

Afinidad

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA

SECCIONES

Legislación	163
Artículos Generales	166
Información General	226
Novedades Técnicas	231
Noticias de Empresas	231

Nº 563



ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ

ÍNDICE DE ANUNCIANTES

MONGAY, S.A. I.P.



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

Fundada el 9 de mayo de 1917

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

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

Son un ejemplo de marcas registradas de prestigio internacional

ISO 9001-ISO 14001
BUREAU VERITAS
Certification



AFINIDAD

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

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

INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

SERVICIO DE DOCUMENTACION

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

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

AFINIDAD

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

EDITA

Asociación de Químicos e Ingenieros
del Instituto Químico de Sarrià
N.I.F. G-08392128
© Asociación de Químicos e Ingenieros
del Instituto Químico de Sarrià, 2013

DIRECTOR

J. Árboles Muntadas

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. Grimalt Obrador
J.M. Ribó Arboledas
L. Victori Companys S.I.

REDACCIÓN, ADMINISTRACIÓN

Y PUBLICIDAD

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

D.L.B. 460 - 1958

PERIODICIDAD

4 números año

DISEÑO E IMPRESIÓN

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

SP - ISSN 0001 - 9704

SUMARIO

Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Marzo a Junio de 2013, por D.B. Sánchez de Rojas	163-165	Adsorción de 4-nitrofenol desde solución en agua y en tolueno sobre carbonizados de huesos de pollo, bovino y porcino, por Ana María García, Liliانا Giraldo y Juan Carlos Moreno	189-194
Un nuevo diseño de sonda de cuatro puntos para medir la conductividad en capas delgadas poliméricas, por J.L. Yagüe, A. Guimerà, R. Villa, N. Agulló y S. Borrós	166-169	Estudio y preparación de CoFe_2O_4 por la técnica de electrospinning, por Martha S. Cortés, Sagrario M. Montemayor, Juan Genaro Osuna-Alarcón y Antonio F. Fuentes	195-200
Estudio de la producción de aflatoxinas B_1 , G_1 , B_2 y G_2 en semillas de anacardo por parte de <i>Aspergillus parasiticus</i> CECT 2681 mediante cromatografía líquida de ultra-alta resolución, por Claudia Verónica Alfaro, Francesc Broto-Puig, Montserrat Agut y Lluís Comellas	170-174	Control de la composición química y espesor de los recubrimientos depositados sobre nanotubos de carbono empleando plasma de ácido acrílico, por P. González Morones, C. A. Ávila Orta, D. Navarro Rodríguez y M. G. Neira Velázquez	201-205
Uso de carbón activo para la eliminación de microcontaminantes farmacéuticos y cosméticos en reactores biológicos de tratamiento de aguas, por Denisse Serrano, Sonia Suárez, Juan M. Lema y Francisco Omil	175-182	Descloración química para el tratamiento de PCBs presente en aceite de transformador (Sovtol-10): parámetro de estudio, por Margie Zorrilla Velazco, Petra G. Velazco Pedroso, Gretel Villanueva Ramos y Herman Van Langenhove	206-211
Determinación de la toxicidad de lixiviados provenientes de residuos sólidos urbanos mediante indicadores biológicos, por Emily Rivera-Laguna, Luz Barba-Ho y Patricia Torres-Lozada	183-188	Degradación fotocatalítica de Reactivo Negro 8 en el sistema $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: optimización y modelización utilizando una metodología de superficie de respuesta (RSM), por Mitra Mehrabani Zeinabad, Sayed Javid Royaei y Morteza Sohrabi	212-219

Síntesis y actividad antibacteriana de 2-fenil-5-aril-4, 5, 6, 7, 8, 9 - hexahidro-1,2,4-triazolo [1,5-a] quinazolinas, por Areesha Nazeer, Najma Parveen, Samina Aslam, Misbahul Ain Khan y Munawar Ali Munawar

220-225

Información General
Novedades Técnicas
Novedades de Empresa

226-231

231

231-233

SUMMARY

Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from March to June 2013, by D.B. Sánchez de Rojas

163-165

A new four-point probe design to measure conductivity in polymeric thin films, by J.L. Yagüe, A. Guimerà, R. Villa, N. Agulló and S. Borrós

166-169

Study of the production of aflatoxins B1, G1, B2 and G2 on cashew nuts by Aspergillus parasiticus CECT 2681 by means of ultra-performance liquid chromatography, by Claudia Verónica Alfaro, Francesc Broto-Puig, Montserrat Agut and Lluís Comellas

170-174

Use of activated carbon for the removal of pharmaceutical and personal care micropollutants in biological reactors, by Denisse Serrano, Sonia Suárez, Juan M. Lema and Francisco Omil

175-182

Toxicity determination of leachate from municipal solid waste using biological indicators, by Emily Rivera-Laguna, Luz Barba-Ho and Patricia Torres-Lozada

183-188

4-nitrophenol adsorption from solution in water and toluene on carbonized of chicken, bovine and porcine bones, by Ana María García, Liliana Giraldo and Juan Carlos Moreno

189-194

Study and preparation of CoFe₂O₄ by electrospinning technique, by Martha S. Cortés, Sagrario M.

Montemayor, Juan Genaro Osuna-Alarcón and Antonio F. Fuentes

195-200

Control of the chemical composition and thickness of deposited coatings over carbon nanotubes using acrylic acid plasma, by P. González Morones, C. A. Ávila Orta, D. Navarro Rodríguez and M. G. Neira Velázquez

201-205

Chemical dechlorination for the treatment of PCBs present in transformer oil (Sovtol-10): parameter study, by Margie Zorrilla Velazco, Petra G. Velazco Pedroso, Gretel Villanueva Ramos and Herman Van Langenhove

206-211

Photocatalytic degradation of Reactive Black 8 in UV/TiO₂/H₂O₂ system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM), by Mitra Mehrabani Zeinabad, Sayed Javid Royaei and Morteza Sohrabi

212-219

Synthesis and antibacterial activity of 2-phenyl-5-aryl-4, 5, 6, 7, 8, 9- hexahydro- 1,2,4-triazolo[1,5-A] quinazolines, by Areesha Nazeer, Najma Parveen, Samina Aslam, Misbahul Ain Khan and Munawar Ali Munawar

220-225

General Information

226-231

New Techniques

231

News Enterprises

231-233

SUMARI

Legislació Espanyola i Comunitària, publicada al B.O.E. i D.O.U.E. de Març a Juny 2013, per D.B. Sánchez de Rojas

163-165

Un nou disseny de sonda de quatre punts per mesurar la conductivitat en capes primes polimèriques, per J.L. Yagüe, A. Guimerà, R. Villa, N. Agulló i S. Borrós

166-169

Estudi de la producció de les aflatoxines B1, G1, B2 i G2 en anacards per Aspergillus parasiticus CECT 2681 mitjançant cromatografia líquida d'ultra-alta resolució, per Claudia Verónica Alfaro, Francesc Broto-Puig, Montserrat Agut i Lluís Comellas

170-174

Ús de carbó actiu per a l'eliminació de microcontaminants farmacèutics i cosmètics en reactors biològics de tractament d'aigües, per Denisse Serrano, Sonia Suárez, Juan M. Lema i Francisco Omil

175-182

Determinació de la toxicitat de lixiviats provinents de residus sòlids urbans mitjançant indicadors biològics, per Emily Rivera-Laguna, Luz Barba-Ho i Patricia Torres-Lozada

183-188

Adsorció de 4-nitrofenol des de solucions en aigua i en toluè sobre carbonitzats d'ossos de pollastre, boví i porcí, per Ana María García, Liliana Giraldo i Juan Carlos Moreno

189-194

Estudi i preparació de CoFe₂O₄ per la tècnica d'electrospinning, per Martha S. Cortés, Sagrario M. Montemayor, Juan Genaro Osuna-Alarcón i Antonio F. Fuentes

195-200

Control de la composició química i del gruix dels recobriments dipositats sobre nanotubs de carboni emprant plasma d'àcid acrílic, per P. González

Morones, C. A. Ávila Orta, D. Navarro Rodríguez i M. G. Neira Velázquez	201-205
Descloració química per al tractament de PCBs presents en olis de transformador (Sovtol-10): paràmetre d'estudi per Margie Zorrilla Velazco, Petra G. Velazco Pedroso, Gretel Villanueva Ramos i Herman Van Langenhove	206-211
Degradació fotocatalítica de Reactiu Negre 8 en el sistema UV/TiO₂/H₂O₂: optimització i modelització utilitzant una metodologia de superfície de resposta (RSM) , per Mitra Mehrabani Zeinabad, Sayed Javid Royaei i Morteza Sohrabi	212-219
Síntesi i activitat antibacteriana de 2-fenil-5-aril-4, 5, 6, 7, 8, 9 - hexahidro-1,2,4-triazolo [1,5-a] quinazolinas , per Areesha Nazeer, Najma Parveen, Samina Aslam, Misbahul Ain Khan i Munawar Ali Munawar	220-225
Informació general	226-231
Novetats tècniques	231
Notícies d'empresa	231-233

Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Marzo a Junio de 2013

D.B. Sánchez de Rojas
Ingeniero Forestal

Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from March to June 2013

Legislació Espanyola i Comunitària, publicada al B.O.E. i D.O.U.E. de Març a Juny 2013

ADITIVOS

DOUE L-129 de 14/05/13 p. 28-33
Reglamento (UE) n° 438/2013 de la Comisión, de 13 de mayo de 2013, por el que se modifica y corrige el anexo II del Reglamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que respecta a la utilización de determinados aditivos alimentarios.

DOUE L-143 de 30/05/13 p. 20-21
Reglamento (UE) n° 497/2013 de la Comisión, de 29 de mayo de 2013, que modifica y corrige el Reglamento (UE) n° 231/2012, por el que se establecen especificaciones para los aditivos alimentarios que figuran en los anexos II y III del Reglamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo.

DOUE L-150 de 04/06/13 p. 13-16
REGLAMENTO (UE) N° 509/2013 DE LA COMISIÓN de 3 de junio de 2013 por el que se modifica el anexo II del Reglamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo relativo a la utilización de diversos aditivos en determinadas bebidas alcohólicas.

AENOR

BOE n° 145 de 18/06/13 p. 46070
Resolución de 31 de mayo de 2013, de la Dirección General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa, por la que se autoriza a la Asociación Española de Normalización y Certificación para asumir funciones de normalización en el ámbito de los aspectos Halal de la cadena alimentaria.

ALIMENTACIÓN ANIMAL

DOUE L-94 de 04/04/13 p. 1-3
Reglamento de Ejecución (UE) n° 308/2013 de la Comisión, de 3 de abril de 2013, relativo a la autorización de un preparado de *Lactobacillus plantarum* (NCIMB 30083) y un preparado de *Lactobacillus plantarum* (NCIMB 30084) como aditivos en los piensos para todas las especies animales.

REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) N° 427/2013 DE LA COMISIÓN de 8 de mayo de 2013 relativo a la autorización del uso de la seleniometionina producida por *Saccharomyces cerevisiae* NCYC R646 como aditivo en piensos para todas las especies animales, y por el que se modifican los Reglamentos (CE) n° 1750/2006, (CE) n° 634/2007 y (CE) n° 900/2009 de la Comisión, relativos a la cantidad máxima de levadura selenizada permitida como aditivo.

DOUE L-130 de 14/05/13 p. 21-23
Reglamento de Ejecución (UE) n° 445/2013 de la Comisión, de 14 de mayo de 2013, relativo a la autorización del análogo hidroxilado de la selenometionina como aditivo en piensos para todas las especies animales.

DOUE L-136 de 23/05/13 p. 1-8
Reglamento de Ejecución (UE) n° 469/2013 de la Comisión, de 22 de mayo de 2013, relativo a la autorización de DL-metionina, sal sódica de DL-metionina, análogo hidroxilado de metionina, sal cálcica del análogo hidroxilado de metionina, éster isopropílico del análogo hidroxilado de metionina, DL-metionina protegida con el copolímero vinilpiridina/estireno y DL-metionina protegida con etilcelulosa como aditivos para piensos.

DOUE L-172 de 25/06/13 p. 14-22
REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) N° 601/2013 DE LA COMISIÓN de 24 de junio de 2013 relativo a la autorización de acetato de cobalto (II) tetrahidratado, carbonato de cobalto (II), hidróxido de carbonato de cobalto (II) (2:3) monohidratado, sulfato de cobalto (II) heptahidratado e hidróxido de carbonato de cobalto (II) (2:3) monohidratado granulado recubierto como aditivos para piensos.

DOUE L-145 de 31/05/13 p. 37
Corrección de errores del Reglamento de Ejecución (UE) n° 469/2013 de la Comisión, de 22 de mayo de 2013, relativo a la autorización de DL-metionina, sal sódica de DL-metionina, análogo hidroxilado de metionina, sal cálcica del análogo hidroxilado de metionina, éster isopropílico del análogo hidroxilado de metionina, DL-metionina protegida con el copolímero vinilpiridina/estireno y DL-metionina protegida con etilcelulosa como aditivos para piensos.

DOUE L-157 de 08/06/13 p. 1-48
Reglamento de Ejecución (UE) n° 503/2013 de la Comisión, de 3 de abril de 2013, relativo a las solicitudes de autorización de alimentos y piensos modificados genéticamente de conformidad con el Reglamento (CE) n° 1829/2003 del Parlamento Europeo y del Consejo y por el que se modifican el Reglamento (CE) n° 641/2004 y el Reglamento (CE) n° 1981/2006.

DOUE L-163 de 17/06/13 p.13-14
REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) N° 544/2013 DE LA COMISIÓN de 14 de junio de 2013 relativo a la autorización de un preparado de *Bifidobacterium animalis* ssp. *animalis* DSM 16284, *Lactobacillus salivarius* ssp. *salivarius* DSM 16351 y *Enterococcus faecium* DSM 21913 como aditivo en la alimentación de pollos de engorde (titular de la autorización: Biomin GmbH)

ALIMENTACIÓN HUMANA

DOUE L-150 de 04/06/13 p. 17-20
Reglamento (UE) n° 510/2013 de la Comisión, de 3 de junio de 2013, por el que se modifican los anexos I, II y III del Reglamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo relativo a la utilización de óxidos e hidróxidos de hierro (E 172), hidroxipropil-metil-celulosa (E 464) y polisorbatos (E 432-436) para marcar determinadas frutas.

DOUE L-160 de 12/06/13 p. 4-8
Reglamento (UE) n° 536/2013 de la Comisión, de 11 de junio de 2013, que modifica el Reglamento (UE) n° 432/2012, por el que se establece una lista de declaraciones autorizadas de propiedades saludables de los alimentos distintas de las relativas a la reducción del riesgo de enfermedad y al desarrollo y la salud de los niños.

DOUE L-160 de 12/06/13 p. 15
Corrección de errores de la corrección de errores del Reglamento (CE) n° 1924/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 2006, relativo a las declaraciones nutricionales y de propiedades saludables en los alimentos.

DOUE L-163 de 17/06/13 p. 15-16
Reglamento (UE) n° 545/2013 de la Comisión, de 14 de junio de 2013, que modifica el anexo I del Reglamento (CE) n° 1334/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que respecta a la sustancia aromatizante 3-acetil-2,5-dimetiltiofeno.

BIOCIDAS

DOUE L-109 de 19/04/13 p. 4-10
Reglamento de Ejecución (UE) n° 354/2013 de la Comisión, de 18 de abril de 2013, relativo a cambios de biocidas autorizados de conformidad con el Reglamento (UE) n° 528/2012 del Parlamento Europeo y del Consejo.

BOE n° 97 de 23/04/13 p. 31112-4
Orden PRE/662/2013, de 22 de abril, por la que se incluye la sustancia activa carbonato de didecildimetilamonio en el anexo I del Real Decreto 1054/2002, de 11 de octubre,

por el que se regula el proceso de evaluación para el registro, autorización y comercialización de biocidas.

BOE n° 99 de 25/04/13 p. 31434-7
Orden PRE/675/2013, de 22 de abril, por la que se incluyen las sustancias activas metilnonilcetona, extracto de margosa y ácido clorhídrico en el anexo I del Real Decreto 1054/2002, de 11 de octubre, por el que se regula el proceso de evaluación para el registro, autorización y comercialización de biocidas.

DOUE L-117 de 27/04/13 p. 18-19
Decisión de la Comisión, de 25 de abril de 2013, sobre la no inclusión del formaldehído en los anexos I, IA o IB de la Directiva 98/8/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, relativa a la comercialización de biocidas, para el tipo de producto 20 [notificada con el número C(2013) 2284].

DOUE L-125 de 07/05/13 p. 4-6
Reglamento de Ejecución (UE) n° 414/2013 de la Comisión, de 6 de mayo de 2013, por el que se especifica un procedimiento para la autorización de unos mismos biocidas con arreglo al Reglamento (UE) n° 528/2012 del Parlamento Europeo y del Consejo.

DOUE L-135 de 22/05/13 p. 10-13
Directiva 2013/27/UE de la Comisión, de 17 de mayo de 2013, por la que se modifica la Directiva 98/8/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de forma que incluya el clorfenapir como sustancia activa en su anexo I. (Biocidas)

DOUE L-167 de 19/06/13 p. 17-25
Reglamento de Ejecución (UE) n° 564/2013 de la Comisión, de 18 de junio de 2013, relativo a las tasas que deben abonarse a la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas con arreglo al Reglamento (UE) n° 528/2012 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo a la comercialización y el uso de los biocidas.

DOUE L-173 de 26/06/13 p. 34-37
Reglamento (UE) n° 613/2013 de la Comisión, de 25 de junio de 2013, por el que se modifica el Reglamento (CE) n° 1451/2007 en lo que respecta a las sustancias activas adicionales de biocidas que se examinen en el marco del programa de revisión.

CÓDIGO ADUANERO COMUNITARIO

DOUE L-165 de 18/06/13 p. 62
REGLAMENTO (UE) N° 528/2013 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 12 de junio de 2013 por el que se modifica la fecha de aplicación del Reglamento (CE) n° 450/2008 por el que se establece el código aduanero comunitario (código aduanero modernizado).

CONVENIO COLECTIVO

BOE n° 85 de 09/04/13 p. 26416-26533
Resolución de 26 de marzo de 2013, de la Dirección General de Empleo, por la que se registra y publica el XVII Convenio colectivo general de la industria química.

ETIQUETADO Y ENVASADO DE SUSTANCIAS Y MEZCLAS

DOUE L-91 de 03/04/13 p. 16

Corrección de errores de la Directiva 2013/10/UE de la Comisión, de 19 de marzo de 2013, por la que se modifica la Directiva 75/324/CEE, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre los generadores aerosoles, al fin de adaptar sus disposiciones en materia de etiquetado al Reglamento (CE) n° 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas.

DOUE L-149 de 03/06/13 p.1-59

Reglamento (UE) n° 487/2013 de la Comisión, de 8 de mayo de 2013, que modifica, a efectos de su adaptación al progreso científico y técnico, el Reglamento (CE) n° 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas.

LÍMITES MÁXIMOS DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN ALIMENTOS Y PIENSOS DE ORIGEN VEGETAL Y ANIMAL

DOUE L-96 de 05/04/13 p. 1-30

REGLAMENTO (UE) N° 293/2013 DE LA COMISIÓN de 20 de marzo de 2013 que modifica los anexos II y III del Reglamento (CE) n° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de benzoato de emamectina, espinosad, espirote-tramato, etofenprox, etoxazol, flutriafol, fosmet, glifosato y piraclostrobina, en determinados productos.

DOUE L-151 de 04/06/13 p. 1-32

Reglamento (UE) n° 500/2013 de la Comisión, de 30 de mayo de 2013, por el que se modifican los anexos II, III y IV del Reglamento (CE) n° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo relativo a los límites máximos de residuos de acetamiprid, Adoxophyes orana granulovirus, cepa BV-0001, azoxistrobina, clotianidina, fenpirazamina, heptamaloxylglucan, metrafenona, Paecilomyces lilacinus, cepa 251, propiconazol, quizalofop-P, espiromesifeno, tebuconazol, tiametoxam y del virus del mosaico amarillo del calabacín, cepa débil, en determinados productos.

REACH

DOUE L-108 de 18/04/13 p. 1-5

Reglamento (UE) n° 348/2013 de la Comisión, de 17 de abril de 2013, por el que se modifica el anexo XIV del 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 mezclas químicas (REACH).

PRODUCTOS COSMÉTICOS

DOUE L-114 de 25/04/13 p. 1-59

Reglamento (UE) n° 344/2013 de la Comisión, de 4 de abril de 2013, por el que se modifican los anexos II, III, V y VI del Reglamento (CE) n° 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos.

BOE n° 110 de 08/05/13 p. 34700-6

Orden SSI/771/2013, de 6 de mayo, por la que se modifican los anexos II y III del Real Decreto 1599/1997, de 17 de octubre, sobre productos cosméticos.

DOUE L-127 de 09/05/13 p. 20-22

DOUE L-129 de 25/05/13 p.8-10

Reglamento (UE) n° 483/2013 de la Comisión, de 24 de mayo de 2013, por el que se modifica el anexo III del Reglamento (CE) n° 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre los productos cosméticos.

DOUE L-142 de 29/05/13 p. 10

Corrección de errores del Reglamento (UE) n° 344/2013 de la Comisión, de 4 de abril de 2013, por el que se modifican los anexos II, III, V y VI del Reglamento (CE) n° 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos.

TRANSPORTE DE MERCANCÍAS PELIGROSAS

BOE n° 227 de 28/05/13 p. 40119-40121

Corrección de errores de las Enmiendas propuestas por Portugal a los Anejos A y B, enmendados, del Acuerdo Europeo sobre transporte internacional de mercancías peligrosas por carretera (ADR), hecho en Ginebra el 30 de septiembre de 1957, aprobadas por el Grupo de Trabajo para el Transporte de Mercancías Peligrosas de la Comisión Económica para Europa durante las sesiones 88ª, 89ª, 91ª y 92ª.

DOUE L-130 de 14/05/13 p. 26-59

Decisión de Ejecución de la Comisión, de 6 de mayo de 2013, 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(2013) 2505].

A new four-point probe design to measure conductivity in polymeric thin films

J.L. Yagüe^{1&}, A. Guimerà², R. Villa², N. Agulló¹, S. Borrós^{1*}

¹Grup d'Enginyeria de Materials (GEMAT), Institut Químic de Sarrià-Universitat

Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, Spain

²Centro Nacional de Microelectrónica (IMB-CSIC), Campus UAB, E-08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

[&] Current Address: Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology (MIT)

Un nou disseny de sonda de quatre punts per mesurar la conductivitat en capes primes polimèriques.

Un nuevo diseño de sonda de cuatro puntos para medir la conductividad en capas delgadas poliméricas

Recibido: 28 de diciembre de 2012; revisado: 10 de junio de 2013; aceptado: 20 de junio de 2013

RESUMEN

En el desarrollo de nuevas aplicaciones de polímeros conductores, la medida de forma precisa de la conductividad es todavía un reto, especialmente para muestras muy delgadas como los obtenidos por CVD. Este estudio muestra el diseño de una sonda de cuatro puntas innovadora, para la caracterización de la conductividad de capas delgadas de polipirrole sintetizadas por polimerización por plasma. El sistema asegura la distancia mínima posible entre los electrodos, junto con una gran relación longitud vs espaciado entre los electrodos para mejorar la respuesta eléctrica. La sonda de cuatro puntas ha sido fabricada en una placa de circuito impreso, que ofrece algunas ventajas común mejor calidad en la deposición del polymer, el bajo costo o la repetibilidad en las medidas.

Palabras clave: Capas delgadas, polipirrol, conductividad, polimerización asistida por plasma.

SUMMARY

In the development of new conducting polymers applications, the conductivity measurement is still a challenge, specially for extremely thin samples as the ones obtained by CVD. This study shows the design of a novel four-point probe for conductivity characterization of polypyrrole thin films synthesized by plasma enhanced polymerization.. The system possesses the minimal distance possible among electrodes, together with a high ratio of electrode length to spacing to enhance the electrical response. The four-point probe has been fabricated in a printed circuit

board, which offers some advantages such as non-damaging samples, low cost or repeatability in the analysis measurements.

