, 4631.17, 1846.75 and 1754.50 ng/l, respectively.

In PSE, the total PCBs concentration varied 10250-21750 ng/l with average 17520 ng/l. These values are greater determined previously [5-11], the occurrence of PCBs was in general similar to that in raw samples while PCB-52, PCB-149, PCB-118, PCB-153, PCB-138 and PCB-180 were the most abundant PCBs.

In FE samples,  $\Sigma$ PCBs has an average value of 5630 ng/l. Literature values of  $\Sigma$ PCBs in secondarily treated wastewaters vary largely (from 6 up to 390 ng/l) depending on influent concentration [5-11]. The concentration of PCBs in all wastewater is higher than literature values because 60-80 % of wastewater enter WWTP was industrial wastewater.

### 3.4. The Removal of Persistent Organic Pollutants during Various Wastewater Treatment Processes

The removal percent (R %) of organic pollutants were calculated using the general following formula

$$R \% = ((C_{inf} - C_{eff}) * 100) / C_{inf}$$

Where  $C_{inf}$  is the concentration of pollutant in influent and  $C_{eff}$  is the concentration of pollutant effluent of individual treatment stage or the whole treatment process respectively.

#### 3.4.1 The efficiency removal of PAHs during treatment

The mean removal rate of individual PAHs varied from 37 % to 77 % in primary treatment (sedimentation) as shown

**Table [2]** Organochlorine (OCPs) concentrations along the treatment process in 10<sup>th</sup> of Ramadan WWTP (ng/l)

Compound	Raw			PSE			FE		
	Max	Min	Mean $\pm$ SD	Max	Min	Mean $\pm$ SD	Max	Min	Mean $\pm$ SD
$\alpha$ -HCB	9593.58	N.D	2398.40 $\pm$ 4796.8	5732.94	N.D	1433.24 $\pm$ 2866.5	2536.3	N.D	634.08 $\pm$ 1268.2
$\beta$ -HCB	13448.2	365.82	5538.74 $\pm$ 5425	7103.08	180.26	2658.06 $\pm$ 3243.4	5052.4	101.76	1580.72 $\pm$ 2342.1
$\gamma$ -HCB	12935.7	N.D	6223.63 $\pm$ 5899.3	10398.4	N.D	4530.85 $\pm$ 4852.2	9183.55	N.D	3937.68 $\pm$ 4436.3
$\delta$ -HCB	12470.4	N.D	4779.57 $\pm$ 1896.3	9892.83	N.D	2425.94 $\pm$ 1285.02	7441.17	N.D	1684.93 $\pm$ 12454.9
Heptachlor	5422.73	N.D	1087.08 $\pm$ 2423.7	5097.83	N.D	1021.27 $\pm$ 2278.9	1638.49	N.D	327.93 $\pm$ 732.6
Aldrin	3587.47	N.D	754.94 $\pm$ 212.6	2895.45	N.D	588.32 $\pm$ 54.83	1368.52	N.D	279.18 $\pm$ 53.1
Heptachlor-epoxide	511.1	N.D	136.90 $\pm$ 1584.5	131.36	N.D	71.31 $\pm$ 1289.8	130.67	N.D	37.93 $\pm$ 609.01
Endosulfan I	3580	18.1	926.82 $\pm$ 1514.5	2437.44	15.5	641.57 $\pm$ 1031.6	1283.57	N.D	322.88 $\pm$ 548.6
p-p-DDE	630.81	51.52	270.04 $\pm$ 283.5	514.06	42.52	188.57 $\pm$ 202.6	199.09	29.5	80.79 $\pm$ 75.1
Dieldrin	190.68	20.1	90.94 $\pm$ 62.3	87.73	13.94	51.33 $\pm$ 26.12	36.08	10.42	20.86 $\pm$ 9.5
Endrin	1552.51	95.56	578.69 $\pm$ 580.6	762.38	27.9	316.41 $\pm$ 287.8	396.4	18.25	187.91 $\pm$ 152.3
p-p-DDD	400.54	117.58	227.36 $\pm$ 116.02	163.28	60.65	116.90 $\pm$ 72.5	281.37	94.7	156.08 $\pm$ 37.5
Endosulfan II	682.69	15.79	268.07 $\pm$ 263.8	413.99	10.7	178.86 $\pm$ 168.6	243.84	3.65	109.35 $\pm$ 101.2
p-p-DDT	126.43	1.4	31.97 $\pm$ 53.6	111.67	1.35	25.80 $\pm$ 48.13	29.22	N.D	6.82 $\pm$ 12.7
Endrin aldehyde	858.87	6.65	352.62 $\pm$ 321	657.48	6.3	277.05 $\pm$ 254.44	523.75	N.D	185.03 $\pm$ 206.6
Endosulfan sulphate	2462.67	10.5	680.65 $\pm$ 1026.9	1557.48	10.01	461.99 $\pm$ 641.5	811.69	N.D	261.07 $\pm$ 328.7
Methoxy Chlor	276.24	9	135.02 $\pm$ 98.5	257.39	8.85	116.35 $\pm$ 93	114.72	N.D	64.86 $\pm$ 47.33
$\Sigma$ OCPs	27640	2020	16480 $\pm$ 10920	16590	1520	9240 $\pm$ 5400	8750	610	5200 $\pm$ 2920

Results presented as Mean  $\pm$  SD and confidence intervals and calculated for 10 samples

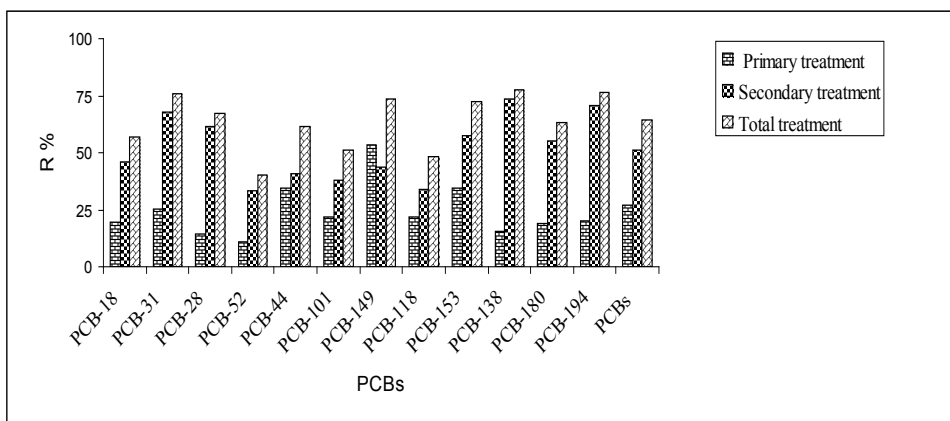


Fig (4) the removal of PCBs in Primary, secondary and total treatment

Table [3] Table PCBs concentrations along treatment processes of 10<sup>th</sup> of Ramadan WWTP (ng/l)

Compound	Raw			PSE			FE		
	Max	Min	Mean ± SD	Max	Min	Mean ± SD	Max	Min	Mean ± SD
PCB-18	7432.04	2959.77	5081.73 ± 1897.6	6376.16	1903.97	4080.15 ± 2099.5	3571.77	873.88	2193.62 ± 1112.03
PCB-31	5301.55	N.D	3109.86 ± 2831.3	4628.47	N.D	2318.12 ± 2162.97	2618.22	N.D	749.49 ± 1111.95
PCB-28	4501	N.D	1643.13 ± 1993.7	3916.45	N.D	1410.36 ± 1809	1573.17	N.D	541.66 ± 691.04
PCB-52	7320.2	552.57	4613.91 ± 261.1	6324.9	537.4	4104.51 ± 2393.8	4280.68	352.59	2748.14 ± 1519.4
PCB-44	8994.48	N.D	4631.17 ± 4044.3	6791.9	N.D	3034.27 ± 3612.7	5002.61	N.D	1795.75 ± 1906.3
PCB-101	1837.29	N.D	611.51 ± 763.5	1518.6	N.D	477.35 ± 628.97	937.84	N.D	297.23 ± 389.3
PCB-149	7213.2	34.56	1846.75 ± 3061.5	2563.29	24.56	862.68 ± 1096.95	1202.68	N.D	484.78 ± 583.6
PCB-118	1257.46	44.46	428.81 ± 480.9	999.2	35.21	336.20 ± 384.8	789.96	5.09	222.60 ± 321.4
PCB-153	3320.57	70.25	1400.48 ± 1317.5	1756.37	50.36	920.74 ± 779.3	665.14	28.64	389.20 ± 313.01
PCB-138	6397.64	240.38	1754.50 ± 2637.2	5706.64	89.79	1485.93 ± 2390	821.09	18.66	390.37 ± 345
PCB-180	2179.13	147.64	734.33 ± 829.4	1838.31	116.48	595.62 ± 709.6	546.88	44.44	268.27 ± 217.9
PCB-194	996.19	N.D	318.66 ± 421.7	887.92	N.D	255.17 ± 376.7	183.68	N.D	75.16 ± 94.4
ΣPCBs	51810	12210	26690 ± 15150	21750	10250	17520 ± 5010	10790	5630	8170 ± 2400

Results presented as Mean ± SD and confidence intervals and calculated for 10 samples, results expressed in ng/L

in Fig (2) dependant on the hydrophobicity of compounds, sorptive behaviour [12-15] and the influent concentration .suggesting that PAHs were removed by adsorption on sludge particles, while their percent removal in secondary treatment ranged from 36.5 to 89.96 as shown in Fig (2) , the removal of PAHs in secondary treatment depends on biotransformation , biodegrading and adsorption . The total removal of PAHs in the overall treatment ranged from 64 % to 97 % as shown in Fig (2) that is comparable to the range (40 to 98) reported by Pham and Proulx [5] in Montreal wastewater treatment plant.