Key words: Thin films, polypyrrole, conductivity, plasma polymerization

RESUM

En el desenvolupament de noves aplicacions de polímers conductors, la mesura de forma acurada de la conductivitat és encara un repte, especialment per a mostres molt primes com els obtinguts per CVD. Aquest estudi mostra el disseny d'una sonda de quatre puntes innovadora, per a la caracterització de la conductivitat de capes primes de polipirrole sintetitzades per polimerització per plasma. El sistema assegura la distància mínima possible entre els elèctrodes, juntament amb una gran relació longitud vs espaiament entre els elèctrodes per millorar la resposta elèctrica. La sonda de quatre puntes ha estat fabricada en una placa de circuit imprès, que ofereix alguns avantatges comuna millor qualitat en la deposició del polymer, el baix cost o la repetibilitat en les mesures.

Mots clau: Capes Primes, Polipirrole, Conductivitat, Polimerització assistida per plasma

The four-point probe technique is the most commonly used to measure resistivity in semiconductors. The set-up consists of four-point collinear probes, where a constant current is applied in the two outer probes and the voltage drop is measured in the inner probes. Then, the surface or sheet conductivity is given by equation 1, where CF is the correction factor based on the ratio of the probe to wafer diameter and on the ratio of wafer thickness to probe separation.

$$\sigma = \left(\frac{V}{I}\right) * CF \quad (1)$$

Electrical measurements in the micro/nanoscale have gained an increasing attention in the development of different kind of devices. As the Moore's law predicts there has been a continuously reduction in the size of these electrical components. Because of that, nanotechnology has to overcome the difficulties related to working at such a small scale. Different attempts have been performed to measure conductivity in several types of materials. Conducting Atomic Force Microscopy (C-AFM) has been used in the study of ITO films [1] or in DNA conductivity [2]. Nevertheless, one of the problems associated to this kind of technique is the parasitic capacitance associated in these measurements. This unwanted effect can be avoided by using the four-point probe technique. Due to the fact that the current between the inner probes is practically zero, the contact resistance can be neglected. This method is particularly useful for measuring very small samples because the dimensions of the samples and the spacing of the contacts are insignificant. Furthermore, when the sample thickness is much thinner than the probe spacing, the correction factor becomes a constant, $\pi/Ln2$. Consequently, this technique can be used for flat, arbitrarily shaped samples [3]. According to this, several research groups have designed different four-point probe arrays. Keller et al have reported the fabrication of a microscopic four-point probe with a spacing of about 15 μm among the probes by a micromachining process [4]. Ju et al have managed to reduce the separation among electrodes to 1 μm by modifying an AFM probe using a focused ion beam system (FIB) [5]. Similar electrode spacing can be constructed using microfabrication of these probes by photolithography [6]. However, for all these systems there are some drawbacks that need to be improved. One of the key factors in the resistance measurements is the contact between the sample and the probe. For instance, achieving a proper ohmic contact in the junction is highly important in the development of diodes [7]. On the other hand, an excessive force in the contact pressure can lead to an irreversible damage in the probe or, even, in the sample, especially for polymers. In our study, an insight in the electrical characterization of polymeric thin films is presented. In order to solve the problems discussed previously, we have performed the conductivity measurements on printed circuit boards on which the probes have been incorporated. Moreover, different kinds of geometry and configuration have been tested. As a result, a new printed circuit board, which combines the advantages of the different probes, has been designed. Consequently, to develop a four-point probe incorporated in a printed circuit board enables to work without any risk of damaging the sample during the analysis. In addition, a printed circuit board fabrication is a very cheap and easy method to manufacture these arrays.

These reasons make these arrays excellent candidates for resistivity measurements studies in thin films.

To carry out the measurements a polypyrrole (PPy) thin film has been deposited over the electrodes. Our research group has a broad experience in the synthesis and deposition of polymers by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [8-10]. This technique enables an absolute control in the deposition rate by adjusting the base and the operating chamber pressure. In addition, by working without any solvent, any undesirable reaction is prevented. Nevertheless, PECVD yields the reduced form of polypyrrole and requires an oxidation process to obtain the conducting form after its synthesis, which is not needed in the chemical or electrochemical method [11]. An exposure to the iodine vapour in an iodine-saturated chamber stimulates the oxidation process, which distributes positive charge on the backbone of the polymer and generates electroconductivity of the polymer[12].

The PPy thin films were deposited in a homemade reactor previously described [13]. The vacuum chamber was evacuated to a base pressure of 0.04 mbar, and the working pressure was set at 0.07 mbar. The polymerization time was fixed at 40 minutes for all the samples. The experiments were carried out at a power of 20 W, with a frequency of 15 Hz and a duty cycle of 90%. Finally, samples were left in an iodine chamber for 30 minutes to carry out the doping process. Different kinds of electrodes (Figure 1) were polymerized by PECVD. Afterwards, the resistance measurements were performed using a SOLARTRON 1260 impedance analyzer. The probe geometry can be classified into four-point probe, two-point probe and interdigital probe. Moreover, there are different models concerning the area and the separation among probes. The purpose is to study the correlation between these parameters and the resistance to determine which are the most critical factors for designing the new probe.

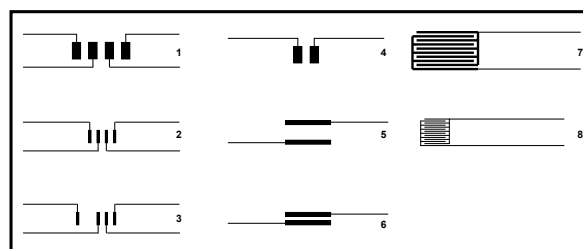


Figure 1. Schematic representation of the different probes used for the resistivity measurements. The four-point probes correspond to numbers 1, 2 and 3, and are named 4Pa, 4Pb and 4Pc respectively. The two-point probes correspond to numbers 4, 5 and 6, and are named 2Pa, 2Pb and 2Pc respectively. The interdigital probes correspond to number 7 and 8, and are named IPa and IPb respectively.

The eight probes, divided into three groups, employed in the experiments are described as follows. There were three different kinds of four-point probes, 4Pa, 4Pb and 4Pc. The 4Pa electrodes had a active area of 2.00 x 1.00 mm and an electrode spacing of 0.90 mm. In 4Pb, the electrodes area measured 1.30 x 0.25 mm and the spacing 1.00 mm. The 4Pc had the same electrode area as that of the 4Pb, but the spacing among probes was

changed. The three closer electrodes were separated by 0.44 mm and the external one by 2.00 mm. Moreover, there were three different types of two-point probes, 2Pa, 2Pb and 2Pc. The 2Pa had an electrode geometry that measured 1.30 mm in length and 0.25 mm in width, and the distance between the probes was 0.90 mm. The 2Pb consisted of two 5.00 x 0.125 mm electrodes separated by 1.40 mm. In the 2Pc, the electrode area was the same as that of 2Pb and the separation between probes was reduced to 0.20 mm. At last, two different interdigital probes were tested: IPa and IPb. IPa was composed by 10 electrodes each with an area of 10.00 x 0.23 mm and separated by 0.315 mm. While IPb had 14 electrodes with an area of 5.00 x 0.135 mm and separated by 0.19 mm. The probe resistance measurement of all the systems was performed before the plasma polymerization in order to acquire a reference value for further experiments. The resistance was practically the same for all eight probes, at around $10^8 \Omega$. After the polypyrrole deposition on the probes, the resistance remained $10^8 \Omega$ for 4Pa, 4Pb, 4Pc, 2Pa and 2Pb. A possible explanation for this might be that the probe layout is incorrect. Thus, despite having a conducting polymer, no electrical signal flows through the probes. In contrast, a change in resistance values has been observed in 2Pc, IPa and IPb, which were $10^7 \Omega$, $9 \cdot 10^5 \Omega$ and $10^5 \Omega$ respectively. The main difference respect the other samples is the distance among probes. The lowest resistance corresponds to the probe with the shortest spacing among electrodes, the IPb. These results could be explained taking in account that charge transport in conducting polymer is ruled by the probability of hopping transport, which is the phenomenon of charge carriers passing from one molecule to another [14]. Due to the fact that PPy has been deposited in the nanometer range, the probability of hopping is lower since there are fewer possible pathways among molecules. Therefore, it seems logical that a larger spacing among probes makes the charge transport more difficult. In addition, the IPa probe shows a lower resistance that the 2Pc probe despite having a larger distance among electrodes. It should be noted that probes with a different configuration have been used. The interdigital possesses a bigger electrode surface area, which could enhance the electron transfer between the electrodes, comparing with 2Pc probe. Therefore, one of our interests would be to optimize the probe area. It is possible to hypothesise that the electrode area probe should be enlarged to improve the electron transfer process. Based on this, we postulate that a probe with an enlarged area and minimal probe spacing will improve the electron transfer process.

Table 1. Resistance measurements of the different probes

	4Pa	4Pb	4Pc	2Pa	2Pb	2Pc	IPa	IPb
R [Ω]	10^8	10^8	10^8	10^8	10^8	10^7	$9 \cdot 10^5$	10^5

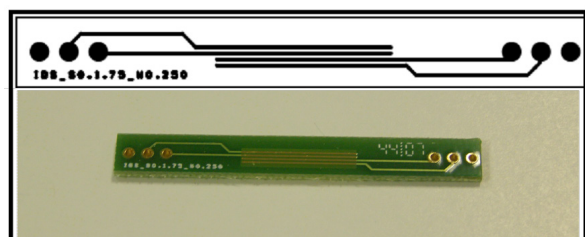


Figure 2. Scheme and picture of the four-point probe design.

Comparing all the results discussed above, we concluded that the interdigital probe presents the most interesting characteristics related to spacing electrodes and electrode configuration. The goal of this work is to combine these optimal features with the four-point probe geometry to make profit from the advantages discussed previously. As a result, we have designed a new four-point probe in a printed circuit board which is shown in Figure 2. The length of the probe is 15 mm and the width 0.25 mm, the distance among probes has been fixed at 0.285 mm (the minimal distance that can be achieved in the circuit print board design for this configuration). A final experiment was carried out using the new probe. A 190 nm thick PPy film was deposited on it. Then, to study the voltage behaviour of the sample, a current range was applied. It was observed a correlation between voltage and current from 20 nA to 2 μ A (a region of this trend can be observed in Figure 3), resulting in a 0.1 S/cm electrical conductivity. To study the deposition of PPy some AFM topography images were taken (XE-100, Park System). Figure 4 compares the probe topography before and after the plasma polymerization. A clear difference is observed after the modification between the two images. Furthermore, the modified image presents the typical features of PPy thin films, as it was investigated previously [13]. The mountain-shaped structures can be attributed to the nucleation-growth step in the PPy polymerization. Hence, it can be suggested that the probes, which are made of copper, do not interfere with the PPy deposition process.

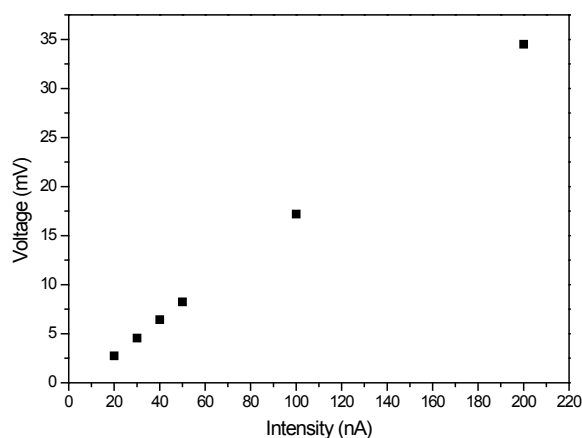


Figure 3. Voltage Vs Current graph of a PPy thin film measured with the new four-point probe.

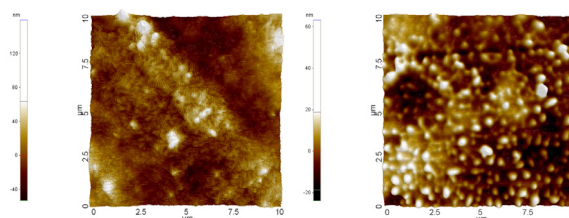


Figure 4. AFM images of the bare probe surface (left side) and the probe after PECVD polymerization (right side).

This study has shown the importance of the shape and the distribution of electrodes in a probe array, leading to the design of a novel four-point probe. The system possesses the minimal distance possible among electrodes, together

with a high ratio of electrode length to spacing to enhance the electrical response. The four-point probe has been fabricated in a printed circuit board, which offers some advantages such as non-damaging samples, low cost or repeatability in the analysis measurements.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors sincerely acknowledge the Generalitat de Catalunya (Research Consolidated Group grant: SGR001461-2009) for giving financial support to this research.

REFERENCES

1. Y. H. Liao, N. F. Scherer, K. Rhodes, Nanoscale electrical conductivity and surface spectroscopic studies of indium-tin oxide, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 3282
2. T. Heim, D. Deresmes, D. Vuillaume, Conductivity of DNA probed by conducting-atomic force microscopy: Effects of contact electrode, DNA structure, and surface interactions, *J.Appl.Phys.* 96 (2004) 2927
3. J. F. Keithley "Low Level Measurements" Edited by Keithley, Cleveland, Ohio, USA (1998)
4. S. Keller, S. Mouaziz, G. Boero, J. Brugger, Microscopic four-point probe based on SU-8 cantilevers, *Rev.Sci.Instrum.* 76 (2005)
5. Y. Ju, B. F. Ju, M. Saka, Microscopic four-point atomic force microscopic probe technique for local electrical conductivity measurement, *Rev.Sci.Instrum.* 76 (2005)
6. C. L. Petersen, T. M. Hansen, P. Boggild, A. Boisen, O. Hansen, T. Hassenkam, F. Grey, Scanning microscopic four point probes, *Sensors and Actuators A-Physical* 96 (2002) 11
7. R. K. Huang, C. A. Wang, C. T. Harris, M. K. Connors, D. A. Shiau, Ohmic contacts to n-type GaSb and n-type GaInAsSb, *J.Electron.Mater.* 33 (2004) 1406
8. L. Martin, J. Esteve, S. Borros, Growth vs. nucleation of conducting polymers thin films, *Thin Solid Films* 451-52 (2004) 74
9. E. Garreta, N. Tricas, L. Quintana, C. E. Semino, S. Borros, Plasma polymerization on Hydroxyapatite powders to increase water disperseability for biomedical applications, *Plasma Processes and Polymers* 3 (2006) 553
10. L. Francesch, E. Garreta, M. Balcells, E. R. Edelman, S. Borros, Fabrication of Bioactive Surfaces by Plasma Polymerization Techniques using a Novel Acrylated-derived Monomer, *Plasma Processes and Polymers* 2 (2005) 605
11. J. G. Wang, K. G. Neoh, E. T. Kang, Comparative study of chemically synthesized and plasma polymerized pyrrole and thiophene thin films, *Thin Solid Films* 446 (2004) 205
12. E. T. Kang, K. L. Tan, K. G. Neoh, H. S. O. Chan, B. T. G. Tan, XPS studies of iodine complexes of pyrrole-n-methylpyrrole copolymer, *Polymer Bulletin* 21 (1989) 53
13. J. L. Yagüe, N. Agulló, S. Borrós, Plasma Polymerization of Polypyrrole-Like Films on Nanostructured Surfaces, *Plasma Processes and Polymers* 5 (2008) 433
14. J. Hirsch, Hopping transport in disordered aromatic solids: a re-interpretation of mobility measurements on PKV and TNF, *Journal of Physics C-Solid State Physics* 12 (1979) 321

*Estudio de la producción de aflatoxinas B₁, G₁, B₂ y G₂ en semillas de anacardo por parte de *Aspergillus parasiticus* CECT 2681 mediante cromatografía líquida de ultra-alta resolución*

Claudia Verónica Alfaro^{1,2,3}, Francesc Broto-Puig¹, Montserrat Agut^{2*}, Lluís Comellas¹

¹Dpto. de Química analítica, IQS School of Engineering, Universitat Ramon Llull. ²Dpto. de Bioingeniería, IQS School of Engineering, Universitat Ramon Llull. ³Dpto. de Ingeniería de Procesos y Ciencias Ambientales, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Centroamericana José Simeón Cañas.

*Study of the production of aflatoxins B₁, G₁, B₂ and G₂ on cashew nuts by *Aspergillus parasiticus* CECT 2681 by means of ultra-performance liquid chromatography*

*Estudi de la producció de les aflatoxines B₁, G₁, B₂ i G₂ en anacards per *Aspergillus parasiticus* CECT 2681 mitjançant cromatografia líquida d'ultra-alta resolució*

Recibido: 20 de febrero de 2013; revisado: 30 de abril de 2013; aceptado: 2 de mayo de 2013

RESUMEN

En este trabajo se pone a punto un método de cromatografía líquida de ultra-alta resolución para el análisis de aflatoxinas en semillas de anacardo. El tiempo de análisis cromatográfico para la detección de las 4 micotoxinas es de sólo 3,2 minutos. Para la extracción de las aflatoxinas se utiliza una mezcla de metanol/agua 70:30. Para la separación de los analitos se utiliza una columna cromatográfica Acquity UPLC™ BEH C18 (2.1 x 50 mm, 1.7 µm) y la detección se realiza con detector UV (350 nm).

El método se aplicó a dos muestras de semilla de anacardo de distinto origen (India y El Salvador), previamente inoculadas con *Aspergillus parasiticus* CECT 2681, cepa capaz de producir aflatoxinas en arroz.

Los resultados del estudio mostraron que las semillas de anacardo permiten la producción de estas toxinas por parte de una cepa productora si las condiciones ambientales son adecuadas.

Palabras clave: Aflatoxinas. Anacardos. *Aspergillus*. Cromatografía líquida de ultra-alta resolución.

SUMMARY

In this work we develop a method for the analysis of aflatoxins in cashew nuts by means of ultra-performance liquid chromatography. The method allows the detection of the four toxins in only 3.2 minutes. Aflatoxins are extracted with a mixture of methanol and water 70:30. A chromatographic column Acquity UPLC™ BEH C18 (2.1 x 50 mm, 1.7 microns) is used for the separation and a UV detector (350 nm) is employed to measure them.

The method was applied to two cashew nuts samples obtained from two different countries (India and El Salvador),

previously inoculated with *Aspergillus parasiticus* CECT 2681, a strain able to produce aflatoxins when it grows on rice.

Results showed that aflatoxins can be produced in cashew nuts by a toxigenic strain if environmental conditions are suitable.

Keywords: Aflatoxin. Cashew nuts. *Aspergillus*. Ultra-performance liquid chromatography.

RESUM

En aquest treball es posa al punt un mètode de cromatografia líquida d'ultra-alta resolució per a l'anàlisi d'aflatoxines en anacards. El temps d'anàlisi cromatogràfica per a la detecció de les 4 micotoxines és de només 3,2 minuts. Per a l'extracció de les aflatoxines s'utilitza una barreja de metanol/aigua 70:30. Per a la separació dels analits s'utilitza una columna cromatogràfica Acquity UPLC™ BEH C18 (2.1 x 50 mm, 1.7 µm) i la detecció es realitza amb un detector UV (350 nm).

El mètode es va aplicar a dues mostres d'anacards de diferent origen (Índia i El Salvador), prèviament inoculades amb *Aspergillus parasiticus* CECT 2681, soca capaç de produir aflatoxines en créixer sobre arròs.

Els resultats de l'estudi van demostrar que l'anacard és un substrat que permet la producció d'aquestes toxines per part d'una soca productora si les condicions ambientals són adequades.

Paraules clau: Aflatoxines. Anacards. *Aspergillus*. Cromatografia líquida d'ultra-alta resolució.

INTRODUCCIÓN

La seguridad alimentaria es un objetivo clave para cualquier país, ya que es imprescindible que las personas tengamos garantizado el acceso a alimentos seguros, libres de peligros físicos, biológicos o químicos. Entre estos últimos se encuentran las micotoxinas^(1,2).

Las micotoxinas son metabolitos secundarios producidos por algunas cepas de hongos capaces de provocar procesos de intoxicación. Existen muchos tipos de micotoxinas que pueden clasificarse en función de su agente productor o de su naturaleza química. De entre todas ellas, destacan las aflatoxinas.

Las aflatoxinas son derivados de difuranocumarinas producidas principalmente por cepas del género *Aspergillus*. Se han identificado 20 diferentes aflatoxinas, pero solamente 4 de ellas ocurren en forma natural y son contaminantes importantes de una amplia gama de alimentos: B₁, B₂, G₁ y G₂⁽³⁾. Su estructura química se muestra en la figura 1.

Las aflatoxinas provocan toxicidad aguda y crónica en animales y personas. De entre ellas, la aflatoxina B₁ es la sustancia carcinogénica de origen natural más potente que se conoce y está clasificada por la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer en el Grupo 1, es decir, como carcinógena para el hombre⁽⁴⁾.

Existen numerosos estudios sobre el grado de contaminación por aflatoxinas en distintos frutos secos como cacahuetes, pistachos o almendras⁽⁵⁻⁷⁾. En el año 2008, el *Codex Alimentarius* estableció que para frutos secos listos para comer, el nivel máximo de aflatoxinas totales sería de 10 µg/kg. Esta propuesta fue aceptada por la Unión Europea en el 2009⁽⁸⁾.

A pesar de ser un fruto seco, la semilla de anacardo ha sido un alimento del que tenemos poco conocimiento sobre la presencia de estas toxinas como contaminantes. Estas semillas son la parte comestible del anacardo, *Anacardium occidentale* L., un cultivo perenne de importancia agroindustrial, del que su semilla se obtiene al quitarle la cáscara de la nuez después de tostarla. El anacardo se conoce también, en algunos países, como marañón.

Con estos antecedentes, el objetivo principal de este estudio fue determinar si la semilla de anacardo es un sustrato adecuado para la producción de aflatoxinas por parte de hongos micotoxigénicos. Para ello, se inocularon dos muestras de marañón con una cepa descrita como productora de aflatoxinas en arroz, *Aspergillus parasiticus* CECT 2681.

La determinación de estas toxinas no es fácil porque normalmente se encuentran en muy bajas concentraciones.

Entre las técnicas propuestas destaca la cromatografía utilizando diferentes sistemas de detección^(6,9-12), a las que en los últimos años se les ha ido sumando métodos inmunológicos tales como el ensayo por inmunoabsorción ligado a enzimas (ELISA)^(10,13) y la inmunocromatografía (IC)^(5,14).

En este caso, recogiendo la experiencia previa de otro trabajo realizado en nuestro grupo⁽¹⁵⁾, escogimos utilizar la cromatografía líquida de ultra-alta resolución (UHPLC).

MATERIAL Y MÉTODOS

Muestras

Para evaluar si la semilla de anacardo es un buen sustrato para la producción de aflatoxinas, se adquirieron dos tipos de muestras, que se vendían a granel, de diferentes procedencias:

1. Semillas de anacardo enteras, originarias de la India y adquiridas en Barcelona, España.
2. Semillas de anacardo partidas, originarias de El Salvador y adquiridas en Zacatecoluca, El Salvador.

Patrones y disolventes

Se dispuso de patrones puros de aflatoxinas G₂, G₁, B₂ y B₁ (AFG2, AFG1, AFB2 y AFB1) Sigma (St. Louis, MO, USA). Se prepararon soluciones madre de 100 mg/L de cada una de las aflatoxinas, excepto de AFB2 de 120 mg/L, disueltas en metanol. Cada una de estas soluciones se mantuvo a 4°C y cubiertas con papel de aluminio, para evitar la degradación gradual de las toxinas por influencia de la luz UV. Las soluciones de trabajo se prepararon el día de análisis en dilución de 0.4 mg/L.