### 3.4.2 The efficiency removal of OCPs during various treatment stages

The removal percents of OCPs during different treatment processes were presented in fig (4), the primary removal of OCPs compounds exhibited a lower value (6 – 47) that lower than literature removal rates [6-8]. It emphasized that OCPs cannot be removed only to adsorption but other mechanism. Secondary removal of individual OCPs ranged from 20 to 73 % that OCPs can be removed via biodegradation. The variation of removal rates of individual OCPs

was observed because the variation of their concentration in raw samples [7-8]. The removal rate of DDT is the highest one among other OCPs, but the corresponding removal rate of DDT metabolites was low. This suggested that DDT may be biodegraded into DDD or DDE [6]. Also, the total removal of OCPs varied from 31 to 79 % that wasn't agreed with ranges reported by many authors [6-8].

### 3.4.3 The efficiency removal of PCBs during treatment

The average removal percents of PCBs congeners were presented in fig (5), as shown each PCBs removal rate in primary treatment varied from 11 to 53 % that less than reported by many authors through primary treatment [5-8], but removal efficiency of PCBs in secondary treatment was increased because PCBs undergo degradation by biological treatment, it ranged from 33 to 74 %, Thus in good accordance with the value of 77 % assessed previously [7-8] and value of 75 %. [6]. Total removal efficiency of PCBs was in good agreement with literature values [7-8]. In spite of removal efficiency of treatment for PCBs seemed to be good, high concentration from banned PCBs still present in final effluent.

---

#### 4. CONCLUSION

The occurrence of POPs; PAHs, OCPs and PCBs were analyzed and demonstrated at different stage WWTP of 10th of Ramadan that receives mainly industrial wastewater and domestic wastewater. In case of PAHs, Although Fluoranthene was detected in high levels in various treatment steps, five membered-rings PAHs were not detected in all wastewater samples. DDT was detected in all raw samples and in about 55 % of final effluent. Also, HCHs isomers were detected in high concentration in final effluent. Most frequent and abundant PCBs in secondarily treated wastewater were PCB-18 and PCB-52. The efficiency of WWTP for removal of POPs was 85 %, 67% and 64 for PAHs, OCPs and PCBs respectively. Despite of high reduction load of organic micropollutants assessed in present study, WWTPs remain important sources of hazardous and toxic pollutants to aquatic environment thus it is necessary for controlling the effluent of WWTPs. The impact of discharged effluent to aquatic environment will have to be evaluated; the effects of over load flow on the efficiency of WWTP of 10th of Ramadan will need to be assessed.

#### 5. BIBLIOGRAPHY

1. Kodavanti PRS, Ward TR, Derr-Yellin EC, Mundy WR, Casey AC, Bush B, et al. 1998. Congener-specific distribution of PCBs in brain regions, blood, liver, and fate of adult rats following repeated exposure to Aroclor 1254. *Toxicol Appl Pharmacol*;153:199-210.
2. Koopman-Esseboom C, Morse DC, Weisglas-Kuperus N, Lutkeschipholt IJ, Ven der Paauw CG, Tuinstra LG, et al. 1994. Effects of dioxins and polychlorinated biphenyls on thyroid hormone status of pregnant women and their infants. *Pediatric Res*;36:468-73.
3. Paxéus N, 1996, Organic pollutants in the effluent of the large wastewater treatment plant in Sweden. *Water Res.*, 30, 1115 – 1122.
4. Pham, T.T., Proulx, S., 1997. PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence River. *Water Res.*, 31 (8), 1887-1896.
5. Badawy Mohamed .I, 1989. The behavior and removal of organics from Domestic Wastewater. *Bull. N R C, Egypt*.14 (2), 81-95.
6. Katsoyiannis, A., Samara, C., 2004. Persistent organic pollutants (POPs) in the conventional activated sludge treatment process: Occurrence and removal. *Water Res.* 38(11), 2685-2698. 1887-1896.
7. Katsoyiannis, A., Samara, C., (2005) Persistent organic pollutants (POPs) in the wastewater treatment process: fate and mass balance. *Environ. Res.* 97 (3), 245-257.
8. Granier L., Chesterikoff a., Chevreuil M and Létolle R. (1988) Essai de bilan des polychlorobiphenyls (PCB) à la station d' épuration d' l' agglomération parisienne (Achères). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 306, série II. 1175 – 1178. *Health 2000*; 18(2):127 –152.
9. De Alencastro L. F. and Tarradellas J. (1983) "l etude de la concentration en PCB des eanx usées darts les stations d'epuration". *Gaz Eaux Eaux Uskes* (3), 113-122.
10. Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Legenti, L., Chevreuil, M., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environ. Res.* 95/2, 184-197.
11. Bergh, A. K. and People, R. S.: 1977, Distribution of polychlorinated biphenyls in a municipal wastewater treatment plant and environs *Sci. Total Environ.* 8, 197-204
12. Shannon.E., Ludwig.J. and Valdmanis. I, 1977. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in municipal wastewater: an assessment of the problem in the Canadian lower Great Lakes, Project No. 73-38, Environment Canada, Environmental Protection Service, Research Program for the Abatement of Municipal Pollution within the Provisions of the Canada-Ontario Agreement on Great Lakes Water Quality.
13. McIntyre.E., Perry R. and Lester, J.N., 1981. The behaviour of polychlorinated biphenyls and organochlorine insecticides in primary mechanical wastewater treatment, *Environ. Pollut. (Series B)* 2 , pp. 223-233.
14. Bedding, N.D., Taylor, P.N. and. Lester, J.N, 1995. Physicochemical behaviour of polynuclear aromatic hydrocarbons in primary sedimentation. I. Batch studies, *Environ. Technol.* 16, pp. 801-812.

---

# INFORMACIÓN GENERAL

## INFORMACION DE CURSOS, CONGRESOS, SIMPOSIUMS

### ALIMENTACIÓN

#### **PROFOOD 2011 Nantes**

**Del 27 al 28 de septiembre de 2011, en el recinto ferial Expo Nantes Atlantique - La Beaujoire, Nantes, Francia**

PROFOOD 2011 la 18 edición de la convención de negocios de los procesos industriales y servicios para todos los involucrados en la producción de alimentos

Más información: [www.profoodmeetings.com](http://www.profoodmeetings.com)

### BIOTECNOLOGIA

#### **Biotechnica 2011 Hannover**

**Del 11 al 13 de octubre de 2011, en las instalaciones del recinto feria Messe AG**

En Biotechnica 2011 podremos encontrar representados todos los ámbitos de la biotecnología, desde equipamientos, bioinformática hasta las aplicaciones prácticas de la biotecnología en diversos campos como la medicina, nutrición, agricultura, farmacia, etc ... Además en esta feira se darán a conocer las últimas novedades, avances y tendencias del sector en todas sus vertientes.

Más información: [www.biotechnica.de](http://www.biotechnica.de)

### CHEMICAL PROCESSING

#### **ACHEMA 2012**

**From 18 to 22 June 2012, Frankfurt am Main, Germany**

ACHEMA is the world forum of the process industry and the trend-setting technology summit for chemical engineering, environmental protection and biotechnology.

It is already evident that the 30th ACHEMA in 2012 will again be the leading international meeting place for experts and decision-makers from chemical engineering, environmental protection and biotechnology. ACHEMA is already arousing intense interest on the part of exhibitors. The addition of the two-storey Hall 11 to the Frankfurt exhibition grounds has provided a welcome opportunity to showcase the individual exhibition groups better than ever before. Furthermore the western part of the exhibition grounds in particular benefits from the newly created entrance at Hall 11.

Further information: [www.achema.de](http://www.achema.de)

### ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

**El salón Ecocity e Industry 2011 Barcelona ha realizado un cambio de calendario.**

**La feria tendrá lugar del 18 al 20 de mayo en Fira de Barcelona, España.**

Donde se mostrarán todas las novedades del sector en todo lo relacionado con soluciones medioambientales. Encontraremos los siguientes sectores representados: Residuos (gestión y reciclaje); Agua y desechos líquidos; Aire (control de calidad y protección de emisiones); Energía y energías renovables; Limpieza urbana e industrial (tecnología y logística); Prevención de riesgos laborales (seguridad y salud); Ingenierías, consultorías, I+D; Equipamiento y servicios urbanos.

Además estarán representados los siguientes vectores: Agua; Residuos; Energía y Aire.

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

#### **Solar Energy 2012 Berlin**

**International trade fair for renewable energy.**

**From 21 to 25 February 2012, in Messe Berlin, Germany**

The international trade fair Solar Energy 2012 has been a global meeting point, a fertile forum, and a marketplace for establishing new contacts and initiating newbusiness in all areas of renewable energy technology and energy efficiency for over ten years. In 2012, well over 300 exhibitors from the fields of photovoltaics and solar thermal energy, heat pumps, combined heat and power plants and biomass, and exhibitors with innovative energysaving solutions are expected on an exhibition area covering just under 20,000 m<sup>2</sup>. In addition to these building-oriented technologies, the mobility technologies are also becoming more and more important. The fair is taking appropriate account of this fact with halls that are exclusively devoted to electromobility and other innovative drive technologies.