Se utilizó Metanol purísimo-CODEX, calidad HPLC (Panreac Química S.A., España) y agua purificada en un sistema Milli-Q System (Waters, USA).

Moho productor de aflatoxinas y medios de cultivo

Para los estudios de producción de aflatoxinas en semillas de anacardo, se utilizó como cepa productora *Aspergillus parasiticus* CECT 2681, cepa contrastada como productora de aflatoxinas en arroz y en la planta medicinal cáscara sagrada (*Ramnus purshiana*)⁽¹⁶⁾. La cepa fue suministrada liofilizada por la Colección Española de Cultivos Tipo.

El medio de cultivo utilizado para el crecimiento del hongo fue Agar Patata Glucosa (PDA) suministrado por Merck (Alemania).

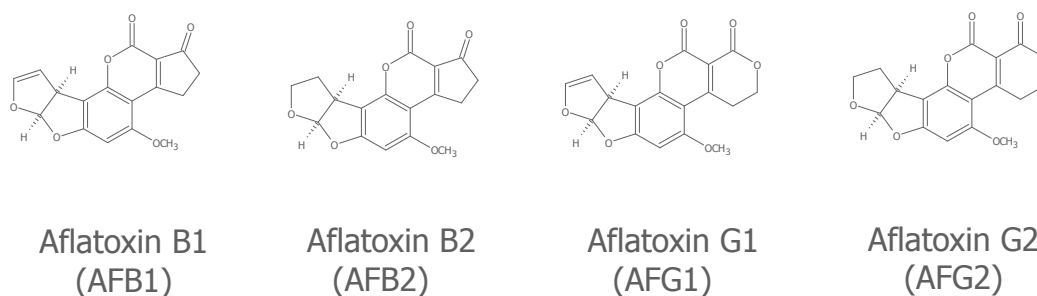


Figura 1. Estructura química de las aflatoxinas B₁, B₂, G₁ y G₂

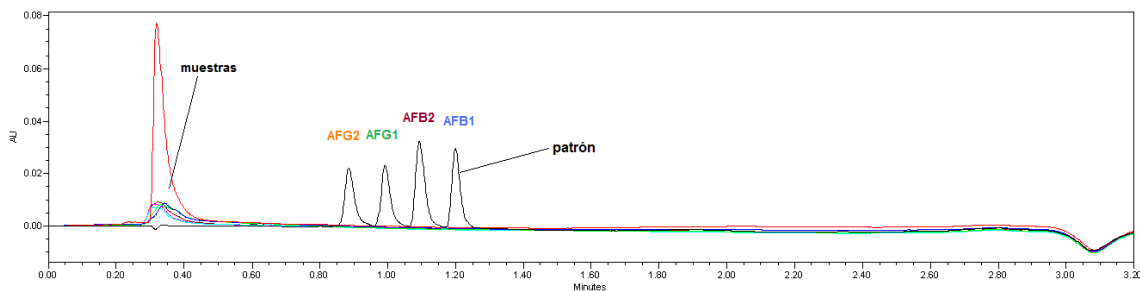


Figura 2. Cromatograma UHPLC-UV/VIS de comparación de las muestras no inoculadas con el patrón de 0.4 mg/L $\lambda=350$ nm. (AFG1= aflatoxina G₁, AFG2= aflatoxina G₂, AFB1= aflatoxina B₁, AFB2= aflatoxina B₂).

Preparación e inoculación de las muestras de semillas de anacardo

Las muestras de semilla de marañón fueron divididas en dos grupos: uno para ser inoculado con el moho y el otro se dejó sin tratamiento alguno (sin inoculo). Para ello, se pesan 5 gramos de semilla de anacardo en matraces Erlenmeyer de 125 mL, se adiciona 5 ml de agua desionizada y se autoclavan a 121°C durante 30 min.

Una vez esterilizados, al grupo de muestras a inocular se les adiciona dos discos de 6 mm de cultivo de 7 ó 14 días de edad de la cepa de *A. parasiticus* incubada en oscuridad a 27±1 °C sobre agar PDA.

Extracción de Aflatoxinas

Para la extracción de las aflatoxinas de las semillas de anacardo, se utiliza una mezcla de metanol/agua 70:30. Sobre el total de la muestra tratada se realizan dos extracciones sucesivas con 45 mL de la mezcla de solventes de extracción, se agitan durante 30 minutos y se filtran con papel de filtro Whatman número 3 por gravedad. Los filtrados se recogen en un matraz aforado de 100 mL y se enrasa con la mezcla de solventes de extracción.

Preparación de la muestra para inyección al UHPLC

Se toman 10 mL del extracto y se agregan 8 mL de agua, esto se hace para alcanzar un contenido de 40% de metanol. La dilución resultante se filtra a través de un filtro de nylon de 0.22 μ m de tamaño de poro.

Análisis cromatográfico

La separación cromatográfica de las toxinas se realiza mediante un cromatógrafo ACQUITY UPLC (Waters) acoplado a un detector UV (350 nm). La columna cromatográfica utilizada es una Acquity UPLC™ BEH C18 (2.1 x 50 mm,

1.7 μ m) a 30°C y flujo de 0.4 mL/min. La fase móvil consiste en (A) agua y (B) metanol. El gradiente de elución es lineal, incrementándose del 40% B al 85% B en 2,3 minutos, manteniéndose isocrático 0,2 min y volviendo a la situación inicial en 0,1 min. El equilibrio de la columna, antes de una nueva inyección, es de 0,6 min. El tiempo total de análisis, incluyendo el acondicionamiento inicial de la columna es de 3,2 min. El volumen de inyección es de 10 μ L.

Con estas condiciones de extracción y de preparación de muestra el método permite detectar 0.4 mg/Kg de cualquiera de las 4 aflatoxinas en muestra de anacardo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de aflatoxinas se efectuó mediante UHPLC. Esta técnica permite disminuir el tiempo de análisis y obtener una mejor resolución cromatográfica que la HPLC porque utiliza columnas rellenas con partículas de tamaño de alrededor de 1,7 μ m^(15,17,18).

En este trabajo, ajustadas las condiciones cromatográficas, se consiguió una buena resolución para la detección de las 4 micotoxinas, B₁, G₁, B₂ y G₂ en sólo 3,2 minutos, tiempo que coincide con el reportado en el trabajo publicado previamente por Ventura *et al.*⁽¹⁵⁾.

Un punto a destacar de este trabajo es que el sistema de extracción de las toxinas a partir de las semillas de anacardo es muy simple y rápido. El método que se presenta, tanto la parte correspondiente a la extracción de las toxinas como su separación mediante UHPLC, demuestra que su identificación puede realizarse con un tiempo de análisis muy corto y con un bajo consumo de solventes

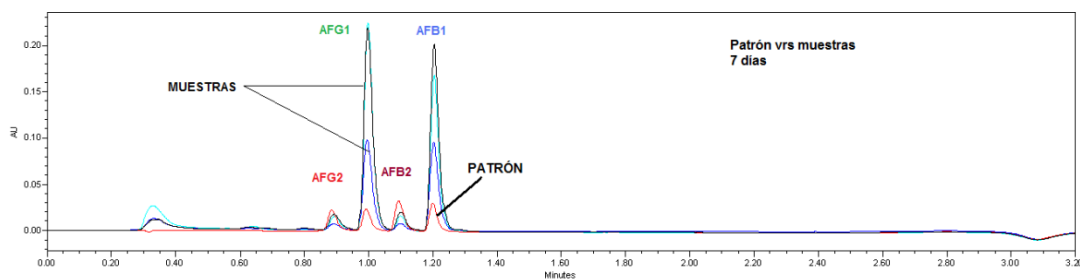


Figura 3. Cromatograma UHPLC-UV/VIS integrado patrón vrs muestras inoculadas a los 7 días, con el patrón de 0.4 mg/L, $\lambda=350$ nm

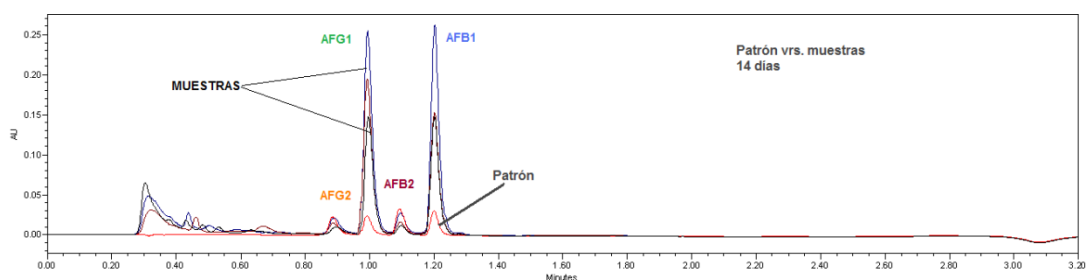


Figura 4. Cromatograma UHPLC-UV/VIS integrado patrón vs muestras inoculadas a los 14 días, con el patrón de 0.4mg/L, $\lambda=350$ nm

de fase móvil, lo que es favorable desde el punto de vista económico y medioambiental.

Las muestras no inoculadas, presentaron niveles de aflatoxinas no detectables por debajo del límite de detección del método (0.4 mg/kg), como se muestra en la figura 2, en la que se presenta una superposición de un cromatograma de patrón de aflatoxinas con el de una muestra no inoculada.

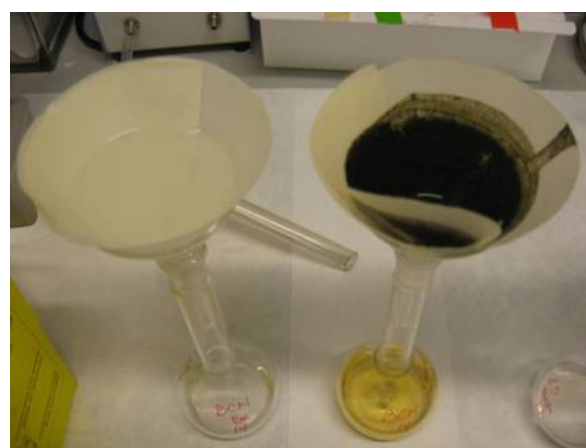
A. parasiticus CECT 2681 al ser inoculado en las muestras de semillas de anacardo e incubado a 27°C presenta un crecimiento abundante tanto a los 7 como a los 14 días de cultivo. En la Fotografía 1 pueden observarse filtrados provenientes del proceso de extracción de las aflatoxinas a partir de muestras inoculadas y sin inocular.

En las dos muestras inoculadas con *A. parasiticus*, se encontró que las cuatro aflatoxinas en estudio se produjeron tras los primeros 7 días de incubación y su concentración aumentó a los 14 días. Para ilustrarlo, en las figuras 3 y 4, a título de ejemplo, se muestran los cromatogramas de la muestra de El Salvador, a los 7 y 14 días de incubación respectivamente, mostrando integrado el patrón.

En la tabla 1 se presentan las concentraciones de aflatoxinas estimadas producidas sobre semillas de marañón inoculadas con *A. parasiticus*, por el método UHPLC-UV. Al no haberse detectado micotoxinas en las muestras no inoculadas, demuestra que éstas fueron producidos por la cepa de colección y no corresponden a contaminación natural.

Tabla 1. Contenido de aflatoxinas en semillas de marañón inoculadas después de 7 y 14 días, por UHPLC-UV/VIS. (AFG1= aflatoxina G₁, AFG2= aflatoxina G₂, AFB1= aflatoxina B₁, AFB2= aflatoxina B₂).

Muestras	Concentración de aflatoxinas en mg/kg			
	AFG2	AFG1	AFB2	AFB1
India Inoculada 7 días	10,3	122,6	6,7	97,7
India Inoculada 14 días	16,3	171,6	11,0	143,1
El Salvador Inoculada 7 días	20,2	266,3	13,88	164,8
El Salvador Inoculada 14 días	29,9	296,7	24,7	254,2



Fotografía 1. Filtrados provenientes del proceso de extracción de las aflatoxinas provenientes de muestras de anacardo sin inocular (izquierda) e inoculadas (derecha) con *A. parasiticus*.

CONCLUSIONES

A partir de este estudio, podemos concluir que:

1. Las semillas de anacardo son un substrato adecuado para el desarrollo de aflatoxinas por parte de *Aspergillus parasiticus* CECT 2681
2. El UHPLC-UV es una técnica adecuada y rápida para el análisis cromatográfico de las aflatoxinas AFB1, AFB2, AFG1 y AFG2, a partir de un proceso simple de extracción de estos analitos en semillas de anacardo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Wild CP, Gong YY. *Carcinogenesis* 2010; **31**: 71.
2. Agut M, Comellas L. *Chemistry today* 2009; **27**: 46.
3. Juan C, Zinedineb A, Montóia JC, Idrissib L, Mañesa J. *Food Control* 2007; **19**: 849.
4. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 56, Some naturally occurring substances: Food items and constituents, heterocyclic aromatic amines and mycotoxins, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1993, p. 489.
5. Zhang D, Li P, Zhang Q, Zhang, W. *Biosensors & Bioelectronics* 2011; **26**: 2877.
6. Vosough M, Salemi A. *Food Chemistry* 2011; **127**: 827.
7. Rodrigues P, Venancio A, Lima N. *Food Research Int.* 2012; **48**: 76.

-
8. EFSA <http://www.efsa.europa.eu/en/contamtopics/topic/aflatoxins.htm>. Recuperada en 25 de abril de 2013.
 9. Gottfried S, Herebian, D. *Current Analytical Chem.* 2013; **9**: 99.
 10. Rodrigues I, Naehrer K. *Phytopathologia Mediterranea* 2012; **51**: 175.
 11. Soleimany F, Jinap S, Faridah A, Khatib A. *Food Control* 2012; **25**: 647.
 12. Rubert J, Soler C, Manes J. *Food Control* 2012; **25**: 374.
 13. Liu BH, Hsu YT, Lu CC, Yu FY. *Food Control* 2013; **30**: 184.
 14. Sun X, Zhao X, Jian T, Gu X, Zhou J, Chu FS. *Food Control* 2006; **17**: 256.
 15. Ventura M, Guillén D, Anaya I, Broto-Puig F, Lliberia JL, Agut, M, Comellas L. *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 2006; **20**: 3199.
 16. Ventura M, Gómez A, Anaya I, Díaz J, Broto F, Agut, M, Comellas L. *J. Chromatogr. A* 2004; **1048**: 25.
 17. Wu N, Lippert JA, Lee ML; *J. Chromatogr. A* 2001; **911**:1.
 18. Jerkovic AD, Mellors JS, Jorgenson JW. *LCGC North Am.* 2003; **21**: 600.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo ha sido financiado dentro del proyecto IQS CRL-finin-100602.

Uno de los autores agradece a la Cátedra UNESCO de la Universidad Ramon Llull, a la Universidad Centroamericana José Simeón Cañas y al IQS, el soporte económico recibido.

Uso de carbón activo para la eliminación de microcontaminantes farmacéuticos y cosméticos en reactores biológicos de tratamiento de aguas

Denisse Serrano^{*1,2}, Sonia Suárez², Juan M. Lema² y Francisco Omil²

¹Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON), Cd. Obregón, México. ²Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Santiago de Compostela, Escuela de Ingeniería, Santiago de Compostela, España.

Use of activated carbon for the removal of pharmaceutical and personal care micropollutants in biological reactors

Ús de carbó actiu per a l'eliminació de microcontaminants farmacèutics i cosmètics en reactors biològics de tractament d'aigües

Recibido: 08/08/2012; revisado: 1 de marzo de 2013; aceptado: 16 de abril de 2013

RESUMEN

El uso combinado de adsorbentes como el carbón activo en los sistemas convencionales de depuración es una alternativa interesante para mejorar la eliminación de los microcontaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales urbanas, especialmente aquellos de carácter más recalcitrante. Así, este trabajo está centrado en el uso de carbón activo en procesos convencionales de lodos activos y en otros más innovadores como los reactores biológicos de membrana con operación secuencial. Los resultados indican que esta estrategia incrementa sustancialmente la eliminación de algunos microcontaminantes, especialmente de aquellos que se adsorben con facilidad y que se caracterizan por tener una biodegradabilidad baja. De acuerdo a la eliminación de los compuestos farmacéuticos considerados en estos sistemas combinados, se distinguen tres grupos de sustancias en función de su comportamiento: i) compuestos que se eliminan únicamente en presencia de carbón activo (carbamazepina, trimetoprim, roxitromicina, eritromicina y fluoxetina) obteniéndose eliminaciones muy altas (97-99%); ii) compuestos que se eliminan por encima del 90% pero que no mejoran en presencia de carbón activo, caso del ibuprofeno y naproxeno, para los cuales la biodegradación es el principal mecanismo de eliminación y no la adsorción; iii) compuestos lipofílicos de baja afinidad por el adsorbente y de biodegradabilidad intermedia como las fragancias (galaxolide, tonalide y celestolide), para las que su eliminación no aumenta significativamente en presencia de carbón activo.

Palabras claves: Adsorción, carbón activo, compuestos recalcitrantes, membrana, reactor biológico secuencial con microcontaminantes orgánicos.

SUMMARY

The use of adsorbents such as activated carbon directly in conventional treatment processes appears to be an attractive alternative to enhance the removal of organic micropollutants present in urban wastewaters, especially those with most recalcitrant behavior. This work is focused on the use of activated carbon directly in the aeration tanks of conventional activated sludge reactors, as well as other more innovative configurations such as sequential membrane batch reactors, in order to enhance the removal of these emerging pollutants. The results indicate that this strategy allows the enhancement in the removal of the most recalcitrant micropollutants (low biodegradability), due to their interaction with the activated carbon. According to the results obtained in combined systems for a selected group of pharmaceutical and personal care compounds studied, three types of behavior were observed: i) compounds which are only removed due to the presence of activated carbon (carbamazepine, trimetoprim, roxitromicin, eritromicin and fluoxetine), with very high removal efficiencies being obtained (97-99%); ii) substances like ibuprofen and naproxen, with high removal efficiencies (>90%), but with no effect caused by the presence of activated carbon due to their high biodegradability and low sorption potential; iii) lipophilic compounds with low affinity to the adsorbent and intermediate biodegradability such as musk fragrances (tonalide, celestolide and galaxolide), for which the presence of activated carbon causes no significant enhancement on their removal.

*Autor para la correspondencia:
denisse.serrano@itson.edu.mx

Keywords: Adsorption, Activated Carbon, Recalcitrant Compound, Membrane, Sequencing Batch Bioreactor with Organic Micropollutants.

RESUM

L'ús combinat d'adsorbents com el carbó actiu en els sistemes convencionals de depuració és una alternativa interessant per millorar l'eliminació dels microcontaminants orgànics presents en les aigües residuals urbanes, especialment aquells de caràcter més recalcitrant. Així, aquest treball està centrat en l'ús de carbó actiu en processos convencionals de fangs actius i en altres més innovadors com els reactors biològics de membrana amb operació seqüencial. Els resultats indiquen que aquesta estratègia incrementa substancialment l'eliminació d'alguns microcontaminants, especialment d'aquells que s'adsorbeixen amb facilitat i que es caracteritzen per tenir una biodegradabilitat baixa. D'acord a l'eliminació dels compostos farmacèutics considerats en aquests sistemes combinats, es distingeixen tres grups de substàncies en funció del seu comportament: i) compostos que s'eliminen únicament en presència de carbó actiu (carbamazepina, trimetoprim, roxitromicina, eritromicina i fluoxetina) obtenint-se eliminacions molt altes (97-99%), ii) compostos que s'eliminen per sobre del 90% però que no milloren en presència de carbó actiu, com és el cas de l'ibuprofèn i naproxén, per als quals la biodegradació és el principal mecanisme d'eliminació i no l'adsorció; iii) compostos lipofílics amb baixa afinitat per l'adsorbent i de biodegradabilitat intermèdia com les fragàncies (galaxolide, tonalide i celestolide), per a les quals la seva eliminació no augmenta significativament en presència de carbó actiu.

Paraules claus: Adsorció, carbó actiu, compostos recalcitrants, membrana, reactor biològic seqüencial amb microcontaminants orgànics.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos farmacéuticos y de cuidado personal constituyen un grupo de contaminantes orgánicos con un amplio número de principios activos que se consumen masivamente en las sociedades desarrolladas. Se trata de sustancias presentes en la formulación de productos farmacológicos así como de cuidado personal (champús, lociones corporales, protectores solares, etc.), abarcando por tanto un amplio espectro en lo que respecta a su estructura molecular, propiedades físico-químicas, potencial de biodegradabilidad y persistencia. Estos compuestos se han detectado en las últimas dos décadas en diferentes compartimentos medioambientales, tales como ríos, lagos, aguas subterráneas, sedimentos, etc., debido a la aparición de técnicas analíticas más sensibles (LC-MS-MS o GC-MS-MS). La falta de información conclusiva sobre el potencial impacto ecotoxicológico derivado de la presencia de este tipo de compuestos en el medioambiente ha convertido este tema en un asunto puntero en el sector del tratamiento de aguas (Brausch and Rand, 2011; Suárez et al., 2008).

A lo largo de la última década, se ha venido demostrando que las plantas de tratamiento de aguas residuales no son completamente efectivas en la eliminación de muchos de los microcontaminantes presentes en aguas residuales, siendo la eficacia de eliminación muy variable dependien-

do de la configuración y del modo de operación de cada planta (Carballa et al., 2004; Joss et al., 2006; Zorita et al., 2009). La eliminación global de un compuesto alcanzado en una planta determinada se puede ver acentuada por diversos factores, tales como la diversidad y adaptación microbiana, la concentración y estructura de la biomasa, el tiempo de retención hidráulico y del lodo, la naturaleza del contaminante e incluso las condiciones climatológicas locales (Omil et al., 2010).

Aunque aún no existe una regulación concreta que limite la emisión de estas sustancias al medio ambiente, se están dando pasos en ese sentido en países de nuestro entorno como Suiza. En la UE, la Comisión Europea ha propuesto recientemente (enero 2012) añadir 15 nuevas sustancias a la vigente lista de 33 contaminantes sujetos a vigilancia y control en las aguas superficiales de la UE, y de los cuáles tres compuestos farmacéuticos: el antiinflamatorio diclofenaco y las hormonas 17α -etinilestradiol y 17β -estradiol, ya han sido aprobados por el Parlamento Europeo el pasado 2 de julio 2013.

Tecnologías empleadas en la actualidad

Existen algunos trabajos que han contribuido a mejorar el conocimiento sobre la eliminación de microcontaminantes orgánicos en sistemas convencionales (Conventional Activated System, CAS) (Miège et al., 2008; Suárez et al., 2008). Sin embargo, debido a que en este tipo de sistemas no es posible eliminar en su totalidad algunas sustancias, se ha optado por el uso y aplicación de nuevas tecnologías. En la última década, una opción que fue ganando interés para el tratamiento de aguas residuales es el uso de Reactores Biológicos de Membrana (MBR) de Micro ó Ultrafiltración. Los MBR presentan ciertas ventajas frente al uso de sistemas convencionales de lodos activos, tales como la obtención de efluentes finales de muy alta calidad, el ahorro de espacio en las plantas, el tiempo de arranque relativamente corto y una gran estabilidad del proceso (Li et al., 2010). Sin embargo, la ventaja de este tipo de sistemas en cuanto a la mejora en la eliminación de microcontaminantes en comparación con los sistemas convencionales no está demostrada, siempre y cuando operen bajo las mismas condiciones.

Otro tipo de procesos que se está volviendo popular para el tratamiento de aguas residuales son los sistemas híbridos (Hybrid Systems, HS), en los que se combina el crecimiento de biomasa en suspensión y en forma de biopelícula sobre un relleno presente en el sistema (Majumder and Gupta, 2003). Algunas investigaciones han demostrado las siguientes ventajas sobre el uso de sistemas híbridos: i) concentraciones altas de biomasa con una amplia variedad microbiológica (Gavrilescu and Macoveanu, 2000); ii) aumento en la eficacia de nitrificación, independiente del tiempo de retención de sólidos en suspensión (Gebara, 1999); iii) simplicidad operacional y gran estabilidad del proceso; iv) alta calidad del efluente en comparación con sistemas de biomasa en suspensión (Majumder and Gupta, 2003).

TRATAMIENTOS AVANZADOS CON CARBÓN ACTIVO

La efectividad del carbón activado ha sido demostrada en numerosas investigaciones, donde se ha evaluado la eliminación en agua de compuestos indeseables tales como sustancias productoras de olor y sabor como metabolitos de la producción algal o fenoles (Abdul and Campbell, 1996; Cook et al. 2001), sustancias con efectos tóxicos y

mutagénicos como metales pesados y plaguicidas (Ayrançi and Hoda, 2005; Basar, 2006), y otras como derivados del petróleo, detergentes y sustancias halogenadas etc. En cuanto a los microcontaminantes farmacéuticos y cosméticos, existe un número relevante de estudios que prueban la eficacia del carbón activado (GAC y PAC) en la eliminación de este tipo de sustancias durante el tratamiento de aguas residuales, más concretamente como un post-tratamiento, previo a la emisión del agua tratada (Nowotny, et al., 2007; Serrano et al., 2010; Suárez et al., 2008). En potabilización de aguas el tratamiento con carbón activado supone un proceso clave a la hora de eliminar este tipo de contaminantes (Liu et al. 2009; Ternes et al., 2002; Westerhoff et al. 2005), ya que la adsorción es más efectiva cuanto más pura es el agua de partida y mayor vida útil presentará el carbón activado utilizado. Con la tecnología implementada en los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales se asegura una eliminación eficaz del carbono y del nitrógeno, además de un estricto control microbiano. Sin embargo, estas instalaciones están recibiendo un gran número de microcontaminantes orgánicos, como los productos farmacéuticos y cosméticos, para los que estas tecnologías no han sido diseñadas específicamente. En algunos trabajos se ha optado por incorporar nuevas estrategias como el uso de postratamientos como membranas, con ozono u otros procesos de oxidación avanzada. Otra alternativa

efectiva que se ha comprobado para un rango amplio de compuestos es el uso de carbón activo ya sea en forma granular (GAC) o en polvo (PAC). Comúnmente el GAC se usa en etapas de postratamiento en forma de lechos de relleno a través de los cuales se hace circular la corriente a tratar, regenerándose después de su uso; mientras que el PAC se añade como un reactivo más en distintos puntos del proceso de tratamiento, incluso directamente en el licor de mezcla (Bolong et al., 2009; Yu, 2007). Últimamente está ganando peso la utilización de tratamientos de eliminación combinados, que integran la adsorción con carbón activado y la eliminación biológica de los contaminantes. Estos procesos implican el desarrollo de biopelículas directamente sobre las partículas de carbón activado incrementando así la eficacia de eliminación, presentándose incluso efectos sinérgicos en determinados casos (Sirotkinet et al., 2001). Este procedimiento se ha estudiado para distintos contaminantes como tintes (Walker and Weatherley, 1999), metales pesados (Nah et al., 2006), hidrocarburos aromáticos (Xiaojian et al., 1991), incluyendo los productos farmacéuticos y de cuidado personal (Khan et al., 2010).

Uso de carbón activo en sistemas CAS y MBR

Se ha demostrado que el uso de carbón activo (GAC) en columnas de adsorción como tratamiento terciario es efectivo para la eliminación de compuestos farmacéu-

Tabla 1. Adición ya sea de PAC o GAC en diferentes sistemas de lodos activos.

Tipo de agua tratada	Características del reactor	Dosis y tipo de adsorbente	Ventajas por el uso de carbón activo	Referencias
Mezcla de lixiviado de vertedero y agua residual doméstica	Reactor Batch de lodos activos	PAC (NORIT SA): 0,1-3,5 g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Mejora de eliminación de DQO >90% Mejora de nitrificación de 0% a 30% 	Aktas and Cecen, 2001
Agua residual sintética (conteniendo fenol)	Reactor de lodos activos a escala laboratorio (3.5 L)	PAC (lodos activos y Chemviron): g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Aumento de la eliminación de fenol de 58 a 99% y eliminación de DQO de 87 a 93% Mayor estabilidad y manejo del sistema CAS 	Martin et al., 2004
Solución sintética con una mezcla de fenol y <i>p</i> -methylphenol	Reactor Batch Secuencial (SBR) operado con ciclos de 12 h	PAC (lodos activos y chemviron): g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Reducción del fenol a un 90% por adsorción Aumento de la eliminación de DQO en un 40% Aumento de la bioactividad del lodo 	Lee and Lim, 2005
Agua residual sintética (carga media) con Cu (II) y Cd (II)	Reactor Batch Secuencial (SBR): 10 L	PAC: 1 g L ⁻¹ (ciclos de 6 h)	<ul style="list-style-type: none"> Mejora de la eliminación de la DQO Incremento de la velocidad de consumo de oxígeno de microorganismos debido a la reducción de metales tóxicos Eliminaciones de Cu²⁺ y Cd²⁺ alrededor de 80% y 70%, respectivamente 	Ong et al., 2005
Lixiviados de vertederos	Reactor de lodos activos a escala laboratorio (16 L)	PAC: 3 g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Mejora en la operación global del sistema Aumento en la eliminación de DQO de 8 a 20% Aumento en la eliminación de N-NH₄⁺ de 45 a 60% Aumento de la eliminación de tintes de 1 a 50% 	Aghamohammadi et al., 2007
Agua residual de la industria textil sintética	Reactor Batch secuencial (SBR) con 7,5 L	GAC (CGC-11): 1 g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Aumento de la eliminación de tintes alrededor del 6-8% Aumento del 10% de lodo biológico después de la adición del GAC Disminución de lodos en el efluente después de añadir GAC Bajo IVL (<100 mL g⁻¹) Alto TRS Menor producción de lodos en suspensión después de añadir GAC 	Sirianuntapiboon and Srisornsak, 2007
Agua residual producto del horneado del coque	Reactor secuencial Batch (SBR): 5 L y sistema CAS (12 L)	PAC (SAE 2, NORIT): 1 g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Aumento de la eliminación de materia orgánica así como de la toxicidad causada por fenoles y cianuros (30- 40%) Mejor eficiencia global del sistema después de la adición PAC Producción de un efluente con menor grado de toxicidad, evitando un menor riesgo en el medio ambiente 	Papadimitriou et al., 2009

ticos (Choubert et al., 2011). Sin embargo, la adición de carbón activo directamente en las plantas de tratamiento de aguas residuales con el propósito de eliminar contaminantes farmacéuticos no es una estrategia conocida. No obstante, existen algunos trabajos en sistemas de lodos activos en donde se ha utilizado el carbón activo para incrementar la eficacia de la etapa de nitrificación (Ng et al., 1987), aumentar la eliminación de materia orgánica, reducir el efecto tóxico causado por compuestos inhibidores (Widjaja et al., 2004), así como para promover el crecimiento de biopelículas, mejorando así la retención de aquellas bacterias de lento crecimiento como las nitrificantes (Thuy and Visvanathan, 2006). La Tabla 1 hace referencia a las ventajas del uso de carbón activo dentro de los sistemas de lodos activos.

Investigaciones más recientes han demostrado que el uso de carbón activo en polvo puede ser apropiado para minimizar los problemas de ensuciamiento de la membrana en los MBR, así como para mejorar el funcionamiento global del sistema. En este sentido, se han utilizado concentraciones de 0,5 a 3 g/L dentro del tanque de aireación de los MBR para evitar y controlar el ensuciamiento de las membranas (Remy et al., 2009; Munz et al., 2007). La Tabla 2 resume los distintos trabajos llevados a cabo con adición de PAC en el tanque de aireación de los sistemas MBR.

Casos de estudios utilizando carbón activo

Ejemplo 1. Serrano et al. (2010) llevaron a cabo ensayos de adsorción para determinar el efecto del carbón activo sobre la afinidad y eliminación de varios tipos de microcon-

taminantes orgánicos, incluyendo fármacos pertenecientes a distintas clases terapéuticas y productos de cuidado personal. Se determinó una mayor afinidad del GAC por sustancias de carácter recalcitrante como la carbamazepina, el diazepam y el diclofenaco, mientras que los compuestos más lipofílicos, como las fragancias (galaxolide, tonalide y celestolide), muestran una menor afinidad (Tabla 3). La principal contribución de estos ensayos es conocer la viabilidad del uso de carbón activo granular para eliminar microcontaminantes orgánicos, especialmente para aquellos compuestos con carácter persistente.

Tabla 3. Parámetros de Freundlich obtenidos de las isotermas de adsorción utilizando GAC y para los compuestos fármacos y de cuidado personal seleccionados.

Compuesto	Abreviatura	K_f ($\mu\text{g g}^{-1}$) ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$) ^{1/n}	1/n	R ²
Ibuprofeno	IBP	72	0,87	0,99
Naproxeno	NPX	107	0,87	0,99
Diclofenaco	DCF	170	0,85	0,88
Carbamazepina	CBZ	565	0,25	0,87
Diazepam	DZP	110	0,81	0,99
Galaxolide	GLX	22	0,83	0,79
Tonalide	TON	17	1,20	0,90
Celestolide	CEL	41	0,83	0,93

Ejemplo 2. Serrano et al. (2010) estudiaron la eliminación de cinco compuestos farmacéuticos (CBZ, DZP, DCF, IBP y NPX) y 3 fragancias (GLX, TON, CEL) en concentraciones traza, utilizando tres sistemas convencionales de lo-

Tabla 2. Adición de PAC dentro del tanque de aireación de un MBR.

Tipo de agua tratada	Características del reactor	Dosis y tipo de adsorbente	Ventajas por la adición del PAC al MBR	Referencias
Aguas residuales municipales (alta carga)	MBR escala laboratorio (14 L) tipo PVDF membrana de fibra hueca	PAC (PS1000): 1 g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Aumento de eliminación de carbamazepina y sulfametoxazol de un 12% a 92% y 64% a 82%, respectivamente 	Li et al., 2010
Aguas residuales municipales	MBR escala piloto (85 L) usando 5 membranas tipo PVDF hechas a mano	PAC (NORIT SAE): 0,5 g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Mejora del flujo crítico del alrededor del 10% Incremento del periodo de filtración (flujos 50-72 L m⁻² h⁻¹) sin ensuciamiento significativo de las membranas. Disminución de la deposición del gel sobre la membrana Mejora de la calidad del permeado 	Remy et al., 2009
Aguas residuales proveniente de una destilera de alcohol (alta carga)	MBR escala laboratorio (8 L) usando un modulo de filtro sumergido de nylon	PAC (material madera): 2 g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Disminución del IVL y deshidratación de los lodos Composición de 1. EPS alterada (proporción proteínas/carbohidratos). 	Satyawali and Balakrishna, 2009
Agua residual sintética conteniendo 2,4-dimetilfenol (DMP)	MBR escala laboratorio usando membranas sumergidas de fibra hueca	PAC (material coco): 1 g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Ligera disminución de producción de lodo Reducción de la velocidad de ensuciamiento, modificación de la deposición del bioflocos sobre la membrana Incremento a la resistencia de toxicidad (>99%) debido a una adsorción seguida de una biodegradación 	Lesage et al., 2008
Agua residual municipal sintética (Carga media)	MBR escala laboratorio usando membranas de fibra hueca de polietileno	PAC (material madera): 5 g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Alta calidad del efluente Reducción del ensuciamiento de la membrana y disminución de la presión membrana 	Guo et al., 2008
Agua residual industrial de la industria de curtiduría	MBR escala planta piloto usando dos módulos de membrana de fibra hueca	PAC (Lamborb): 1,5- 3 g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Alta calidad del efluente (mejora de la eliminación de DQO) Mejor control del ensuciamiento de la membrana, mejor del tiempo de operación de la membrana. 	Munz et al., 2007
Agua residual municipal	MBR escala laboratorio (17 L) usando membranas de fibra hueca sumergida	PAC: 1,2 g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Control en la reducción de flujo Mejora en la permeabilidad de la membrana Disminución de ensuciamiento de la membrana Reducción de finos coloides y EPS. 	Li et al., 2005

dos activos a escala laboratorio (2 L), evaluando el efecto del uso de aditivos como coagulantes (cloruro de hierro) o carbón activo en forma granular (GAC) en concentraciones de 0,1 a 1 g L⁻¹ directamente en el tanque de aireación de los reactores. Se obtuvieron eliminaciones tanto de materia orgánica (DQO) como de materia nitrogenada (N-NH₄) superiores al 90% en los tres reactores desde la etapa de arranque. Lógicamente, existió una diferencia en cuanto a la eliminación de nutrientes como el fósforo en el reactor que contenía coagulante (FeCl₃) con respecto a los otros dos sistemas, alcanzándose en este reactor eficacias de eliminación de fósforo en torno al 60-70%, mientras que en los otros reactores esta cifra está en torno al 20%. Los resultados demuestran que el efecto del coagulante es casi despreciable en la eliminación de los microcontaminantes y que la adición del GAC provoca una eliminación de hasta un 40% para compuestos como carbamazepina y diazepam que tienen un carácter recalcitrante y de hasta un 85% para diclofenaco (Figura 1). Cabe mencionar que las mejores eficacias de eliminación se obtuvieron cuando se añadieron las mayores dosificaciones de GAC al sistema (1 g L⁻¹). Por otro lado, las eliminaciones del resto de compuestos son llevados a cabo por otros mecanismos como absorción en lodos (en el caso de fragancias) y la biodegradación (IBP y NPX), por lo que la presencia del coagulante o del GAC no ejerce ningún efecto significativo en cuanto a su eliminación.

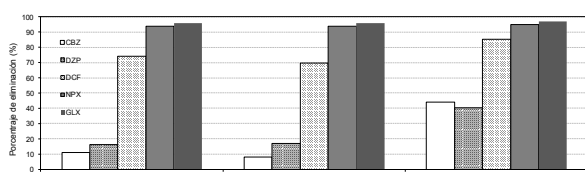


Figura 1. Porcentaje de eliminación de CBZ, DZP, DCF, NPX y GLX en el R1 (reactor control sin aditivos), R2 (con FeCl₃) y R3 (con GAC en concentraciones de 1 g L⁻¹ excepto para DCF en concentraciones de 0.5 g L⁻¹).

Ejemplo 3. Serrano et al. (2011) estudiaron el efecto del carbón activo en polvo (PAC) sobre la eliminación de compuestos farmacéuticos en un reactor secuencial (SBR) con una cámara externa de membrana de microfiltración. Este proceso se denomina SeMPAC y ha sido patentado por la Universidad de Santiago de Compostela en el año 2012 (patente de invención con examen previo con número ES 2 362 298 B2). Se estudió el efecto de la dosificación de carbón activo en polvo en dosis de 1 g L⁻¹ dentro del tanque de aireación, consiguiéndose mantener una eliminación estable del 90-99% para todos los microcontaminantes considerados, así como una buena eficacia en la eliminación de compuestos convencionales (materia orgánica >95%, N-NH₄⁺ y P-PO₄⁻³ >80%). Cabe destacar que la adición del PAC al reactor permite eliminar las sustancias con mayor comportamiento persistente tales como carbamazepina, diazepam, diclofenaco y trimetoprim, cuyas eficacias de eliminación pasan de estar por debajo del 10% en ausencia de PAC hasta valores de 95-99% en presencia del adsorbente. También se consigue incrementar significativamente la eliminación de otros compuestos que en ausencia de PAC presentan eliminaciones moderadas (40-70%), pasando a valores superiores al 98% tras la adición del carbón activo (caso de los antibióticos roxitromicina y eritromicina y del anti-depresivo fluoxetina). A diferencia de estos compuestos,

la eliminación de las fragancias así como de los antiinflamatorios ibuprofeno y naproxeno no se ve afectada por la adición de PAC, debido a que la absorción sobre el lodo y/o la biodegradación son los principales mecanismos de eliminación para estos compuestos. La Tabla 4 muestra un resumen de las capacidades de eliminación de los compuestos seleccionados en el sistema SeMPAC en comparación con la eliminación que se obtiene en sistemas convencionales.

Tabla 4. Comparación entre las eficacias de eliminación típicas de los compuestos farmacéuticos en sistemas convencionales y el proceso SeMPAC.

Compuesto	Eliminaciones en sistemas CAS (%) ¹	Eliminaciones en SeMPAC (%) ²
Carbamazepina	<20	> 99
Diazepam	<20	> 85
Diclofenaco	<40	90-93
Fluoxetina	70-85	97-98
Naproxeno	> 80	90-93
Ibuprofeno	> 90	> 98
Sulfametoxazol	40-70	> 97
Roxitromicina	65-85	> 97
Trimetoprim	35-75	> 90
Eritromicina	50-75	> 94
Galaxolide	50-75	86-93
Tonalide	50-75	80-87
Celestolide	50-75	86-97

¹Serrano et al. 2011, Suárez et al. 2010, Reif et al. 2008, Radjenovic et al. 2007, Kimura et al. 2007; ²Serrano et al. 2012.

En cuanto a la eliminación de compuestos farmacéuticos en el sistema SeMPAC se pueden distinguir tres grupos en cuanto a su comportamiento:

- Compuestos con mayor afinidad por el carbón activo y que no son eliminados de forma significativa en ausencia de éste: carbamazepina, trimetoprim, roxitromicina, eritromicina y fluoxetina, obteniéndose eliminaciones muy altas (97-99%). Las características principales que tienen en común estos compuestos es que todos ellos tienen un pKa entre 7-10 y por lo tanto pueden ser moderadamente alcalinos. A su vez estos compuestos tienen la presencia de grupos aminos dentro de sus estructuras moleculares lo que puede ocasionar que puedan estar parcialmente protonados bajo condiciones neutras. Por ello, el principal mecanismo de eliminación de estos compuestos en el proceso radica en su interacción con el carbón activo.
- Compuestos de biodegradabilidad moderada-alta como el naproxeno y el ibuprofeno. Estos compuestos presentan altos porcentajes de eliminación (>90%) siendo la biodegradación el principal mecanismo de eliminación, mientras que la adsorción en lodos o en el carbón activo no es significativa. Sin embargo, la mayor abundancia de organismos nitrificantes observada tras la adición de carbón activo mejora aún más su eliminación. El alto tiempo de retención celular del proceso y el desarrollo de una ecología microbiana diversa son los principales factores que explicarían la eliminación de estas sustancias.
- Compuestos lipofílicos de baja afinidad por el carbón activo y de biodegradabilidad intermedia como las fragancias galaxolide, tonalide y celestolide. Su eliminación no aumenta significativamente tras la adición

de carbón activo, siendo básicamente retenidos por los lodos (absorción en la capa lipofílica de las paredes celulares).

CONCLUSIONES

La adición directa de carbón activo como adsorbente en reactores biológicos de tratamiento de aguas residuales es una estrategia favorable para mejorar la eliminación de microcontaminantes orgánicos, especialmente cuando se usa carbón activo en polvo, probablemente debido a la mayor superficie de adsorción disponible. El mantenimiento de determinadas condiciones de operación en estos sistemas (altas concentraciones de biomasa, elevados tiempos de residencia celular, alternancia de condiciones nitrificantes y desnitrificantes) permite optimizar la eliminación de aquellos compuestos farmacéuticos más biodegradables (e.g. IBP y NPX), mientras que la presencia de PAC supone la eliminación por adsorción de los contaminantes traza más persistentes. Además, si se usan reactores biológicos de membrana, la adsorción de las sustancias más lipofílicas (GLX, TON y CEL) sobre el lodo se verá incrementada debido a que en estos sistemas se desarrollan flóculos más pequeños que en sistemas convencionales de fangos activos debido a la presencia de la membrana de microfiltración/ultrafiltración. La presencia de la membrana supone también una completa retención tanto del PAC como del lodo, es decir, de los compuestos adsorbidos.

Con respecto a la eliminación de contaminantes convencionales, la presencia de este adsorbente en los reactores biológicos puede promover una mayor tasa de eliminación de nitrógeno y fósforo como consecuencia de su efecto beneficioso para el desarrollo y retención de bacterias nitrificantes y acumuladoras de fósforo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado través de los proyectos INNOTRAZA (CTQ2010-20240) y NOVEDAR_Consolider (CSD2007-00055) del Gobierno de España, así como por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT),

BIBLIOGRAFIA

1. Abdul, H., Campbell, R., 1996. Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated Carbon-II. Kinetics. *Water Research* 30(12), 2907-2913.
2. Aghamohammadi, N., Aziz, H.A., Isa, M.H., Zinatizadeh, A.A., 2007. Powdered activated carbon augmented activated sludge process for treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology. *Bioresource Technology* 98 (18), 3570-3578.
3. Aktas, O., Cecen, F., 2001. Addition of activated carbon to batch activated sludge reactors in the treatment of landfill leachate and domestic wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76(8), 793-802.
4. Ayranci, E., Hoda, N., 2005. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere* 60(11), 1600-1607.
5. Basar, C.A., 2006. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials* 135(1-3), 232-241.
6. Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R. Matsuura, T., 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239(1-3), 229-246.
7. Brausch, J. M., Rand, G.M., 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* 82(11), 1518-1532.
8. Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llombart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38(12), 2918-2926.
9. Choubert, J.M., Martin, R., Esperanza, M., Budzinski, H., Miège, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011. Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants?. *Water Science & Technology* 63(1), 57-65.
10. Cook, D., Newcombe, G., Sztajn bok, P., 2001. The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC dosis in four raw waters. *Water Research* 35(5), 1325-1333.
11. Gavrilescu, M., Macoveanu, M., 2000. Attached-growth process engineering in wastewater treatment. *Bioprocess Engineering* 23(1), 95-106.
12. Gebara, F., 1999. Activated sludge biofilm wastewater treatment system. *Water Research* 33(1), 230-238.
13. Guo, W.S., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Xing, W., 2008. Comparison of membrane bioreactor systems in wastewater treatment. *Desalination* 231(1-3), 61-70.
14. Khan, S.J., Wintgens, T., Sherman, P., Zaricky, J., Schäfer, A.I., 2004. Removal of hormones and pharmaceuticals in the advanced water recycling demonstration plant in Queensland, Australia. *Water Science and Technology* 50(5), 15-22.
15. Kimura, K., Hara, H., Watanabe, Y., 2007. Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors. *Environmental Science and Technology* 41(10), 3708-3714.
16. Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C. S., Ternes, T.A., Hansruedi, S., Thomsen, A., 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Research* 40(8), 1686-1696.
17. Lee, K.M., Lim, P.E., 2005. Bioregeneration of powdered activated carbon in the treatment of alkyl-substituted phenolic compounds in simultaneous adsorption and biodegradation processes. *Chemosphere* 58(4), 407-416.
18. Lesage, N., Sperandio, M., Cabassud, C., 2008. Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater. *Chemical Engineering and Processing* 47(3), 303-307.