Más información: <http://www.solarenergy-berlin.de/Solarenergy/Englisch/index1.html>

#### **Medi ambient Hydrogaia 2011**

**Del 25 al 27 de mayo de 2011, en el Parc des Expositions de Montpellier, Montpellier, Francia**

Hydrogaia, Feria Internacional del Agua de Montpellier es el salón que reúne y propone tecnologías innovadoras y soluciones sostenibles a todos los profesionales del sector del agua. En exposición empresas y proveedores relacionados con recursos, residuos, desalinización, almacenaje, irrigación, tratamiento de aguas, control de calidad, medición y análisis, saneamiento, distribución y suministro, investigación.

Más información: [www.hydrogaia-expo.com](http://www.hydrogaia-expo.com)

#### **OILS FATS 2011 Munich**

**Del 5 al 7 de octubre de 2011, en el recinto M,O,C, Veranstaltungszentrum, Munich, Germany**

OILS + FATS Munich 2011 es la feria internacional para la producción y transformación de aceites y grasas de los recursos renovables. Es la única feria internacional de comercio B2B para la producción y transformación de acei-

---

tes y grasas a partir de recursos renovables, centrándose en soluciones prácticas. La única exposición comercial internacional para la producción y tratamiento de los aceites y grasas a partir de recursos renovables, centrándose en soluciones prácticas en las áreas de: Materias primas y suministros; Producción y Procesamiento; Logística y Control de Calidad; Investigación....

Más información: [www.oils-and-fats.com](http://www.oils-and-fats.com)

## **INDUSTRIA y METALÚRGICA**

### **El salón Maquitech 2011 ha realizado un cambio de calendario.**

Está previsto que la 9ª edición de Maquitech, tenga lugar durante el mes de junio, en Recinto Ferial de Gran Vía, Fira Barcelona, España

Esta feria de las nuevas aplicaciones para la industria metalúrgica mostrará equipos, tecnología, procesos productivos y servicios vinculados a la metalurgia. Se podrán ver los últimos avances en automatismos, CAD/CAM, deformación metálica y robotización.

Más información: [www.maquitech.com](http://www.maquitech.com)

### **TUBE 2012 Dusseldorf: Feria internacional del tubo 2012**

**Del 26 al 30 de marzo de 2012, Feria de Dusseldorf, Dusseldorf, Alemania**

Tube 2012 la feria internacional del tubo es la feria líder del sector para todos aquellos que fabrican, procesan o utilizan tubos, en este evento los expertos del sector, encontrarán respuestas a los desafíos del futuro, además de poder observar las últimas novedades del sector.

En tube 2012 nos podremos encontrar con los siguientes productos: materias primas, los tubos y accesorios; máquinas para la fabricación de tubos; herramientas para el proceso y herramientas de medición, control y regulación de la tecnología...

Más información: [www.tube.de](http://www.tube.de)

### **WIRE 2012 Dusseldorf: Feria internacional del alambre 2012**

**Del 26 al 30 de marzo de 2012, Feria de Dusseldorf, Dusseldorf, Alemania**

Wire 2012 la feria internacional del alambre, nos podremos encontrar con las nuevas tendencias y tecnologías del sector, así como todas las innovaciones relacionadas con el sector del alambre.

En Wire 2012 podremos ver los siguiente productos representados: Máquinas para la producción de alambre y el procesamiento; Herramientas de ingeniería de procesos; materiales de apoyo para el proceso de materiales ....

Más información: [www.wire.de](http://www.wire.de)

## **INGENIERÍA Y BIOINGENIERÍA**

### **COMPOSITES EUROPE 2011**

**Del 27 al 29 de septiembre de 2011, New Stuttgart Trade Fair, Stuttgart, Alemania.**

COMPOSITES EUROPE 2011 será un año más el evento más importante de Europa de la industria de los Composites (materiales compuestos), su fabricación, transformación y aplicación.

En COMPOSITES EUROPE 2011 podremos encontrarnos con las siguientes áreas de exposición: materias primas (resinas, termoplásticos, aditivos); productos semielaborados, productos intermedios y productos terminados; tecnología de procesamiento de Composites; máquinas, equipos, consumibles....

Más información: [www.composites-europe.com](http://www.composites-europe.com)

### **CUMBRE INDUSTRIAL Y TECNOLÓGICA 2011**

**Feria Internacional de Maquinaria y Tecnología para la Fabricación**

**Del 27 al 30 de septiembre de 2011, en Bilbao Exhibition Center, Barakaldo, Vizcaya, España**

La feria internacional de maquinaria y tecnología para la fabricación de maquinaria de la Cumbre Industrial y Tecnológica ya está en marcha. El diseño de la próxima edición se presenta marcado por iniciativas como la figura del país de honor, el área de innovación, las jornadas sobre diversificación y herramientas online.

Por primera vez en este Certamen contaremos con la figura de "País de Honor".

En esta ocasión, la invitación especial ha recaído en Francia, debido a las fluidas e intensas relaciones comerciales que tienen ya establecidas buena parte de los expositores participantes, con empresas francesas.