19. Li, X., Hai, F.I., Nghiem, L.D., 2010. Simultaneous activated carbon adsorption within a membrane bioreactor for an enhanced micropollutant removal. *Bioresource Technology* 102 (9), 5319-5324.
20. Li, Y.Z., He, Y.L., Liu, Y.H., Yang, S.C., Zhang, G.J., 2005. Comparison of the filtration characteristics between biological powdered activated carbon sludge and activated sludge in submerged membrane bioreactors. *Desalination* 174(3), 305-314.
21. Liu H., Ru J., Qu J., Dai R., Wang Z., Hu C., 2009. Removal of persistent organic pollutants from micro-polluted drinking water by triolein embedded adsorbent. *Bioresource Technology* 100 (12), 2995-3002.
22. Majumder, P.S., Gupta, S.K., 2003. Hybrid reactor for priority pollutant nitrobenzene removal. *Water Research* 37(18), 4331-4336.
23. Martin, J.M., Serra, E., Ros, A., Balaguer, M.D., Rigola, M., 2004. Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment. *Carbon* 42(7), 1389-1394.
24. Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L.M., Eusèbe, M., Coquery, M., 2008. Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions – conception of a database and first results. *Water Science & Technology*, 57 (1), 49-56.
25. Munz, G., Gori, R., Mori, G., Lubello, C., 2007. Powdered activated carbon and membrane bioreactors (MBRPAC) for tannery wastewater treatment: long term effect on biological and filtration process performances. *Desalination* 207(1-3), 349-360.
26. Nah, I.W., Hwang, K.Y., Jeon, C., Choi, H.B., 2006. Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite. *Minerals Engineering* 19(14), 1452-1455.
27. Ng, A., Stenstrom, M.K., Marrs, D.R., 1987. Nitrification enhancement in the powdered activated carbon-activated sludge process for the treatment of petroleum refinery wastewaters. *Journal Water Pollution Control* 59 (4) 199-211.
28. Nowotny, N., Epp, B., Von Sonntag, C., Fahlenkamp, H., 2007. Quantification and modeling of the elimination behavior of ecologically problematic wastewater micropollutants by adsorption on powdered and granulated activated carbon. *Environmental Science Technology* 41(6), 2050-2055.
29. Omil, F., Suárez, S., Carballa, M., Reif, R., Lema, J.M., 2010. Criteria for conceiving sewage treatment plants for an enhanced removal of organic micropollutants Xenobiotics in the Urban Water Cycle. Chapter 16.
30. Ong, S., Lim, P., Seng, C., Hirata, M., Hano, T., 2005. Effects of Cu(II) and Cd(II) on the performance of sequencing batch reactor treatment system. *Process Biochemistry* 40(1), 453-460.
31. Papadimitriou, C.A., Samaras, P., Sakellariopoulos, G.P., 2009. Comparative study of phenol and cyanide containing wastewater in CSTR and SBR activated sludge reactors, *Bioresource Technology* 100 (1), 31-37.
32. Radjenovic, J., Petrovic, M., Barceló, D., 2007. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387(4), 1365-1377.
33. Reif, R., Suárez, S., Omil, F., Lema, J.M., 2008. Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination* 221(1-3) 511-517.
34. Remy, M., Van der Marela, P., Zwijnenburg, A., Rulkens, W., Temmink, H., 2009. Low dose powdered activated carbon addition at high sludge retention times to reduce fouling in membrane bioreactors. *Water Research* 43(2), 345-350.
35. Satyawali, Y., Balakrishnan, M., 2009. Effect of PAC addition on sludge properties in an MBR treating high strength wastewater. *Water Research* 43 (6), 1577-1588.
36. Serrano, D., Lema, J.M., Omil, F., 2010. Influence of the employment of adsorption and coprecipitation agents for the removal of PPCPs in conventional activated sludge (CAS) system. *Water Science and Technology* 62(3), 728-735.
37. Serrano, D., Suárez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2011. Removal of persistent pharmaceutical micropollutants from sewage by addition of PAC in a sequential membrane bioreactor. *Water Research* 45(16), 5323-33.
38. Serrano, D., Suárez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2012. Proceso para la eliminación de productos Farmacéuticos presentes en aguas residuales. Fecha de concesión: 25 Enero 2012. Número de publicación ES2362298 B2.
39. Sirianuntapiboon, S., Srisornsak, P., 2007. Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge. *Bioresource Technology* 98(5), 1057-1066.
40. Sirotkin, A.S., Yu, K.L., Ippolitov, K.G., 2001. The BAC-process for treatment of waste water containing non-ionogenic synthetic surfactants. *Water Research* 35(13), 3265-3271.
41. Suárez, S., Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., 2008. How pharmaceutical and personal care products (PPCPs) are removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 7(2), 125-138.
42. Suarez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2010. Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research* 44(10), 3214-3224.
43. Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science Technology* 36(17), 3855-3863.
44. Thuy, Q.T.T., Visvanathan, C., 2006. Removal of inhibitory phenolic compounds by biological activated carbon coupled membrane bioreactor. *Water Science and Technology* 53(11), 89-97.
45. Walker, G.M., Weatherley, L.R., 1999. Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors. *Chemical Engineering Journal* 75(3), 201-206.
46. Widjaja, T., Miyata, Y., Nakano, Y., Nishijima, W., Okada, M., 2004. Adsorption capacity of powdered activated carbon for 3,5-dichlorophenol in activated sludge. *Chemosphere* 57(9) 1219-1224.
47. Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E., 2005. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science and Technology* 39(17), 6649-6663.

-
48. Xiaojian, Z., Zhansheng, W., Xiasheng, G., 1991. Simple combination of biodegradation and Carbon adsorption--the mechanism of the biological activated carbon process. *Water Research* 25(2), 165-172.
 49. Yu, Z., 2007. Analysis of selected pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds and their Removal by Granular Activated Carbon in Drinking Water Treatment. Doctoral thesis, University of Waterloo, Canada.
 50. Zorita, S., Martensson, L., Mathiasson, L., 2009. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the total environment* 407(8), 2760-2770.

Determinación de la toxicidad de lixiviados provenientes de residuos sólidos urbanos mediante indicadores biológicos

Emily Rivera-Laguna, Luz Barba-Ho*, Patricia Torres-Lozada
Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente, Grupo de Investigación
Estudio y Control de la Contaminación Ambiental, Universidad del Valle
Carrera 100 No. 13-00, Santiago de Cali, Colombia

Toxicity determination of leachate from municipal solid waste using biological indicators

Determinació de la toxicitat de lixiviats provinents de residus sòlids urbans mitjançant indicadors biològics

Recibido: 1 de marzo de 2013; revisado: 22 de abril de 2013; aceptado: 27 de abril de 2013

RESUMEN

La disposición final de residuos sólidos urbanos (RSU) en rellenos sanitarios sigue siendo ampliamente aceptada y utilizada por sus ventajas económicas; sin embargo, esta forma de disposición genera gases efecto invernadero y efluentes líquidos denominados lixiviados, que se caracterizan por ser mezclas complejas con concentraciones elevadas de compuestos orgánicos e inorgánicos y ocasionalmente metales pesados, siendo necesaria su caracterización para determinar estrategias de tratamiento que contrarresten los potenciales efectos tóxicos de estas sustancias. Este estudio determinó la influencia de la edad del lixiviado sobre sus características físico-químicas y sobre la toxicidad, usando como organismo indicador la *Daphnia pulex* en pruebas estáticas y agudas durante 48h. Los lixiviados provenían de rellenos sanitarios en diferentes periodos de operación y los sitios de muestreo permitieron tomar lixiviados con edades <5 años (Joven: LJ), 5-10 años (Intermedio: LI) y >15 años (Maduro: LM). Se encontró que algunos de los parámetros físico-químicos (Demanda Química de Oxígeno - DQO, conductividad, nitrógeno amoniacal), son inversamente proporcionales a la edad del lixiviado. En los ensayos de toxicidad con *Daphnia pulex* se observó que la edad del lixiviado es inversamente proporcional a la toxicidad, con valores de Dosis Letal 50 - LC₅₀ de 83.1, 47.7 y 27.7 UT (unidades tóxicas) para el LJ, LI y LM, respectivamente.

Palabras clave: *Daphnia pulex*; LC₅₀; lixiviados; toxicidad.

SUMMARY

Final disposal of Municipal Solid Wastes – MSW in landfills is still well accepted and used for its economic advantages; however, this type of disposal is the responsible of greenhouse gas emission and leachate production. The leachate resulting in landfills comprises a very complex composition of organic, inorganic and heavy metal content, therefore, to determine the strategies to balance the

potential toxic effect of this substances in the environment it is necessary an appropriated characterization. The current regulatory approach considers the physic-chemical characterization and the toxicological assessment for this type of liquid wastes, as well. The main objective of this work was to determine the influence of the leachate age over the physic-chemical properties and its toxicity using *Daphnia pulex* as indicator organism, in acute and static test for 48h. Leachates studied where sampled from different aged landfills: Young leachate (JL) for less than 5 years, Intermediate aged leachate (IL) between 5-10 years and Mature Leachate (ML) for more than 15 years. It was found that physic-chemical parameters such as COD, conductivity and ammonia nitrogen are inversely proportional to the leachate age. The *Daphnia pulex* toxicity essays showed a less toxicity for the oldest leachate, with 83.1, 47.7 and 27.7 TU (toxic units) of LC₅₀ for the JL, IL and ML respectively.

Keywords: *Daphnia pulex*; leachate; LC₅₀; toxicity

RESUM

La disposició final de residus sòlids urbans (RSU) en a abocadors segueix sent àmpliament acceptada i utilitzada pels seus avantatges econòmics, però aquesta forma de disposició genera gasos efecte hivernacle i efluentes líquids anomenats lixiviats, que es caracteritzen per ser barreges complexes amb concentracions elevades de compostos orgànics i inorgànics, i ocasionalment metalls pesants, sent necessària la seva caracterització per determinar les estratègies de tractament que contrarestin els potencials efectes tòxics d'aquestes substàncies. Aquest estudi va determinar la influència de l'edat del lixiviat sobre les seves característiques físicoquímiques i sobre la toxicitat, usant com a organisme indicador la *Daphnia pulex* en pro-

*autor para la correspondencia:
luz.barba@correounivalle.edu.co

ves estàtiques i agudes durant 48h. Els lixiviats provenien d'abocadors en diferents edats d'operació i els llocs de mostreig van permetre agafar lixiviats amb edats <5 anys (Jove: LJ), 5-10 anys (Intermedi: LI) i >15 anys (Madur: LM). Es va trobar que alguns dels paràmetres fisicoquímics (Demanda Química d'Oxigen-DQO, conductivitat, nitrogen amoniacal), són inversament proporcionals a l'edat del lixiviati. En els assaigs de toxicitat amb *Daphnia pulex* es va observar que l'edat del lixiviati és inversament proporcional a la toxicitat, amb valors de Dosi Letal 50 - LC₅₀ de 83.1, 47.7 i 27.7 UT (unitats tòxiques) per al LJ, LI i LM, respectivament.

Paraules clau: *Daphnia pulex*, LC₅₀, lixiviats, toxicitat.

1. INTRODUCCIÓN

La generación mundial de residuos sólidos municipales – RSM es del orden de dos mil millones de toneladas por año, estimándose un aumento a tres mil millones en 2025 (Charles et al., 2009). Según Troschinetz & Mihelcic (2009), la tasa media de generación de RSM en países en desarrollo varía entre 0,30 y 1,40 kg/persona.día y va en aumento. En Colombia se generan aproximadamente 26.537 toneladas diarias de RSM (SSPD, 2010).

Debido a su relativo bajo costo y facilidad de implementación, la disposición de residuos sólidos en rellenos sanitarios ha sido una práctica común a nivel mundial; sin embargo, es la causante de impactos ambientales y sanitarios negativos como la generación de Gases de Efecto Invernadero – GEI y de lixiviados (Tchobanoglous et al., 1994; USEPA, 2000), cuya producción y manejo son reconocidos como uno de los problemas más grandes asociados con la operación ambientalmente adecuada de los rellenos sanitarios (Kulikowska & Klimiuk, 2008).

La variación de la calidad de los lixiviados depende de aspectos relacionados con los rellenos sanitarios como (Visvanathan et al., 2004): *i*) características de los residuos dispuestos, *ii*) condiciones ambientales de la zona del relleno donde se está generando el lixiviado (humedad, temperatura, pH), *iii*) técnica de disposición (hileras, taludes, trincheras) y *iv*) método de muestreo y análisis de la muestra. De acuerdo con Kjeldsen et al. (2002), los contaminantes de los lixiviados producidos a partir de RSM, se pueden dividir en: *i*) materia orgánica disuelta (DQO, Carbono Orgánico Total - COT, Ácidos Grasos Volátiles – AGV's y compuestos húmicos y fúlvicos); *ii*) compuestos inorgánicos; *iii*) metales pesados y *iv*) compuestos orgánicos xenobióticos (Compuestos Orgánicos Volátiles – COV's, pesticidas, organoclorados).

Lee et al. (2010) señalan que la calidad de los lixiviados también se correlaciona con la edad de los residuos sólidos dispuestos en el relleno debido a que la degradación microbiana de los componentes orgánicos e inorgánicos de los residuos depende de la fase de degradación del relleno. Dada la alta variación y composición de los lixiviados, es necesario realizar estudios que permitan la caracterización adecuada de este tipo de sustratos complejos y así poder determinar las estrategias de tratamiento necesarias para contrarrestar en cierta medida los potenciales efectos tóxicos de las sustancias presentes en ellos (Bortolotto et al. 2009).

Según Lambolez et al. (1994), para determinar adecuadamente la toxicidad de cualquier lixiviado, se deben realizar

caracterizaciones químicas y toxicológicas. Autores como Thomas et al. (2009); Baderna et al. (2011) y Gajski et al. (2012) resaltan tres aspectos *i*) la falta de conocimiento de las características ambientales, ecotoxicológicas y toxicológicas de la mayoría de los contaminantes contenidos en lixiviados, *ii*) la importancia de entender su composición y *iii*) la necesidad de crear estrategias integradas para la evaluación de riesgos y hacer proyecciones sobre los efectos a largo plazo de un relleno sanitario.

Una manera más confiable de evaluar el potencial tóxico de un contaminante es mediante la aplicación de ensayos o test de toxicidad, utilizando organismos estandarizados para tal fin. Para evaluar la toxicidad de mezclas de elementos químicos en aguas superficiales, normalmente se utilizan organismos acuáticos como *Daphnia magna* y *Daphnia pulex* (Gaete & Paredes, 1996, Barata et al., 2006). Estos organismos se utilizan por su alta tasa de reproducción, fácil manipulación y sensibilidad a los contaminantes (Silva et al., 2003).

Estos microcrustáceos responden a un gran número de agentes tóxicos de naturaleza diversa, siendo una comunidad importante en el ecosistema acuático por el papel que cumplen al interior de la comunidad zooplanctónica, responsable de la transferencia de energía de un nivel a otro de la cadena trófica, como lo confirman estudios realizados por Törökné (2004) quien utilizó el método Daphtox-kit F™ con *Daphnia* para evaluar la toxicidad en muestras de agua contaminadas con diversos tóxicos. En el caso de los lixiviados, Cho et al. (2009) evaluaron la toxicidad de la estabilización de rellenos sanitarios llevada a cabo por métodos de oxidación química, utilizando los ensayos Microtox™, ToxScreen-II y DaphTox, encontrando que el uso de estos organismos presenta ventajas significativas financieras y logísticas, comparadas con otros organismos como los peces; Jemec et al. (2012) evaluaron mediante ensayos de toxicidad con Daphnidos la eficiencia de un tratamiento biológico para el tratamiento de lixiviados, igualmente, Kalka (2012) determinó la disminución de la toxicidad de una mezcla de agua residual doméstica mezclada con lixiviado tratada en un sistema de tratamiento biológico para evaluar su efectividad y Ribé et al. (2012) evaluando la biofiltración para el tratamiento de lixiviados. En este estudio se muestran los resultados de la evaluación de la influencia de la edad de los lixiviados sobre las características físico-químicas y sobre la ecotoxicidad causada en el organismo indicador *Daphnia pulex*.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Caracterización de los lixiviados

Los lixiviados fueron colectados en tres rellenos sanitarios regionales del departamento del Valle del Cauca - Colombia que reciben residuos sólidos municipales. Las muestras de lixiviados usadas en los ensayos de toxicidad, fueron tomadas teniendo en cuenta que el sitio de toma seleccionado en cada relleno sanitario, fuera representativo de una edad específica de generación de lixiviados como se muestra en la Tabla 1.

Las muestras de lixiviado fueron caracterizadas mediante la determinación de: pH, conductividad; contenido de materia orgánica: demanda química y bioquímica de oxígeno (DQO y DBO₅), carbono orgánico disuelto (COD); contenido de sólidos: sólidos suspendidos totales y volátiles (SST y SSV), sólidos totales y volátiles (ST y STV); contenido de

sales: dureza total y cálcica, alcalinidad, sulfatos y cloruros, fosfatos; formas de nitrógeno: nitrógeno total y amoniacal, nitratos y nitritos y sustancias tóxicas como metales pesados (hierro, manganeso, níquel, aluminio cadmio, zinc y plomo), BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) y HAP's (hidrocarburos aromáticos policíclicos), siguiendo las metodologías APHA *et al.*, (2005).

Tabla 1. Descripción de los sitios de estudio

Sitio	Estado	Período de operación (años)	Edad del lixiviado(años)
Lixiviado Joven- LJ	Activo	5	5
Lixiviado Intermedio- LI	Activo	15	5-10
Lixiviado Maduro - LM	Clausurado	51*	>10

* Clausurado hace 5 años

2.2. Pruebas ecotoxicológicas con *Daphnia pulex*

En las pruebas ecotoxicológicas se utilizó como organismo indicador el microcrustáceo *Daphnia pulex*, estableciendo relaciones de concentración-respuesta bajo parámetros ambientales controlados según APHA *et al.*, (2005) para cada uno de los lixiviados colectados, empleando como parámetros de evaluación la LC₅₀ expresada en UT – Unidades Tóxicas.

Se trabajó con cinco concentraciones por triplicado, exponiendo 10 neonatos de menos de 24 horas de nacidos en cada recipiente de prueba (Figura 1). Los neonatos fueron obtenidos de ejemplares adultos (hembras) previamente seleccionados y aislados en acuarios de vidrio con capacidad de 1 litro, con suficiente disposición de nutrientes y agua de dilución.

Con base en los resultados obtenidos en esta prueba, se estableció el rango de porcentajes de muestra para la prueba definitiva a 48 h de exposición, incluyéndose además la concentración correspondiente a la LC₅₀ obtenida a partir de la prueba de sensibilidad con el tóxico de referencia (K₂Cr₂O₇) o control positivo a las 24 h y la prueba blanco o control negativo (Silva *et al.*, 2003) preparado con agua reconstituida (APHA *et al.*, 2005). Una vez obtenidos los rangos adecuados, se procedió a realizar varios bioensayos que permitieran calcular la LC_{50-48h} expresada en UT para cada lixiviado.

Para el análisis e interpretación de los resultados obtenidos en esta prueba de toxicidad, se empleó un método estadístico ajustado a las condiciones experimentales. Para este caso específico, se empleó el programa PROBIT versión 1.5, el cual es aplicado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 1990).

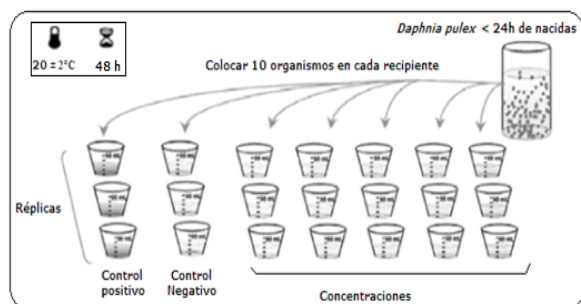


Figura 1. Procedimiento del montaje del bioensayo de toxicidad con *Daphnia pulex* Fuente: Castillo (2004)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de lixiviados

La Tabla 2 muestra los resultados de la caracterización físico-química de los lixiviados.

A partir de los resultados obtenidos se observa que en general los lixiviados estudiados corresponden a características de lo que diversos autores denominan típicas de acuerdo con la edad de los mismos (LJ: joven con < 5 años; LI: intermedio con un periodo de 5 a 10 años y LM: maduro con periodos mayores a 10 años respectivamente) (Kang *et al.*, 2002; Kulikowska & Klimiuk, 2008; Renou *et al.*, 2008; Shouliang *et al.*, 2008).

El pH mostró una tendencia a aumentar con la edad del lixiviado, comportamiento que va de acuerdo con la reducción en la concentración de AGV's, debido a que los rellenos sanitarios jóvenes se encuentran en fase acidogénica y se produce fermentación anaerobia que conduce a la liberación de grandes cantidades de AGV's, los cuales representan hasta el 95% de la materia orgánica presente, a diferencia de lo que sucede en rellenos sanitarios maduros, los cuales se encuentran o inician su fase metanogénica, transformando los AGV's en metano y dióxido de carbono (Tchobanoglous *et al.*, 1994; Kurniawan *et al.*, 2006; Renou *et al.*, 2008; Kheradmand *et al.*, 2010).

Parámetros como la conductividad, la alcalinidad y la dureza, tienen una relación directamente proporcional, ya que dependen de la presencia de iones en los lixiviados (Kang *et al.*, 2002). De esta manera, se observa cómo a medida que aumenta la edad del lixiviado, disminuye la dureza y la alcalinidad. Así mismo, se reduce la presencia de los iones bicarbonato, carbonato, magnesio y calcio, lo cual disminuye por tanto la movilidad iónica y se ve reflejado en valores menores de conductividad.

Con relación a las variables indicadoras de Materia Orgánica (DQO, DBO, y COD) se observó una tendencia a disminuir a medida que aumentaba la edad del lixiviado. La relación DBO/DQO también decreció significativamente de 0.53 para LJ y 0.16 para LI, a valores cercanos a 0.09 en LM, lo cual es indicativo de la disminución de la biodegradabilidad de los lixiviados con respecto a la edad. En términos del comportamiento del nitrógeno, tanto el total y amoniacal como los nitratos, exhiben un comportamiento claro, disminuyendo a medida que aumenta la edad del lixiviado sanitario, puesto que en los vertederos jóvenes ocurre la desaminación de los aminoácidos y la destrucción de compuestos orgánicos (Kulikowska & Klimiuk, 2008). Ziyang *et al.*, (2009) encontraron que la variación del Nitrógeno presente en celdas de diferente edad fue alta en los primeros 4 años y se podía estabilizar en los 8 años siguientes; la relación NH₄⁺-N/NT decrecía también en el tiempo de un 97 a 56%, indicando que el porcentaje de otras especies como nitritos y nitratos se incrementan en los lixiviados maduros. Los autores recomiendan que debido a estas variaciones, tanto la materia orgánica como los compuestos de nitrógeno presentes en los lixiviados son especies importantes a tener en cuenta en estudios de los rellenos sanitarios.

Es importante notar, cómo los fenoles muestran la misma tendencia que otros parámetros como la materia orgánica. Por otro lado, no hay presencia cuantificable de contaminantes como HAP's y BTEX en los lixiviados estudiados, debido probablemente a que los residuos sólidos depositados en los diferentes rellenos sanitarios son de pro-

Tabla 2. Caracterización físico-química de los lixiviados

Parámetro	Unidades	LJ	LI	LM
pH	unid.	7,77-8,26	7,55-8,29	8,18-8,58
AGV's	meq L ⁻¹	70-295	70-100	45-62
Conductividad	mS cm ⁻¹	27,1-35,3	19,7-22,7	6,5-11,6
Alcalinidad (HCO ₃ ⁻)	mg CaCO ₃ L ⁻¹	14562-19122	8787-10296	1742-4230
Dureza total	mg CaCO ₃ L ⁻¹	2373-4324	1106-1863	882-577
Dureza cálcica	mg CaCO ₃ L ⁻¹	1026-1569	360-393	48-196
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	9181-25455	4295-6638	1106-1794
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	9306-13391	670-992	88-103
DBO ₅ /DQO	-	0,53-0,55	0,15-0,16	0,05-0,09
COD	mg L ⁻¹	7051-7835	1310	455
Nitrógeno Total Kjeldal	mg L ⁻¹	2184-2492	1736-2016	476-706
Nitrógeno orgánico	mg L ⁻¹	224-588	196-420	74-224
NH ₃ tot	mg L ⁻¹	1904-1988	1540-1694	252-632
NH ₃ no-ionizado	mg L ⁻¹	65-198	30-184	53
NH ₄ ⁺	mg L ⁻¹	1762-1923	1501-1510	199-579
NH ₃ no-ionizado / NH ₃ tot	mg L ⁻¹	0,03-0,10	0,02-0,11	0,08-0,21
Nitritos	mg L ⁻¹	3,7-5,3	2,7-8,6	0,4-4,4
Nitratos	mg L ⁻¹	371-451	223-325	62-73
PO ₄ ³⁻	mg L ⁻¹	3,2-47,5	8,9-31,7	1,8-10,5
Sólidos Totales (ST)	mg L ⁻¹	22418-33796	12893-17950	5472-9345
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg L ⁻¹	247-981	97-288	90-160
Sólidos Disueltos Totales (SDT)	mg L ⁻¹	22171-33228	12796-17775	5382-9185
Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)	mg L ⁻¹	136-884	61-162	56-69
Cl ⁻	mg L ⁻¹	2266-4200	1398-1928	241
Ca ⁺²	mg L ⁻¹	411-629	144-157	19-79
Mg ⁺²	mg L ⁻¹	323-715	179-353	127-165
Sulfatos	mg L ⁻¹	26,8	73,8	20,1
Fe	mg L ⁻¹	33,59	5,78	4,32
Mn	mg L ⁻¹	2,730	0,397	<0.368
Cd	mg L ⁻¹	<0.041	<0.041	<0.041
Pb	mg L ⁻¹	<0.053	<0.053	<0.053
Ni	mg L ⁻¹	0,115-0,190	0,287-0,300	0,102-0,145
Zn	mg L ⁻¹	0,597-0,698	0,307-0,406	0,086-0,119
Al	mg L ⁻¹	1,072-1,272	<0.644	1,870-3,298
Fenoles	mg L ⁻¹	4,82-10,09	6,68	<0.012
BTEX	mg L ⁻¹	<0.0001	<0.0001	<0.0001
HAP's	mg L ⁻¹	<0.0001	<0.0001	<0.0001

cedencia urbana, los cuales normalmente aportan bajos niveles de estos contaminantes comparados con residuos industriales y también debido los cambios bioquímicos y procesos físico-químicos que incluyen la disolución, adsorción, precipitación, dilución, volatilización y otros que influyen en la calidad del lixiviado y que se llevan a cabo en forma natural en el relleno (Kulikouska & Klimuiuk, 2008).