Más información: [www.cumbreindustrialytecnologica.com/portal/page/portal/CUMBRE](http://www.cumbreindustrialytecnologica.com/portal/page/portal/CUMBRE)

## **METALURGIA**

### **METEC Düsseldorf 2011**

**8th International Metallurgical Technology Trade Fair with Congresses**

**From 28 June to 2 July 2011, Düsseldorf, Germany**

The best metallurgy experts in the world are meeting to exchange ideas and experience at the 8th METEC.

The METEC 2011 focuses consistently upon reflecting on challenges in order to recognise the requirements of the future. Only with high-performance materials from smelting technology can sustainability be anchored in the long run as a fixed design principle of modern processes in many industrial areas of application.

Más información: [www.metec-tradefair.com](http://www.metec-tradefair.com)

---

## NOVEDADES TÉCNICAS

### **Carburos Metálicos inaugura la primera estación de servicio de hidrógeno permanente en Londres**

Air Products, compañía matriz de Carburos Metálicos, ha diseñado e instalado la estación de servicio que el Transporte de Londres usará para abastecer de combustible a cinco autobuses impulsados por hidrógeno. Estos vehículos operarán entre Covent Garden y Tower Hill, siendo una de las flotas de hidrógeno más grandes de Europa.

La estación de servicio se abastecerá de hidrógeno mediante un nuevo vehículo-cisterna desarrollado por Air Products. La Hidrogenadora de Fase Dual permite suministrar hidrógeno tanto en forma líquida como gas a alta presión. Esto significa una reducción de costes de infraestructura y de mantenimiento, ya que no se requiere disponer de un sistema de compresión de hidrógeno en la propia estación de servicio. Esta es la primera estación de este tipo en Europa, y supone el principio de una red de hidrógeno de bajo coste que está siendo desarrollada por Air Products.

La hidrogenadora de Fase Dual en la península ibérica

Esta cisterna también está en circulación en la península ibérica. Recientemente ha sido utilizada con éxito para repostar hidrógeno gas al primer submarino portugués de pila de combustible en el puerto de Lisboa. Asimismo ha suministrado hidrógeno líquido a un cliente del sector industrial en España.

Estas actividades se suman a las llevadas por Carburos Metálicos en el año 2010 en el campo del hidrógeno combustible. Así, la compañía inauguró una hidrogenadora Serie 100 en Sanlúcar La Mayor (Sevilla) en el marco del Proyecto Hércules, un proyecto innovador de generación de hidrógeno a partir de energía solar y su utilización para el repostado de vehículos de pila de combustible. También en 2010, Carburos Metálicos ha mantenido operativa en Zaragoza la hidrogenadora inaugurada en 2008 con motivo de la exhibición internacional ExpoZaragoza 2008. Esto demuestra que el reto de construcción de la infraestructura de repostado de hidrógeno está siendo abordado también en España, gracias a compañías líderes como Carburos Metálicos y el grupo Air Products.

Para más información visite: [www.carburos.com](http://www.carburos.com) ; [www.airproducts.com](http://www.airproducts.com)

### **DyStar production of sodium amide has started successfully**

DyStar has produced the first batch of sodium amide flakes at the Ludwigshafen site successfully. Sodium amide is an intermediate of indigo synthesis, which has been located at the Ludwigshafen site for more than hundred years. DyStar had acquired sodium amide formulating technologies a year ago from the French Rhodia Group. Thereby DyStar has become able to market this highly reactive intermediate externally.

With the sodium amide flakes, DyStar can now develop further clientele outside the textile industry.

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

### **El calibrador/comunicador DPI620 HART® de GE fue aprobado como intrínsecamente seguro**

Baseefa, la entidad de certificaciones británica, acaba de otorgar al calibrador multifunción/comunicador HART® DPI 620 avanzado de la división Sensing de GE la aprobación para su uso en atmósferas potencialmente explosivas. Esta aprobación de Baseefa incluye tanto la certificación de ATEX (explosivos atmosféricos) y de la IECEx (Comisión electrotécnica internacional para atmósferas explosivas), por lo cual se aprueba el uso del instrumento en todas las áreas de la Zona 0. Esta certificación también cubre el paquete de baterías del instrumento, haciéndole posible un cambio de baterías en caliente en ubicaciones peligrosas. Con esta aprobación se amplía el rango de aplicaciones posibles para este poderoso calibrador/comunicador, sobre todo en los sectores de procesos y de petróleo y gas.

Más información: [www.ge.com/energy](http://www.ge.com/energy)

### **Panreac ha adaptado todas sus etiquetas y fichas de seguridad a la Norma GHS de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos**

Los cambios más significativos en las nuevas etiquetas son: los pictogramas con fondo naranja pasan a ser pictogramas blancos con marco rojo, las frases de riesgo (R) pasan a ser Frases de peligro (H), las Frases de seguridad (S) pasan a ser Frases de precaución (P) y la desaparición de la palabra de advertencia que acompañaba al pictograma: ahora se incluye una palabra de advertencia "Atención" o "Peligro" encabezando las frases de peligro (H) y las frases de precaución (P).

El objetivo de la GHS (Globally Harmonized System), o SGA en castellano (Sistema Globalmente Armonizado), es armonizar los numerosos sistemas de clasificación y etiquetado existentes a nivel mundial. Los criterios armonizados permiten clasificar las sustancias químicas por el peligro que entrañan y etiquetarlas mediante declaraciones y pictogramas de peligro normalizados.

Panreac Química, como líder en el sector de reactivos químicos y química fina, se ha adaptado a dicha normativa, y además pone a su disposición el póster de Seguridad en Laboratorios Químicos con una explicación de los nuevos pictogramas. Es una herramienta imprescindible en todos los laboratorios.

Para más información sobre Panreac o sobre GHS: [www.panreac.com](http://www.panreac.com) ; [www.panreac.es/es/servicios/normativas](http://www.panreac.es/es/servicios/normativas)

---

# NOTICIAS DE EMPRESAS

## **EXPOQUIMIA 2011**

**Del 14 al 18 de noviembre de 2011, en el recinto de Gran Vía, Fira, Barcelona, España**

La dirección de Expoquimia, Salón Internacional de la Química de Fira de Barcelona, ha llegado a un acuerdo de colaboración con el Centro Nacional Chino de Información Química (CNCIC) para que la industria química de China participe en esta próxima edición.

El objetivo principal de este convenio es facilitar el establecimiento de acuerdos comerciales entre China y España. Así, el acuerdo contempla que Expoquimia contará con una importante presencia de expositores y de compradores chinos, lo que permitirá acceder a las empresas químicas del arco mediterráneo al gigante asiático. En este sentido, el CNCIC acaba de abrir sede en Barcelona, ciudad que se convierte así en la puerta de entrada al sur de Europa de las empresas químicas chinas.

El Centro Nacional Chino de Información Química es un organismo del grupo estatal China Chemicals Corporated y se ha especializado en la promoción internacional de la industria química china.

En virtud del acuerdo suscrito entre Expoquimia y el CNCIC, el salón de Fira de Barcelona será la sede de diversos encuentros bilaterales para fomentar el intercambio de experiencias empresariales con el objetivo de reforzar las relaciones comerciales en el ámbito de la industria química.

En China, la industria química ha experimentado un gran crecimiento. En estos momentos, es el cuarto país del mundo en la fabricación de productos químicos y los expertos estiman que ocupará la segunda posición en 2015. La industria química es el tercer sector que más aporta al PIB chino, sólo por detrás del textil y de la maquinaria de bienes de equipo.

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

## **Trinity Technologies Europe s'instal·la a l'Edifici Eureka del Parc de Recerca de la UAB amb el suport d'ACC10**

Aquesta és la primera empresa catalana dedicada a la producció de sèrum boví fetal com un medi de cultiu cel·lular. D'aquí a dos anys Trinity Technologies Europe disposarà de la seva pròpia seu, on durà a terme una inversió de 3,4 milions d'euros i contractarà unes 27 persones a Catalunya, la majoria d'alta qualificació científica i tècnica.

El projecte, que en ple desenvolupament generarà vendes globals d'hemoderivats animals per valor de 42 milions d'euros anuals, ha comptat amb l'assessorament continuat d'Invest in Catalonia d'ACC10 i de Biocat.

Més informació: [www.acc10.cat](http://www.acc10.cat) ; [www.trinity.cat/](http://www.trinity.cat/)

## **Fluidra, "caso de éxito" en el Centro Virtual de Internacionalización del ICEX**

La internacionalización es uno de los pilares estratégicos de Fluidra - referente nacional e internacional para el uso

sostenible del agua -. El respeto por el agua y su uso racional es la base de la filosofía del grupo. Las compañías que conforman Fluidra, algunas de ellas con una larga trayectoria de 40 años, han crecido con esta visión especializándose en cuatro unidades de negocio: el tratamiento de aguas, la conducción de fluidos, el riego y la piscina/wellness.

Dada su relevancia, la multinacional española y su experiencia en la expansión fuera de nuestras fronteras es uno de los ejemplos de éxito que recoge el Centro Virtual de Internacionalización del ICEX.

El Centro Virtual de Internacionalización del ICEX pretende mostrar empresas de éxito y su proceso de internacionalización y animar a otras empresas, pequeñas, medianas y grandes a dar este paso. El método elegido para ello es la elaboración de casos que sirvan de herramienta educativa en la formación de personas para la gestión de la internacionalización.