3.2. Pruebas ecotoxicológicas con *Daphnia pulex*

Los resultados de los bioensayos de toxicidad aguda con *Daphnia pulex* se muestran en la Tabla 3 y la Figura 2.

Se observa que la LC₅₀ y las UT presentan un comportamiento inversamente proporcional respecto de la edad del lixiviado, lo que puede estar asociado a los niveles de materia orgánica (Isidori *et al.*, 2003), dureza, conductividad, alcalinidad y cloruros. Adicionalmente, los lixiviados estudiados exhiben una presencia significativa de nitrógeno, el cual ha sido considerado uno de los contaminantes más importantes de los lixiviados, siendo sutotoxicidad asociada a la forma no ionizada (amoníaco), ya que su elevada solubilidad en lípidos facilita su paso a través de las membranas biológicas, causando daños en las superficies respiratorias (Alonso, 2006).

A pesar de que en los tres lixiviados existe una presencia significativa de Ni, Zn y Al, estas concentraciones son

menores a las reportadas por autores como Seco *et al.*, (2003), quienes encontraron que la LC_{50-48h} para metales como Ni y Zn son de 10,64 y 11,56 mg L⁻¹, respectivamente. Con relación a los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno, y xileno) y HAP's (hidrocarburos aromáticos policíclicos), éstos no fueron detectables en los lixiviados y los fenoles presentaron concentraciones menores a 25 mg L⁻¹ de fenol, valor que de acuerdo por Tisler *et al.*, (1997) causa efectos tóxicos a una LC_{50-48h} en *D. Magna*.

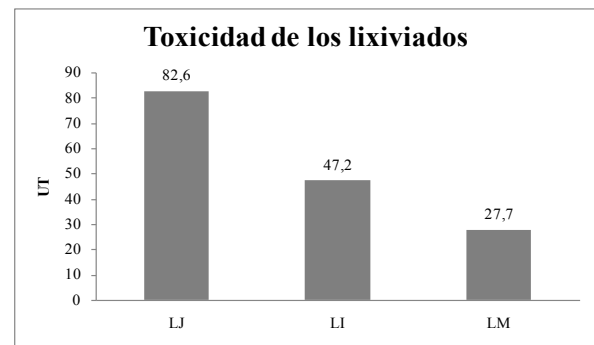


Figura 2. Comparación de la toxicidad entre lixiviados

Tabla 3. Resumen de la evaluación de la toxicidad de los tres lixiviados

Número de Bioensayos	Muestras					
	LIXIVIADO JOVEN -LJ		LIXIVIADO INTERMEDIO-LI		LIXIVIADO MADURO-LM	
	LC ₅₀ (%v/v)	Límites de confianza 95%	LC ₅₀ (% v/v)	Límites de confianza 95%	LC ₅₀ (%v/v)	Límites de confianza 95%
1	1,20	1,06 - 1,29	1,92	1,67 - 2,15	3,60	3,10 - 4,07
2	1,18	1,05 - 1,27	2,19	2,05 - 2,30	3,44	2,93 - 3,89
3	1,21	1,05 - 1,39	1,95	1,78 - 2,08	3,80	3,17 - 4,44
4	1,26	0,92 - 1,40	1,93	1,64 - 2,18		
5	1,05	0,86 - 1,14	2,39	2,20 - 2,54		
6	1,36	1,08 - 4,17	2,34	2,19 - 2,62		
Promedio (LC₅₀)		1,21		2,12		3,61
Promedio (UT)*		82,6		47,2		27,7
Desviación estándar		0,1016		0,2150		0,1804
C.V (%)		8,4		10,1		5,0

* Donde UT son unidades tóxicas, como $UT = 100/(\%) LC50$ (Pivato & Gaspari, 2006)

4. CONCLUSIONES

Los resultados de los parámetros físico-químicos analizados para los tres lixiviados estudiados, mostraron importantes relaciones entre la edad del lixiviado y las variaciones de sus características, encontrándose en general una disminución en su valor al aumentar la edad de los mismos.

Los ensayos de toxicidad aguda con *Daphnia pulex* mostraron cómo la edad del lixiviado y la toxicidad, guardan una relación inversamente proporcional, encontrándose valores de LC₅₀ en promedio, con el límite de confianza (95%) y el valor de UT de 1.21 y 1.08-4.17% V/V y 82,6 respectivamente, para el lixiviado joven (LJ); 2.12, 2.19-2.62 %V/V y 47.2 respectivamente para el lixiviado intermedio (LI) y 3.61, 3.17-4.44 % V/V, 27.7 respectivamente para el lixiviado maduro (LM), lo que ratifica la importancia de caracterizar cuidadosamente cada tipo de lixiviado debido a la variación en sus características y realizar pruebas ecotoxicológicas para determinar su potencial efecto tóxico.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar sus agradecimientos a Colciencias por la financiación de este proyecto, Emily Rivera-Laguna en la modalidad de beca-pasantía de Jóvenes Investigadores e Innovador "Virginia Gutiérrez de Pineda" y a la Universidad del Valle por la financiación del proyecto "Evaluación de la influencia de la edad de rellenos sanitarios municipales sobre la composición y toxicidad de los lixiviados".

6. BIBLIOGRAFIA

- ALONSO, A. 2006. Valoración del efecto de la degradación ambiental sobre los macroinvertebrados bentónicos en la cabecera del río Henares. *Ecosistemas*, 15, 101-105.
- APHA, AWWA & WEF. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, *American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation*, 21 st ed. Washington DC.
- BADERNA, D., MAGGIONI, S., BORIANI, E., GEMMA, S., MOLteni, M., LOMBARDO, A., COLOMBO, A., BORDONALI, S., ROTELLA, G., LODI, M. & BENFENATI, E. 2011. A combined approach to investigate the toxicity of an industrial landfill's leachate: Chemical analyses, risk assessment and in vitro assays. *Environmental Research*, 111, 603-613.
- BARATA C., D. J. BAIRD, A. J. NOGUEIRA, A. M. SOARES & M. C. RIVA. 2006. Toxicity of binary mixtures of metals and pyrethroid insecticides of *Daphnia magna* Straus. Implications for multi-substance risks assessment. *Aquatic Toxicology*, 78: 1-14.
- BORTOLOTTI, T., BERTOLDO, J. B., SILVEIRA, F. Z. D., DEFAVERI, T. M., SILVANO, J. & PICH, C. T. 2009. Evaluation of the toxic and genotoxic potential of landfill leachates using bioassays. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 28, 288-293.
- CASTILLO, G., DÍAZ, M., PICA, Y., RONCO, A., SOBREIRO, C., & BULUS, G. (2004). *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas*. Ciudad de Mexico: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- CHARLES, W., WALKER, L. & CORD-RUWISCH, R. 2009. Effect of pre-aeration and inoculum on the

- start-up of batch thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste. *Bioresource Technology*, 100, 2329-2335.
8. CHO, E., TAMEDA, K., HANASHIMA, M., YAMADA, T. & HIGUCHI, S. 2009. Toxicological evaluation of the chemical oxidation methods for landfill stabilization. *Waste Management*, 29, 1006-1011.
 9. GAETE, H. y K. PAREDES. 1996. Toxicidad de mezclas de contaminantes químicos sobre el Cladocero *Daphnia magna*. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 12, 23-28.
 10. GAJSKI, G., OREŠ ANIN, V. & GARAJ-VRHOVAC, V. 2012. Chemical composition and genotoxicity assessment of sanitary landfill leachate from Rovinj, Croatia. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78, 253-259.
 11. ISIDORI, M., LAVORGNA, M., NARDELLI, A. & PARRILLA, A. 2003. Toxicity identification evaluation of leachates from municipal solid waste landfills: a multispecies approach. *Chemosphere* 52, 85-94.
 12. JEMEC, A., TIŠLER, T. & ŽGAJNAR-GOTVAJN, A. 2012. Assessment of Landfill Leachate Toxicity Reduction After Biological Treatment. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 62, 210-221.
 13. KALKA, J. 2012. Landfill leachate toxicity removal in combined treatment with municipal wastewater. *The Scientific World Journal*, 2012.
 14. KANG, K., SHIN, H.S. & PARK, H. 2002. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research*, 36, 4023-4032.
 15. KHERADMAND, S., KARIMI-JASHNI, A., & SARTAJ, M. (2010). Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system. *Waste Management*, 1025-1031.
 16. KJELDSSEN, P., BARLAZ, M. A., ROOKER, A. P., BAUN, A., LEDIN, A. & CHRISTENSEN, T. H. 2002. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32, 297-336.
 17. KULIKOWSKA, D. & KLIMIUK, E. 2008. The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99, 5981-5985.
 18. KURNIAWAN, T., LO, W.-H., & CHAN, G. 2006. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 80-100.
 19. LAMBOLEZ, L., VASSER, P., FERARD, JF. & GISBERT, T. 1994. The environmental risks of industrial waste disposal: an experimental approach including acute and chronic toxicity studies. *Ecotox Environ Saf*, 28:317-328.
 20. LEE, A.H., NIKRAZ, H. & HUNG, Y.T. 2010. Influence of Waste Age on Landfill Leachate Quality. *International Journal of Environmental Science and Development*. 1, 347-350.
 21. PIVATO, A. & GASPARI, L. 2006. Acute toxicity test of leachates from traditional and sustainable landfills using luminescent bacteria. *Waste management*, 26, 1148-55.
 22. RENO, S., GIVAUDAN, J.G., POULAIN, S., DIRAS-SOUYAN, F. & MOULIN, P. 2008. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150 468-493.
 23. RIBÉ, V., NEHRENHEIM, E., ODLARE, M., GUSTAVSSON, L., BERGLIND, R. & FORSBERG, Å. 2012. Ecotoxicological assessment and evaluation of a pine bark biosorbent treatment of five landfill leachates. *Waste Management*, 32, 1886-1894.
 24. SECO, J. I., FERNÁNDEZ-PEREIRA, C., & VALE, J. 2003. A study of the leachate toxicity of metal-containing solid wastes using *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56, 339-350.
 25. SHOULIANG, H., BEIDOU, X., HAICHAN, Y., LIANS-HENG, H., SHILEI, F. & HONGLIANG, L. 2008. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. *J. Environ. Sci.* 20, 492-498.
 26. SILVA, J., G. TORREJON, E. BAY-SCHMITH & A. LARRAIN. 2003. Calibración de bioensayo de toxicidad aguda con *Daphnia pulex* (crustacea, Cladocera) usando tóxico de referencia. *Gayana*, 67(1): 87-96.
 27. SSPD - SUPERINTENDENCIA DE SERVICIOS PÚBLICOS DOMICILIARIOS. 2010. Situación de la disposición final de los residuos sólidos en Colombia. Diagnóstico 2009. Bogotá D.C.: La Superintendencia. 65 p.
 28. TCHOBANOGLOUS, G., THEISEN, H. & VIGIL, S. 1994. Gestión integral de residuos sólidos. Ciudad de México. McGraw-Hill/ Interamericana de España S.A.
 29. THOMAS, D.J.L., TYRREL, S.F., SMITH, R. & FARRROW, S. 2009. Bioassays for the evaluation of landfill leachate toxicity. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. Part B 12, 83-105.
 30. TISLER, T., & ZAGORC-KONCAN, J. 1997. Comparative Assessment of Toxicity of Phenol, Formaldehyde, and Industrial Wastewater to Aquatic. *Water, Air, and Soil Pollution*, 97, 315-322.
 31. TÖRÖKNÉ, A. 2004. Sensitivity evaluation of the Daphtoxkit and Thamnotoxkit microbiotests on blind samples. *Journal of Applied Toxicology*, 24, 323-326.
 32. TROSCHINETZ, A. M. & MIHELICIC, J. R. 2009. Sustainable recycling of municipal solid waste in developing countries. *Waste Management*, 29, 915-923.
 33. USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1990. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organism. Fourth Edition. Report 600/4-90/027F.
 34. USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2000. Biosolids technology fact sheet. EPA 832-F-00-061. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, D.C., USA.
 35. VISVANATHAN, C., TRÄNKLER, J., GONGMING, Z., NAIR, L., SANKARAN, S., KURUPARAN, P., NORBU, T. & SHAPKOTA, P. (2004). State of the Art Review: Landfill Leachate Treatment. *En: TECHNOLOGY*, A. I. & UNIVERSITY, T. (eds.). Shanghai.
 36. ZIYANG, L., ZHAO, Y., YUAN, T., SONG, Y., CHEN, H., ZHU, N., & HUAN, R. (2009). Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages. *Science of the Total Environment*, 407, 3385-3391.

Adsorción de 4-nitrofenol desde solución en agua y en tolueno sobre carbonizados de huesos de pollo, bovino y porcino

Ana María García¹, Liliana Giraldo¹, Juan Carlos Moreno²

¹ Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Carrera 30 No 45-03, Bogotá Colombia.

² Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Carrera 1 este No 18A-10, Bogotá, Colombia.

4-nitrophenol adsorption from solution in water and toluene on carbonized of chicken, bovine and porcine bones

Adsorció de 4-nitrofenol des de solucions en aigua i en toluè sobre carbonitzats d'ossos de pollastre, boví i porcí.

Recibido: 27 de mayo de 2012; revisado: 1 de octubre de 2012; aceptado: 4 de octubre de 2012

RESUMEN

Se llevó a cabo la adsorción de 4-nitrofenol, desde soluciones de agua y tolueno, sobre carbonizados de huesos de pollo, bovino y porcino y se construyeron isotermas de adsorción, que se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Prausnitz – Radke. Se observa que los datos experimentales presentan mejores correlaciones con el modelo de Freundlich para la mayoría de las muestras y que la capacidad máxima de adsorción del soluto en los sólidos, calculada con el modelo de Langmuir se encuentra entre 43,2 y 56,4 mg de 4-nitrofenol/g de sólido para la serie de sólidos probados en solución acuosa y entre 53,6 y 109,7 mg de 4-nitrofenol/g de sólido para la serie de muestras probadas en tolueno.

Se realizaron determinaciones de entalpías de inmersión del carbonizado de hueso de bovino en atmósfera de nitrógeno a 1073 K, HB8N, en soluciones acuosas de 4-nitrofenol a diferentes concentraciones. Los resultados obtenidos para las entalpías de inmersión muestran que conforme aumenta la concentración de 4-nitrofenol en las soluciones de inmersión, hay un aumento de dichas entalpías, lo cual está relacionado con la capacidad de adsorción de los sólidos empleados.

Palabras clave: carbonizado de hueso, adsorción, 4-nitrofenol, isoterma de adsorción, solución en agua, solución en tolueno, entalpía de inmersión.

SUMMARY

The adsorption of 4-nitrophenol from water and toluene solutions on chicken, bovine and porcine bones carbonized was carried out and adsorption isotherms were built, which fitted to the Langmuir, Freundlich, and Prausnitz – Radke models. It is noted that the experimental data show better correlation with the Freundlich model for most samples and the maximum adsorption capacity of the solute in solids, calculated using the Langmuir model is between 43.2 and 56.4 mg of 4-nitrophenol / g solid, for solids series tested in aqueous solution and between 53.6

and 109.7mg of 4-nitrophenol / g solid, for solids series tested in toluene.

Immersion enthalpies of bovine bone carbonized under nitrogen to 1073 K, HB8N in aqueous solutions of 4-nitrophenol at different concentrations were measured. The results obtained for the immersion enthalpies show that with increasing concentration of 4-nitrophenol in immersion solutions, there is an increase in these enthalpies, which is related to the adsorption capacity of the solids employed.

Keywords: bone carbonized adsorption, 4-nitrophenol, adsorption isotherm, solution in water, solution in toluene, immersion enthalpy.

RESUM

Es va dur a terme l'adsorció de 4-nitrofenol, des de solucions d'aigua i toluè, sobre carbonitzats d'ossos de pollastre, boví i porcí i es van construir isotermes d'adsorció, que es van ajustar als models de Langmuir, Freundlich i Prausnitz - Radke. S'observa que les dades experimentals presenten millor correlació amb el model de Freundlich per a la majoria de les mostres i que la capacitat màxima d'adsorció del solut en els sòlids, calculada amb el model de Langmuir es troba entre 43,2 i 56,4 mg de 4-nitrofenol/g de sòlid, per a la sèrie de sòlids provats en solució aquosa i entre 53,6 i 109,7 mg de 4-nitrofenol/g de sòlid per a la sèrie de mostres assajades en toluè.

Es van realitzar determinacions de les entalpies d'immersió del carbonitzat d'os de boví en atmosfera de nitrogen a 1073K, HB8N, en solucions aquoses de 4-nitrofenol a diferents concentracions. Els resultats obtinguts per les entalpies d'immersió mostren que a mesura que augmenta la concentració de 4-nitrofenol en les solucions d'immersió, hi ha un augment de les entalpies, la qual cosa està relacionada amb la capacitat d'adsorció dels sòlids empleats.

Paraules clau: carbonitzat d'os, adsorció, 4-nitrofenol, isoterma d'adsorció, solució en aigua, solució en toluè, entalpía d'immersió.

INTRODUCCIÓN

Los adsorbentes con contenidos de carbono son utilizados para remover compuestos orgánicos en solución ⁽¹⁾. Su versatilidad y eficiencia para remover diferentes sustancias radica en su capacidad de adsorción, la cual se puede atribuir a su área específica y a su naturaleza química, asociada a los sitios activos o complejos superficiales de oxígeno. En solución acuosa se explica su capacidad de adsorción tanto de moléculas disociadas como sin disociar por medio de interacciones electrostáticas entre la superficie del carbonizado y la molécula de soluto disociado, y cuando el soluto está sin disociar por medio de su acumulación en la superficie del sólido debido a interacciones hidrofóbicas entre el soluto y el solvente o por afinidad específica entre el soluto y el sólido ⁽¹⁾.

El 4-nitrofenol se utiliza en la síntesis de medicamentos, colorantes, fungicidas y plaguicidas. El contenido de este compuesto en aguas residuales de industrias dedicadas a este tipo de actividades es inminente y representa peligros en la salud humana por ser altamente tóxico y causar trastornos sanguíneos ⁽²⁾. La exposición al 4-nitrofenol se presenta por contacto directo o por ingerir agua o alimentos que contienen esta sustancia por la acción de pesticidas. Los nitrofenoles se consideran contaminantes prioritarios en aguas potables y el estudio de su adsorción en diferentes adsorbentes se realiza ampliamente ⁽³⁻⁶⁾. Se encuentra que cuando las concentraciones de 4-nitrofenol son bajas puede emplearse como método de purificación la adsorción en fase líquida con sólidos porosos haciendo uso de sus propiedades texturales y químicas ⁽⁷⁾.

La determinación de la entalpía de inmersión, ΔH_{inm} , se realiza para conocer la interacción entre el sólido y una fase líquida, en este caso, la entalpía de inmersión será proporcional a: la magnitud de la superficie sólida, ya que para un sistema sólido-líquido dado la entalpía de inmersión se incrementa con el área superficial disponible y la naturaleza química del líquido ^(8,9).

El presente estudio muestra la adsorción de 4-nitrofenol desde solución en agua y en tolueno empleando carbonizados provenientes del tratamiento térmico de huesos de pollo, bovino y porcino, los cuales fueron sometidos a una temperatura de 1073 K en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de dióxido de carbono, aprovechando el contenido de carbono fijo en su estructura y que hacen parte de los desechos de las industrias cárnicas. Los carbonizados fueron caracterizados utilizando diferentes técnicas, entre ellas, la determinación de sitios activos, el punto de carga cero, la adsorción física de nitrógeno a 77 K y la calorimetría de inmersión. De acuerdo con los resultados de estos ensayos se obtuvieron sólidos mesoporosos en donde prima el contenido de grupos básicos sobre los ácidos, con áreas superficiales entre 81 y 180 m²/g y volúmenes de microporo (DR) hasta de 0,065 cm³/g ^(10,11).

MATERIALES Y MÉTODOS

El adsorbato empleado para realizar los ensayos de adsorción es 4-nitrofenol Merck (99,5 % de pureza). Se prepararon soluciones utilizando como solventes agua desionizada y tolueno Merck (99,9 % de pureza) a 303 K. Las cantidades del soluto en solución se analizaron por espectrofotometría UV-vis en un espectrofotómetro Genesis 10 UV a una longitud de onda de 316 nm para las soluciones acuosas y a 286 nm para las soluciones en tolueno.

Con los resultados de la adsorción de 4-nitrofenol desde solución en agua y en tolueno se construyeron isotermas sin ajuste del pH y en rangos de concentración que variaron desde 50 hasta 500 mg/L. En los ensayos de adsorción se pusieron en contacto aproximadamente 100 mg de los diferentes carbonizados con 25 mL de la solución de 4-nitrofenol a diferentes concentraciones, a temperatura de 293,0 ± 0,5 K, con agitación constante a 100 rpm y durante un periodo de 8 días para asegurar que se alcanza el equilibrio.

Con el propósito de comparar la capacidad de adsorción de los carbonizados con los huesos precursores, se determinaron isotermas de adsorción para los huesos sin recibir ningún tratamiento térmico, siguiendo el procedimiento anteriormente descrito.

Además, con el fin de evaluar las interacciones entre los diferentes materiales adsorbentes y el adsorbato, se determinaron entalpías de inmersión en agua y en soluciones de 4-nitrofenol en agua a diferentes concentraciones para el carbonizado de hueso de bovino. Para dicha determinación se usó un microcalorímetro de conducción de calor ⁽¹²⁾ con una celda calorimétrica en acero inoxidable. Se adicionó a la celda 8 mL de la solución a utilizar, se pesó 0,100 mg de carbonizado y se colocó en una ampollita de vidrio, está a su vez se ubicó dentro de la celda. Se dejó estabilizar la línea base y inició el registro del potencial eléctrico por un periodo de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 20 segundos; se efectuó luego la inmersión del sólido en la solución y se registraron los cambios térmicos resultantes hasta que se estabilizó nuevamente la línea base, una vez transcurrido dicho tiempo se realizó la calibración térmica.

La nomenclatura que se utilizó para nombrar las muestras que se emplearon en este trabajo es la siguiente: HA, HB y HP para los huesos de pollo, bovino y porcino respectivamente, HAC8, HBC8, y HPC8 para las muestras tratadas con dióxido de carbono a 1073 K y HAN8, HBN8 Y HPN8 para las muestras tratadas con nitrógeno a 1073 K.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación de las características texturales de los carbonizados se llevó a cabo por medio de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, en la Figura 1 se muestran las isotermas para los carbonizados de bovino.

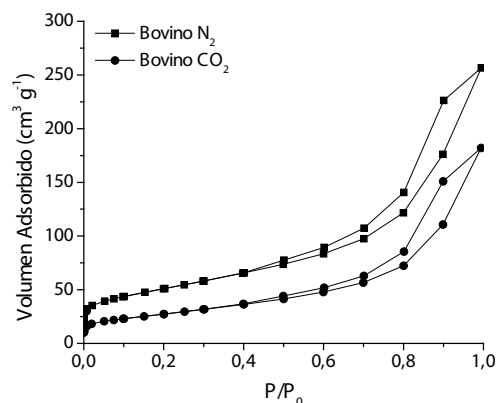


Figura 1. Isotermas de N₂ para carbonizados de bovino.

Todos los carbonizados tienen características similares, presentan isoterma tipo IV propias de los sólidos mesoporosos con ciclos de histéresis H3 asociados a las geometrías de los capilares con forma de hendidura abierta con paredes paralelas y de cuerpos anchos, cuellos cortos y estrechos^(10, 11). En la Tabla 1 se muestran los parámetros texturales de todos los carbonizados.

Tabla 1. Parámetros texturales de los carbonizados.

	HBN8	HPN8	HAN8	HBC8	HPC8	HAC8
Área superficial (m ² /g)	180	104	127	99	114	81
Vo (cm ³ /g)	0,065	0,035	0,034	0,034	0,039	0,025
V meso (cm ³ /g)	0,21	0,22	0,15	0,14	0,15	0,16
V Total (cm ³ /g)	0,27	0,26	0,18	0,17	0,19	0,18
Diámetro promedio de poro (nm)	3,6	3,7	3,6	3,6	3,6	3,7

Los carbonizados que tienen una mayor área superficial son las muestras HBN8, HAN8 y HPC8, lo que muestra un mayor ataque al precursor con el tratamiento térmico de nitrógeno y dióxido de carbono. De acuerdo con estas características, a continuación se analiza la capacidad de adsorción de 4-nitrofenol de dichos sólidos.

Las isoterma de adsorción de 4-nitrofenol sobre los huesos de pollo, bovino y porcino muestran que estos materiales adsorben en la máxima concentración de equilibrio valores que varía entre 10,6 y 12,5 mg nitrofenol/g de adsorbente en solución acuosa, tal como se observa en la Figura 2. Esto se debe en gran medida a la porosidad insipiente de la matriz ósea, la cual se desarrolla empleando los tratamientos térmicos con nitrógeno y dióxido de carbono a alta temperatura.

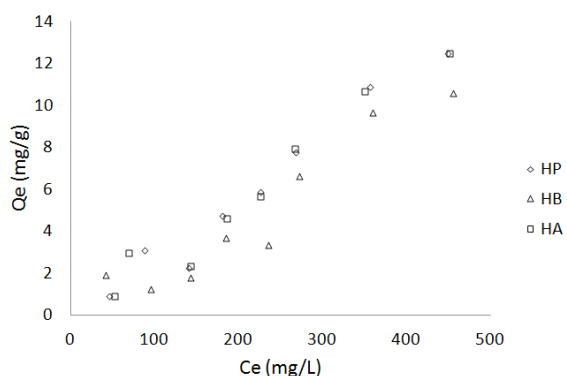


Figura 2. Isoterma de adsorción de 4-nitrofenol sobre huesos desde solución acuosa.

Sobre los carbonizados de pollo, bovino y porcino, la adsorción de 4-nitrofenol en solución acuosa es superior a la que presentan los huesos, siendo mayor para las muestras tratadas con dióxido de carbono. Teniendo en cuenta la capacidad máxima de adsorción calculada con el modelo de Langmuir para cada muestra y reportadas en la Tabla 2, la adsorción desde solución acuosa se encuentra en un rango de 43,2 y 52,7 mg/g para las muestras tratadas con nitrógeno y en un rango de 47,5 y 56,4 mg/g para las muestras tratadas con dióxido de carbono. En las Figuras 3 y 4 se muestran las isoterma de adsorción experimental en solución acuosa para los carbonizados, con las cuales se puede confirmar que las propiedades físicas y químicas que tienen los huesos se modifican con el proceso de carbonización mejorando la capacidad de adsorción de 4-nitrofenol. Es importante mencionar que

esto se debe no solo al desarrollo de la área superficial sino al contenido de grupos ácidos y básicos que interactúan con el adsorbato.

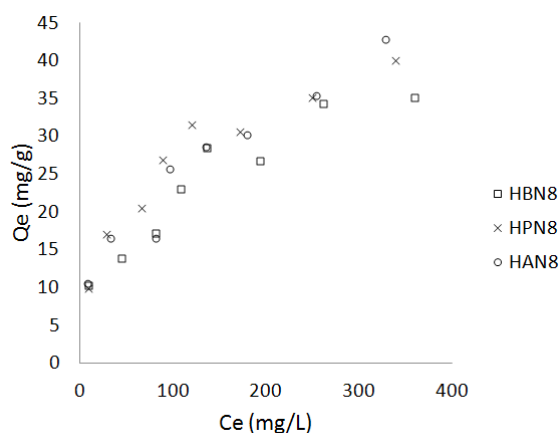


Figura 3. Isoterma de adsorción de 4-nitrofenol desde solución acuosa sobre carbonizados en atmósfera de N₂.

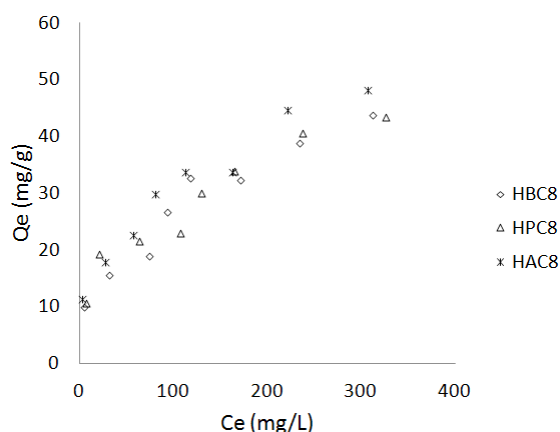


Figura 4. Isoterma de adsorción de 4-nitrofenol desde solución acuosa sobre carbonizados en atmósfera de CO₂.

La capacidad de adsorción de 4-nitrofenol sobre los carbonizados desde las soluciones de tolueno presenta valores menores para los carbonizados tratados con dióxido de carbono en comparación con los tratados con nitrógeno. Esto puede ser atribuido a los cambios que ocurren en la superficie del sólido por efecto de la atmósfera de carbonización, de esta forma la adsorción del 4-nitrofenol es mayor para los carbonizados en N₂ que presentan mayores valores de acidez y de basicidad superficial. La capacidad de adsorción para estos carbonizados está entre 53,6 y 68,7 mg/g mientras que para los carbonizados tratados con nitrógeno está entre 59,4 y 109,7 mg/g como se muestra en la Tabla 2. Las Figuras 5 y 6 muestran las isoterma experimental de adsorción de 4-nitrofenol desde tolueno sobre los carbonizados.

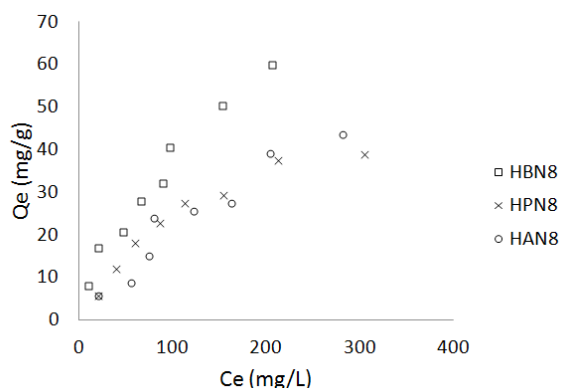


Figura 5. Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol desde tolueno sobre carbonizados en atmosfera de N_2 .

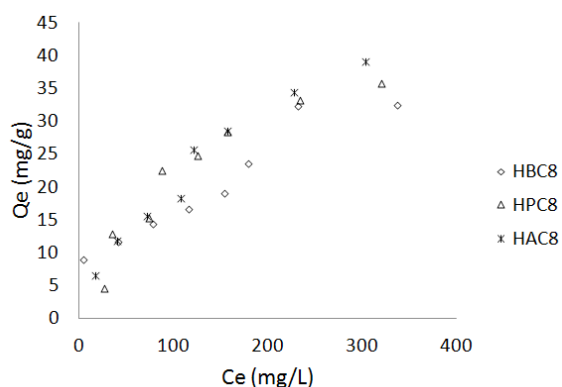


Figura 6. Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol desde tolueno sobre carbonizados en atmosfera de CO_2 .

Se realizaron los correspondientes ajustes de los resultados experimentales de las isotermas a los modelos de Langmuir, Freundlich y Prausnitz - Radke para cada una de las muestras, tanto en agua como en tolueno con la finalidad de describir la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes. Los resultados experimentales que se ajustaron a los tres modelos se evaluaron por el método de mínimos cuadrados con la optimización de Rosenbrok y quasi-Newton. Se considero para todos los casos que las isotermas que mejor se ajustaron a los datos experimentales son aquellas que presentan un coeficiente de correlación cercano a 1.

Los ajustes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Prausnitz - Radke se realizaron empleando las expresiones 1, 2 y 3 que se muestran a continuación:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{ob}} + \left(\frac{1}{Q_o}\right) C_e \quad (1)$$

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

$$\ln \left(\frac{k \cdot C_e}{Q_e} - 1 \right) = \ln \left(\frac{k}{f} \right) + n * \ln C_e \quad (3)$$

En la expresión 1, C_e representa la concentración de equilibrio del adsorbato en unidades de mg/L, Q_e muestra la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente expresada en mg/g y Q_o y b son constantes

relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y la constante de adsorción, respectivamente ⁽¹³⁾.

En la expresión 2, $\ln C_e$ representa el logaritmo natural de la concentración de equilibrio del adsorbato en unidades de mg/L, $\ln Q_e$ muestra el logaritmo natural de la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente expresada en mg/g. Graficando $\ln Q_e$ en función de $\ln C_e$, se obtiene una línea recta con pendiente $1/n$ asociada con la intensidad de adsorción ⁽¹⁴⁾.

En la expresión 3, C_e y Q_e tienen el mismo significado que en el modelo de Langmuir y Freundlich, el significado de k y f equivale al de Q_o y b , respectivamente, en tanto que n , constituye un factor empírico de correlación ⁽¹⁴⁾.

De acuerdo con los ajustes realizados, se puede observar que los datos experimentales ajustan mejor al modelo de Freundlich en la mayoría de las muestras con respecto a los otros modelos, aunque para algunos sólidos el modelo de Prausnitz Radke muestra resultados favorables debido a los tres parámetros de ajuste que utiliza. El modelo de Langmuir no tiene los mejores coeficientes de correlación, sin embargo, describe satisfactoriamente la capacidad máxima de adsorción de los sólidos en la mayoría de las muestras. En las Tablas 2 y 3 se muestran los valores de las constantes de los modelos de Langmuir, Freundlich y Prausnitz - Radke.

Tabla 2. Constantes de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Solvente	Muestra	Langmuir			Freundlich		
		Q_o (mg/g)	b (L/mg)	R2	K ($L^{1/n} mg^{1-1/n}$)	n	R2
Tolueno	HBC8	54,4	0,005	0,820	0,101	0,850	0,924
	HBN8	97,1	0,007	0,847	0,304	0,916	0,970
	HPC8	53,6	0,007	0,695	0,167	1,168	0,844
	HPN8	59,4	0,007	0,944	0,151	0,914	0,940
	HAC8	68,7	0,004	0,897	0,150	0,979	0,982
	HAN8	109,7	0,002	0,322	0,192	1,087	0,921
Agua	HBC8	56,1	0,010	0,916	0,175	1,008	0,934
	HBN8	44,3	0,010	0,941	0,201	1,559	0,924
	HPC8	47,5	0,016	0,921	0,149	0,882	0,936
	HPN8	43,2	0,019	0,977	0,159	1,045	0,974
	HAC8	56,4	0,014	0,939	0,159	0,804	0,956
	HAN8	52,7	0,009	0,878	0,145	0,949	0,913

Tabla 3. Constantes de las isotermas de Prausnitz - Radke.

Solvente	Muestra	Prausnitz - Radke			
		K (L/g)	f (mg/g)	n	R2
Tolueno	HBC8	49,8	1,739	0,495	0,956
	HBN8	3,68	3,977	0,353	0,912
	HPC8	5,54	2,445	0,459	0,433
	HPN8	22,4	2,068	0,457	0,740
	HAC8	10,9	1,334	0,384	0,947
	HAN8	6,15	0,739	0,250	0,341
Agua	HBC8	8,39	6,747	0,573	0,972
	HBN8	17,6	4,368	0,602	0,973
	HPC8	13,4	7,442	0,620	0,981
	HPN8	12,8	8,581	0,646	0,991
	HAC8	10,6	9,949	0,610	0,981
	HAN8	21,6	3,853	0,565	0,969

La isoterma de Freundlich representa la fisorción de 4-nitrofenol sobre el material adsorbente, asumiendo que la superficie de este es energéticamente heterogénea y dis-

pone de varios centros activos, en donde las moléculas adsorbidas no tienen interacciones laterales entre ellas pero si han perdido por lo menos dos grados de libertad⁽⁶⁾. Para la muestra HBN8, que presenta el valor de área superficial más alto de 180 m²/g, se realizaron determinaciones de la entalpía de inmersión en soluciones acuosas de 4-nitrofenol a diferentes concentraciones. La Figura 7 muestra un termograma típico obtenido para la calorimetría de inmersión. El primer pico corresponde a la inmersión del sólido en la solución de 4-nitrofenol y el segundo pico corresponde a la calibración eléctrica que se realiza al disipar un trabajo eléctrico conocido dentro de la celda.

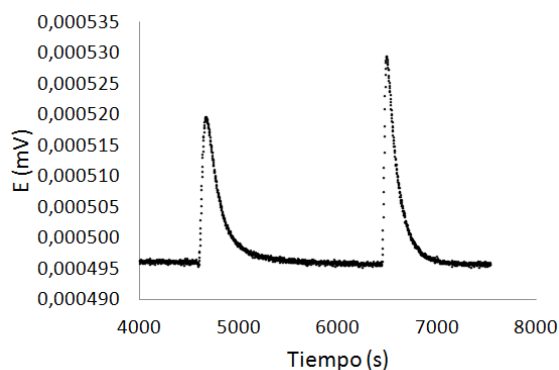


Figura 7. Termograma obtenido para la muestra HBN8 en solución de 4-nitrofenol de 300 mg/L.

Esta medida permitió identificar como es el comportamiento energético entre el adsorbato y el adsorbente, los valores obtenidos para las entalpías de inmersión son de carácter exotérmico, y se observa que hay un aumento progresivo en los valores de las entalpías de inmersión cuando aumentan las concentraciones de las soluciones de 4-nitrofenol. En la Figura 8 se muestra la correlación entre las entalpías de inmersión y las concentraciones de los líquidos de inmersión.

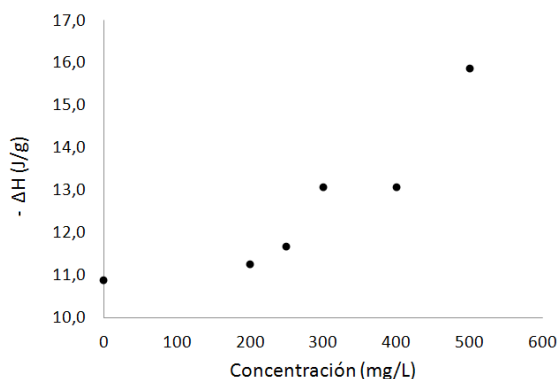


Figura 8. Entalpías de inmersión para la muestra HBN8 en función de la concentración del líquido de inmersión.

CONCLUSIONES

El tratamiento térmico con nitrógeno y dióxido de carbono que se realizó a los huesos, modificó considerablemente la capacidad de adsorción de 4-nitrofenol de estos sólidos. Sin embargo, es posible emplear la matriz ósea como material adsorbente en soluciones donde el contenido de 4-nitrofenol sea bajo.

La capacidad de adsorción de los carbonizados varía de acuerdo con el tratamiento térmico realizado y permite evidenciar que para la adsorción del 4-nitrofenol desde solución en tolueno las muestras con mayor capacidad de adsorción son las tratadas en atmósfera de N₂, con valores entre 59,4 y 109,7 mg/g; en tanto que para las soluciones acuosas las mayores capacidades de adsorción del adsorbato se obtienen para las tratadas en atmósfera de CO₂.

Las entalpías de inmersión permiten comparar el tipo de interacción que ocurre entre los carbonizados y el adsorbato cuando varían las concentraciones de las soluciones de mojado. Si la concentración de 4-nitrofenol es alta hay una mayor interacción entre dichas moléculas y los sitios activos de los carbonizados, lo cual genera una mayor entalpía de inmersión.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia, Dirección de Investigaciones de la Sede Bogotá (DIB) código DIB-13763 y al Programa de Jóvenes Investigadores de Colciencias. Además, al Convenio Marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al Acta de Acuerdo entre los Departamentos de Química de las dos universidades.

BIBLIOGRAFÍA

- 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).
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). *Reseña toxicológica de los nitrofenoles*. GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública, Atlanta (1992).
- Chai Xiaoli, Zhao Youcai. Adsorption of phenolic compound by aged-refuse. *Journal of Hazardous Materials*, 1, 137, 410-417 (2006).
- Qing-Song Liu, Tong Zheng, Peng Wang, Ji-Ping Jiang, Nan Li. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 2-3, 157, 348-356 (2010).
- José C. Lazo-Cannata, Antonio Nieto-Márquez, Andrés Jacoby, Ana L. Paredes-Doig, Amaya Romero, María R. Sun-Kou, José Luis Valverde. Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength. *Separation and Purification Technology*, 2, 80, 217-224 (2011).
- K. Haghbeen, Raymond L. Legge. Adsorption of phenolic compounds on some hybrid xerogels *Chemical Engineering Journal*, 1, 150, 1-7 (2009).
- Md. Ahmaruzzaman. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143, 48-67 (2008).
- Silvestre-Albero, J.; Gómez, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by Immersion calorimetry. *Colloids Surf. A*. 187, 151-165 (2001).

-
9. Angel Menéndez, J. On the use of Calorimetric Techniques for the Characterization of Carbons. A Brief Review. *Termochimica*, 312, 79-86 (1998).
 10. Y.S. Murillo-Acevedo. Estudio de adsorción de fenol y 2,4-dinitrofenol desde solución acuosa sobre materiales porosos obtenidos a partir de huesos de bovino, porcino y pollo. Tesis de Maestría. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia (2011).
 11. Y.S. Murillo-Acevedo, L. Giraldo and J.C. Moreno-Piraján. Characterization of the Adsorption of 2,4-Dinitrophenol from Aqueous Solution onto Bovine Bone Char by Immersion Calorimetry. *Adsorption Science & Technology*, 8-9, 28, 789-796 (2010).
 12. G. A. Rodríguez, L. Giraldo, J. C. Moreno. Evaluación de la señal calorimétrica en una unidad de conducción de calor, como herramienta en la caracterización de carbones activados. *Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada*, 68, 551, 33-37 (2011).
 13. L. Giraldo, J.C. Moreno. Immersion enthalpy and the constant of Langmuir model in the 3-chloro phenol adsorption on activated carbon *J. Thermal Analysis Calorimetry*, 100, 2, 695-700 (2010).
 14. Hamdaouia, O.; Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 401-411 (2007).

Estudio y preparación de CoFe_2O_4 por la técnica de electrospinning

Martha S. Cortés^{1*}, Sagrario M. Montemayor¹, Juan Genaro Osuna-Alarcón¹, Antonio F. Fuentes²

¹Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza y José Cárdenas Valdés; Col. República, C.P. 25280; Saltillo, Coahuila; México. ² CINVESTAV Unidad Saltillo, Apdo. Postal 663, Saltillo Coahuila, 25000.

Study and preparation of CoFe_2O_4 by electrospinning technique

Estudi i preparació de CoFe_2O_4 per la tècnica d'electrospinning

Recibido: 16 de julio de 2012; revisado: 15 de mayo de 2013; aceptado: 22 de mayo de 2013

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue la preparación de nanofibras magnéticas de ferrita de cobalto, utilizando como soporte polivinilpirrolidona (PVP) o alcohol polivinílico (PVA) mediante la técnica de electrospinning.

La estabilidad térmica de los precursores y de las nanofibras obtenidas se estudió mediante análisis termogravimétrico, mientras que la interacción química de los reactivos fue analizada por espectroscopia de infrarrojo. Mediante difracción de rayos X se identificaron las nanofibras del producto obtenido del tratamiento térmico de los precursores, donde la fase encontrada principalmente corresponde a CoFe_2O_4 . Los tamaños de promedio de las nanofibras de $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVP}$ tratadas térmicamente a 300 y 700°C son de 10-60 nm y 40-200 nm y para las nanofibras de $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVA}$ a 300 y 700°C son de 16-46 nm y 34-114 nm, los cuales fueron calculados usando la ecuación de Scherrer y el pico principal de difracción. Los tratamientos térmicos para la formación de las nanofibras magnéticas permitieron la obtención de muestras con un intervalo de valores de magnetización de saturación en las muestras $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVP}$ de 32.7 a 61.4 emu/g y para las muestras $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVA}$ de 41.1 a 74.4 emu/g.

Palabras clave: Electrospinning, Ferrita de cobalto, Polivinilpirrolidona y Alcohol Polivinílico.

SUMMARY

The aim of this work was the preparation of nanofibers magnetic cobalt ferrite, using as support Polyvinylpyrrolidone (PVP) or Polyvinyl alcohol (PVA) by electrospinning technique.

The thermal stability of the precursor and the nanofibers obtained was studied by thermogravimetric analysis, while the chemical interaction of the reactants was analyzed by infrared spectroscopy. X-ray diffraction identified the product obtained nanofibers heat treatment of the precursor, wherein the phase mainly found corresponds to CoFe_2O_4 . The average size of nanofibers $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVP}$ thermally treated at 300 to 700°C is 10-60 nm and 40-200 nm and

nanofibers $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVA}$ at 300 and 700°C are 16-46 nm and 34-114 nm, which were calculated using the Scherrer equation and the main diffraction peak. Heat treatments for the formation of magnetic nanofibers allowed obtaining samples with a range of values of magnetization in the samples $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVP}$ 32.7 to 61.4 emu/g for samples $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVA}$ 41.1 to 74.4 emu / g.

Key words: Electrospinning, Cobalt Ferrite, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinyl alcohol.

RESUM

L'objectiu d'aquest treball va ser la preparació de nanofibras magnètiques de ferrita de cobalt, utilitzant com a suport polivinilpirrolidona (PVP) o alcohol polivinílic (PVA), mitjançant la tècnica d'electrospinning.