Para más información: [www.fluidra.com](http://www.fluidra.com)

## **Evonik Industries has a new adhesives and sealants industry website**

Evonik Industries has launched a new website for the adhesives and sealants industry that now brings together all the information about the company's wide range of products and services online.

Customers can now quickly find the products and contact persons they're looking for by taking one of three paths: Products, Adhesive Systems, and Markets. Those who are already familiar with Evonik's brands for the adhesive and sealant industries can get in touch with the person best able to help them by referring to the Contact field.

In addition to information on the applications that are possible for the products and adhesive systems, visitors to the website can also get the latest such as product developments and trade fair dates.

The new website is accessible on: [www.evonik.com/adhesives-sealants](http://www.evonik.com/adhesives-sealants)

---

# AFINIDAD

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

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

## *INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA*

### SERVICIO DE DOCUMENTACION

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

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



---

# AFINIDAD IQS

## REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA

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

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

---

### Precio Suscripción Anual (6 números año)

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

\*NOI Número Operador Intercomunitario

# AFINIDAD IQS

REVISTA DE QUIMICA  
TEORICA Y APLICADA

Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona

## BOLETIN DE SUSCRIPCION

D. \_\_\_\_\_

Empresa / Organismo \_\_\_\_\_

Calle \_\_\_\_\_

Cod. Postal \_\_\_\_\_ Ciudad \_\_\_\_\_

Tel. \_\_\_\_\_ Fax \_\_\_\_\_ NIF / DNI \_\_\_\_\_

E-mail: \_\_\_\_\_

Desea suscribirse a la Revista AFINIDAD.

Fecha \_\_\_\_\_

Firma,

**NOTA: Las suscripciones se realizan por años naturales.**

**Imprimir y enviar por  
Fax +34.932.804.276**

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

---

## ÍNDICE DE ANUNCIANTES

MBANCO SANTANDER ..... C.P.

CARBUROS METÁLICOS ..... I.P.

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



### MONGAY, S.A.

desde 1917 fabricando calidad

ETOZINC	LUXORAL
PLASTIC METAL 100	ETOPATE
WASH PRIMER	NUVOVERN

Son marcas de prestigio internacional fabricadas en España, bajo licencias y procedimientos de Dr. WALTER MADER, A.G., de Suiza, por:

**MONGAY, S.A.**

**Fábrica de Barnices y Pinturas**

Miguel Romeu, 110-112

L'HOSPITALET - BARCELONA Tels. 93 337 06 43 y 93 337 29 23

# AFINIDAD

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

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



# Medical Devices: Oportunidades de un mercado innovador

**Martes 12 de abril de 2011**

El sector de los Medical Devices, caracterizado por un alto nivel de innovación y con un time-to-market inferior al de la industria farmacéutica, proporciona nuevas oportunidades de negocio, especialmente en entornos en los que la concentración estratégica de recursos académicos, hospitalarios y tecnológicos generan un marco óptimo para la excelencia empresarial.

Esta jornada mostrará como innovaciones realizadas en nuestro entorno llegan con éxito a un mercado global.

## PROGRAMA

### Bloque 1 Situación general del sector

Ponentes:

*Sr. Ignacio Odriozola*, socio fundador de LIM Global Consulting

*Sra. Gloria Rodríguez*, responsable de relaciones con las Comunidades Autónomas de Fenin

*Sra. Montserrat Vendrell*, Directora General de Biocat

### Bloque 2 Medical Devices: el germen de la innovación

Ponentes:

*Sr. Michael Thiele*, socio fundador de Lim Global Consulting

*Dr. Salvador Borrós*, profesor catedrático del IQS

*Dr. Joan Bigorra*, Director de Innovación Hospital Clínic Barcelona

*Sr. Víctor García*, cofundador de Sabir Medical

### Bloque 3 Visión de compañías consolidadas en el sector

Ponentes:

*Sr. Josep Lluís Sanfeliu*, socio de Ysios Capital Partners

*Sr. Pau Planas*, Director General de Biokit

*Dr. Joaquín Azpilicueta*, vicepresidente de Gambro Iberia

Más información: <http://www.aiqs.eu/catala/ficha2.asp?ori=not&id=60>

### Secretaría de la jornada:

Asociación de Químicos e Ingenieros del IQS

Via Augusta, 390

08017 Barcelona

tel. 93 267 20 12

fax 93 280 42 76

e-mail: [aiqs@aiqs.eu](mailto:aiqs@aiqs.eu)

### Lugar de celebración:

Sala Multimedia - Institut Químic de Sarrià

Via Augusta, 390

08017 Barcelona

Organizado por:

**GPF**  
GRUP PROFESSIONAL FARMACÈUTIC

**AIQS**  
ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS  
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÀ

Colaboran:

**IQS**  
PERSONA CIENCIA EMPRESA  
Innovación. Normas. Salud.

**LIMglobal**

Con la colaboración de:



Santander