L'estabilitat tèrmica dels precursores i de les nanofibras obtingudes es va estudiar mitjançant anàlisi termogravimètric, mentre que la interacció química dels reactius va ser analitzada per espectroscòpia d'infraroig. Mitjançant la difracció de raigs X es van identificar les nanofibras del producte obtingut a partir del tractament tèrmic dels precursores, on la fase trobada principalment correspon a CoFe_2O_4 . Les dimensions mitjanes de les nanofibras de $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVP}$ tractades tèrmicament a 300 i 700 °C són de 10-60 nm i 40-200 nm i per les nanofibras de $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVA}$ tractades a 300 i 700 °C són de 16-46 nm i 34-114 nm, que van ser calculades utilitzant l'equació de Scherrer i el pic principal de difracció. Els tractaments tèrmics per a la formació de les nanofibras magnètiques varen permetre l'obtenció de mostres amb un interval de valors de magnetització de saturació en les mostres $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVP}$ de 32.7 a 61.4 emu/g i per les mostres $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVA}$ de 41.1 a 74.4 emu/g

Palabras clave: Electrospinning, Ferrita de cobalt, Polivinilpirrolidona i Alcohol polivinílic.

INTRODUCCIÓN

Las ferritas en general, son de gran interés debido a sus propiedades magnéticas y eléctricas, así como por sus aplicaciones tecnológicas ⁽¹⁾, en especial para medios de grabación magnética ⁽²⁾.

La técnica de electrospinning ha sido ampliamente utilizada para la obtención de nanofibras con buenas propiedades magnéticas y eléctricas ^(2,3) a partir de una gran cantidad de polímeros ⁽⁴⁾ como la polivinilpirrolidona (PVP), alcohol polivinílico (PVA), polietileno (PE), poliestireno (PS), poliacrilonitrilo (PAN) ^(5,6) y quitosán ⁽⁷⁾ para aplicaciones de filtrado, ópticas y electrónicas, membranas ⁽⁸⁻¹⁰⁾, andamiaje de tejido, apósito para heridas ⁽¹¹⁾, etc.

El equipo de electrospinning consta de una fuente de voltaje, una jeringa con aguja metálica y un colector conectado a tierra ⁽¹²⁾. El proceso de electrospinning se realiza cuando las fuerzas eléctricas de la solución superan la tensión superficial, de forma que un chorro eléctricamente cargado es expulsado de la jeringa ^(8, 9; 12-14).

El objetivo de este trabajo es preparar nanofibras magnéticas de $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVP}$ y $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\sim\text{PVA}$ mediante la técnica de electrospinning, con el fin de comparar los resultados en cada una de las muestras de ferrita de cobalto.

PARTE EXPERIMENTAL

Para este estudio se utilizaron nitrato de cobalto (II), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato férrico (III), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ adquiridos en Sigma-Aldrich, dimetilformamida (DMF), etanol obtenido de J.T. Baker, agua destilada, polivinilpirrolidona (PVP) ($M_w=360,000$ g/mol, Scientific polymer products) y alcohol polivinílico (PVA) ($M_w=57,000$ g/mol, grado de hidrólisis 86-89%, Alfa Aesar).

Se prepararon dos soluciones, en la primera se disolvieron los nitratos en DMF, en una relación molar Fe:Co (2:1); y en la segunda se disolvió el PVP en etanol. Ambas soluciones fueron mezcladas mediante agitación magnética para obtener la solución precursora. De igual manera se prepararon las soluciones de alcohol polivinílico (PVA), siendo el PVA disuelto en agua destilada. Aproximadamente 40 mL de cada una de las soluciones precursoras fueron llevadas al electrospinning, las cuales se cargaron en una jeringa con aguja metálica conectada a una fuente de poder. Para ésta técnica se utilizó un electrospinning implementado en

el laboratorio, en la cual se usó una fuente de poder marca STEREN (ZURICH), modelo PRL-25 (DS-304M). La solución fue alimentada manualmente tratando de mantener un flujo constante y aplicando un voltaje de 10V. Las fibras fueron depositadas en un colector de aluminio, el cual se encontraba a 15 cm de distancia con respecto a la aguja metálica. Todos los procedimientos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Posteriormente, se vertieron los blancos en cajas de teflón para ser secadas a 80°C en una estufa por un periodo de 24 h. Los blancos fueron molidos para después ser tratados térmicamente en una mufla a 300, 500, 700 y 900°C por un periodo de 2 h respectivamente para su posterior caracterización.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1(b) muestra los espectros de las diferentes soluciones secadas a 80°C, las cuales fueron caracterizadas en FTIR-ATR. Para la muestra de PVP se presenta una banda correspondiente al estiramiento de grupos O-H a 3400 cm^{-1} , también se observa la banda relacionada al estiramiento de grupos CH y CH_2 a 2950 cm^{-1} . La absorción característica del estiramiento por tensión del grupo C=O presentes en el PVP se observa en el espectro a 1650 cm^{-1} , así como también las bandas asociadas a la deformación cíclica de los grupos CH y CH_2 ubicadas entre los 1500 y 1385 cm^{-1} . Las bandas de estiramiento de los grupos C-N se presentan a 1292 y 1225 cm^{-1} . Por último las bandas ubicadas 839 y 735 cm^{-1} corresponden a una amida y CH_2 , así como también se presenta una banda a 645 cm^{-1} correspondiente a una amida ⁽¹⁵⁾. Dicho espectro corresponde a los reportados en la literatura para el PVP. En las muestras $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVP}$ sin voltaje y 10V, se ubica una banda a 1292 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los grupos C-N la cual se intensifica debido a la presencia de cationes metálicos ⁽¹⁶⁾.

Los espectros FTIR-ATR de las muestras correspondientes al PVA y a las soluciones precursoras $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVA}$ que fueron secadas a 80°C se presentan en la figura 1(a), observándose para la muestra de PVA la presencia de una banda correspondiente al estiramiento de grupos O-H a 3295 cm^{-1} , de igual forma se aprecia a 2931 cm^{-1} la banda relacionada al estiramiento de grupos CH. También a 1721 cm^{-1} se presenta la banda correspondiente al estiramiento por tensión de los grupos C=O presentes en el PVA, así

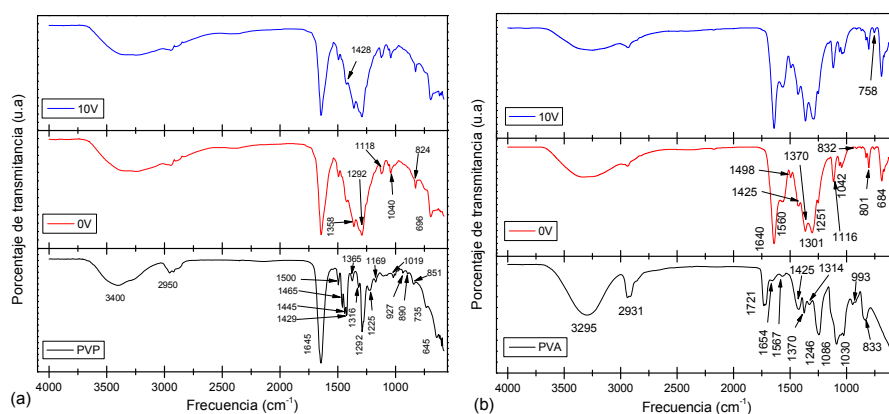


Figura 1. Espectros FTIR-ATR de las muestras (a) PVP y $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVP}$ a 0 y 10V, (b) PVA y $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVA}$ a 0 y 10V.

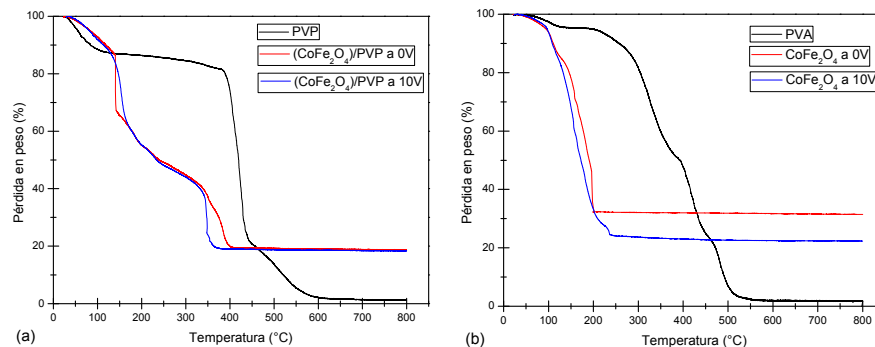


Figura 2. Termogramas de las muestras (a) PVP y $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVP}$ a 0 y 10V, (b) PVA y $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVA}$ a 0 y 10V.

como las bandas asociadas a las flexiones de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ ubicadas entre los 1425 y los 1314 cm^{-1} ; las bandas 1246 y 1086 cm^{-1} se relacionan con el estiramiento de grupos alcoholícos y ésteres secundarios. Por último la banda ubicada en 833 cm^{-1} corresponde a estiramientos del $-\text{CH}_2$. En las muestras $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVA}$ sin voltaje y 10V se observa que la banda a 1721 cm^{-1} correspondiente a la tensión de grupos $\text{C}=\text{O}$ desaparece y se presenta una banda en 1116 cm^{-1} asociada a un estiramiento $\text{C}=\text{C}$ en la región cristalina debido a la presencia de los iones metálicos, así como también una disminución en intensidad de la banda ubicada a 1042 cm^{-1} , de igual forma existe un incremento en la intensidad así como un desplazamiento en las bandas ubicadas entre los 1560 y los 1251 cm^{-1} , así como un aumento en intensidad en las bandas ubicadas entre los $832\text{-}684\text{ cm}^{-1}$ (13; 17-22).

En los espectros correspondientes a la figura 1, se observa que el paso de la solución de PVP o PVA por el electrospinning no afectó la naturaleza química del polímero. Sin embargo, con la adición de los cationes metálicos en la solución polimérica produjo un cambio en la absorción de las bandas debido a la formación de enlaces de coordinación.

En la Figura 2 (a) PVP y (b) PVA se muestran los termogramas correspondientes a las muestras con cationes metálicos $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVP}$ o $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVA}$ sin voltaje aplicado y 10V. En la Figura 2(a) se puede observar para la muestra de PVP la pérdida en peso a partir de los 30 hasta los 300°C correspondiente a la evaporación de solventes. Se

observa el comienzo de la degradación polimérica por encima de los 350 hasta los 500°C , seguida de otra pérdida rápida en un intervalo de 550 hasta los 600°C relacionada con la calcinación teniendo una pérdida en peso de 98% . En las muestras $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVP}$ sin voltaje y 10V se puede apreciar la presencia de una inestabilidad térmica relacionada con la presencia de los cationes metálicos, por otro lado, también se puede observar que el voltaje no interfiere en dicha estabilidad. La primera pérdida en peso corresponde a la evaporación del agua de hidratación y la DMF llevándose a cabo entre los 30 y 200°C . La segunda etapa se asocia a la descomposición polimérica la cual comienza por encima de los 250°C y terminando a los 400°C . Finalmente la última etapa corresponde a la presencia de los cationes metálicos la cual se presenta por encima de los 400°C para ambas muestras. La pérdida en peso para las muestras sin voltaje y 10V fue de 80% .

La Figura 2(b) muestra los termogramas correspondientes al PVA y las muestras de $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVA}$ con y sin voltaje aplicado. Para el caso del PVA se observa una pérdida en peso a partir de la temperatura ambiente a los 200°C perteneciente al material altamente volátil (solventes), se observa un segundo segmento entre los 250 a los 500°C relacionada con la degradación polimérica correspondiente a una pérdida del 95% . En las muestras de $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVA}$ con y sin voltaje aplicado se puede observar una sola pérdida por debajo de los 230°C , esta inestabilidad térmica se relaciona con la presencia de los cationes metálicos.

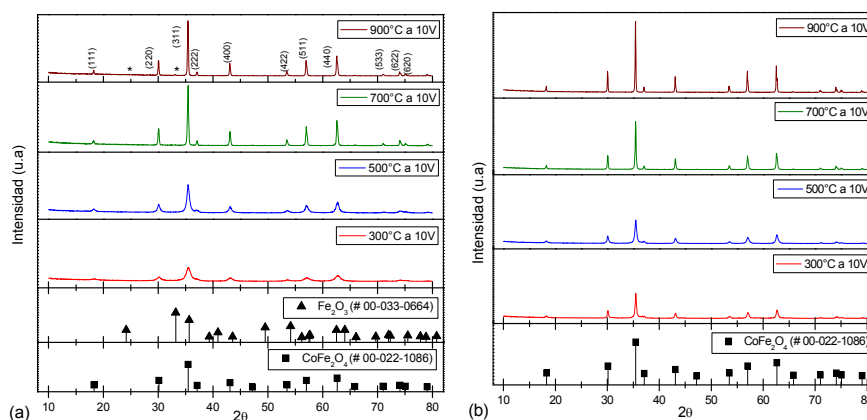


Figura 3. Difractogramas de las muestras tratadas térmicamente por 2 h (a) $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVP}$ a $300, 500, 700, 900^\circ\text{C}$ (b) $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVA}$ a $300, 500, 700, 900^\circ\text{C}$.

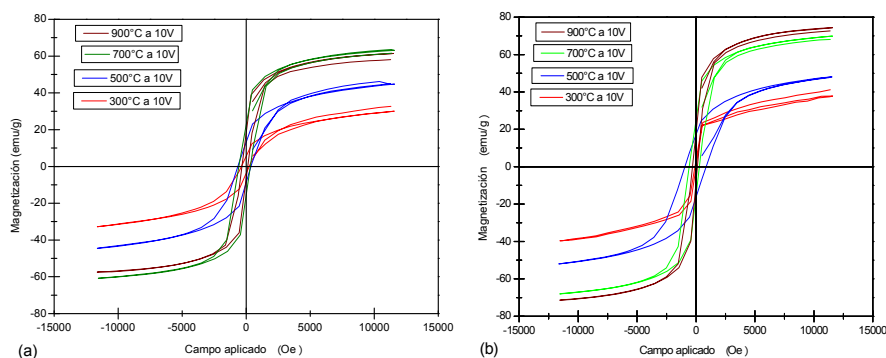


Figura 4. Curvas de magnetización obtenidas para las muestras tratadas térmicamente por 2 h (a) $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVP}$ a 10V y (b) $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVA}$ a 10V.

La pérdida en peso para las muestras $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVA}$ con y sin voltaje aplicado fue de 70 y 78% respectivamente. Mediante difracción de rayos X fue posible determinar las fases presentes en las diferentes muestras obtenidas después de los tratamientos térmicos. En la Figura 3(a) y (b) se muestran los espectros de difracción de las muestras $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVP}$ y $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVA}$ con un voltaje aplicado de 10V y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. En estas muestras se observa la formación de una fase cristalina correspondiente a la estructura tipo espinela⁽²³⁾. Dicha fase se presenta en casi todas las temperaturas y los picos coinciden con los reportados en la literatura con el patrón de difracción de la ferrita de cobalto⁽²⁴⁾. La intensidad de los picos aumenta con el incremento de temperatura, debido al proceso de nucleación y crecimiento en fase sólida⁽²⁵⁾, así como también se observa una disminución en el ancho medio del pico principal, por efecto de la temperatura, provocando un incremento en el tamaño de partícula. Sin embargo para la muestra $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVP}$ tratada a 900°C se presenta la fase antiferromagnética conocida como hematita⁽²⁶⁾.

En la figura 4(a) y (b) se presentan las curvas de magnetización de las muestras $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVP}$ y $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVA}$ con un voltaje aplicado de 10V y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas respectivamente. En los valores de magnetización de las muestras $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVP}$ y $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVA}$ tratadas térmicamente (Tabla 1) se puede observar que con el incremento de la temperatura la cristalinidad aumenta así como la magnetización, presentándose un comportamiento ferrimagnético característico de las ferritas⁽²³⁾.

Tabla 1. Valores de magnetización para las muestras $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVP}$ y $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVA}$.

Muestra (°C)	$[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVP}$ Magnetización (emu/g)	$[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVA}$ Magnetización (emu/g)
300°C	32.7	41.1
500°C	46.1	48.1
700°C	63.6	69.8
900°C	61.4*	74.4

* Esta muestra presenta la formación de la fase antiferromagnética hematita como contaminante.

Mediante SEM se observó la morfología y el tamaño real de los materiales magnéticos CoFe_2O_4 obtenidos mediante la técnica de electrospinning. La figura 5(a) y (b) presenta las micrografías de las muestras $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVP}$

tratadas térmicamente a 300 y 700°C, donde se observan partículas semiesféricas en un rango de tamaño para la muestra a 300°C de 10-60 nm y de 40-200 nm para la muestra a 700°C. Por otra parte la figura 5(c) y (d) muestra las micrografías correspondientes a $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVA}$ a 300 y 700°C, el rango de tamaños para las muestras tratadas se encuentra entre los 16-46 nm y de 34.8-114.9 nm, respectivamente. Se puede observar que a mayor temperatura el tamaño de partícula disminuye y se presenta una mejor definición de la morfología en las muestras (figura 5(b) y (d)). De igual manera se puede considerar que el voltaje aplicado en las muestras no fue suficientemente alto para la obtención de nanofibras, sin embargo se logró la obtención de partículas de tamaño nanométrico el cual es cercano al reportado en la literatura para las ferritas⁽²⁷⁻²⁸⁾.

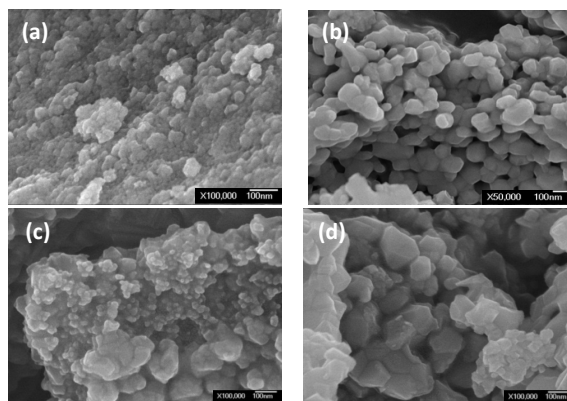


Figura 5. Micrografías obtenidas por SEM de las muestras (Arriba) $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVP}$ a 10V (a) 300°C (b) 700°C; (Abajo) $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]\text{-PVA}$ a 10V (c) 300°C (d) 700°C.

CONCLUSIONES

Mediante la técnica de electrospinning fue posible la preparación del material magnético conocido como ferrita de cobalto (CoFe_2O_4).

Los resultados obtenidos mediante FTIR-ATR demostraron que el voltaje aplicado durante la técnica de electrospinning a las soluciones $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVP}$ y $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)/\text{PVA}$ con respecto de los blancos (PVP y PVA) no afectó la naturaleza química de los polímeros. Sin embargo la adición de los cationes metálicos, produjo un cambio en los espectros debido a la formación de enlaces de coordinación.

En los termogramas se pudo observar la presencia de una inestabilidad térmica atribuida a la adición de los cationes metálicos, obteniéndose una pérdida en peso para las muestras (CoFe₂O₄)/PVP y (CoFe₂O₄)/PVA con y sin voltaje aplicado de 80% y del 70% respectivamente.

Difracción de rayos X nos permitió determinar las fases presentes en las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Presentándose una fase antiferromagnética para la muestra [CoFe₂O₄]-PVP tratada a 900°C, mientras que en las muestras [CoFe₂O₄]-PVA tratadas térmicamente a diferentes temperaturas solo se presentó la fase CoFe₂O₄. En ambas muestras [CoFe₂O₄]-PVP y [CoFe₂O₄]-PVA se observa una mejor tamaño de cristallito para las muestras tratadas a mayor temperatura.

Las curvas de magnetización de las muestras con voltaje y tratadas térmicamente mostraron un comportamiento ferrimagnético característico de las ferritas. Se pudo observar para todos los casos que con el incremento de temperatura, la magnetización y la cristalinidad aumentan, solo disminuyendo para la muestra [CoFe₂O₄]-PVP tratada a 900°C, debido a la presencia de hematita.

Mediante SEM fue posible observar la morfología y el tamaño real de las partículas de los materiales magnéticos obtenidos mediante la técnica de electrospinning. Se obtuvieron partículas semiesféricas y con un tamaño entre los 40-200 nm y los 34.8-114.9 nm para las muestras de [CoFe₂O₄]-PVP y [CoFe₂O₄]-PVA tratados a 700°C respectivamente, siendo menores que para las muestras tratadas a 300°C debido al efecto de la temperatura.

El voltaje aplicado para la formación de nanofibras no fue suficientemente alto, sin embargo se obtuvieron materiales con buenas propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado mediante el apoyo del CONACYT a través de la beca número 55392 y el proyecto PROMEP UACOAH-CA-28. Los autores agradecen a la Dra. Catalina Pérez Berumen (UA de C.), L.C.Q. Myriam Lozano Estrada (CIQA), M.C. María Luisa López Quintanilla (CIQA) y al Ing. Jesús García Nájera (CINVESTAV).

BIBLIOGRAFÍA

1. *Thin Solid Films*. **F. Cheng, Z. Xu, Ch. Liao, Ch. Yan**. 1999, Vol. 339, pág. 109.
2. *Fabrication and characterization of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanofibers by electrospinning*. **Young-Wan Ju, Jae-Hyun Park, Hong-Ryun Jung, Sung-June Cho, Wan-Jin Lee**. 2008, *Mat. Science and Engineering B*, Vol. 147, págs. 7-12.
3. *Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite (CuFe₂O₄) nanofibers*. **Wichaid Pohnhan, Santi Maensiri**. 2009, *Solid State Science*, Vol. 11, págs. 479-484.
4. **Pedro, Martínez Pau y Marín**. Diseño y estudio de una máquina de electrospinning. 2011. págs. 9, 17-20.
5. *Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns*. **S. F. Fennessey, R. J. Farris**. 2004, *Polymer*, Vol. 45, págs. 4217-4225.
6. *Low-temperature electronic properties of electrospun PAN-derives carbon nanofibers*. **Y. Wang, J. J. Aviles-Santiago, J. Jorge**. 2004, *IEEE Trans Nanotechnol*, Vol. 3, págs. 221-224.
7. *Fabrication and characterization of magnetic cobalt ferrite/polyacrylonitrile and cobalt ferrite/carbon nanofibers by electrospinning*. **I-Han Chen, Cheng-Chien Wang, Chuh-Yung Chen**. 2010, *Carbon*, Vol. 48, págs. 604-611.
8. *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. **Zheng-Ming Huang, Y. -Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna**. 2003, *Composite Science and Technology*, Vol. 63, págs. 2223-2253.
9. *Characterization of an electrospinning process using different PAN/DMF concentration*. **S. Gómez, Demetrius, N. da Silva, Ana R. y Morimoto, Nilton I**. 2007, *Redylac*, págs. 206-211.
10. **Angadjivand SA, Schwartz MG, EitzmannPD, Jones ME**. 6375886 US, 2002.
11. *Electrospinning Bombyx mori silk with poly(ethylene oxide)*. **Jin H. J., Fridrikh S., Rutledge G.C., Kaplan D**. 2002, *Abstracts of Papers American Chemical Society*, págs. 224-408.
12. *Electrospinning and formation of nanofibers*. **Fong H., Reneker D. H**. 2001, *Structure Foration in polymeric fibers*, págs. 225-246.
13. *Electrospun MnFe₂O₄ nanofibers: Preparation and morphology*. **Young-Wan Ju, Jae-Hyun Park, Hong-Ryun Jung, Sung-June Cho, Wan-Jin Lee**. 2008, *Composites Science and Technology*, Vol. 68, págs. 1704-1709.
14. *Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fiberd*. **Deitzel J. M. Kleinmeyer J., Hirvonen J. K., Beck T. N. C**. 2001, *Polymer*, Vol. 42, págs. 8163-8170.
15. **N. P. G., Roeges**. A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures. s.l. : John Wiley and Sons, 1994.
16. *Probing the Interaction of Poly(vinylpyrrolidone) with Platinum Nanocrystals by UV-Raman and FTIR*. **Borodko, Yuri, y col**. 2006, *J. Phys. Chem.*, Vol. 110, págs. 23052-23059.
17. *The influence of poly-vinyl-alcohol (PVA) characteristics on the physical stability of encapsuled immobilization media for advanced wastewater treatment*. **In-Soung, Chang, Chi-Il, Kim y Byeong-Uk, Nam**. 2005, *Process biochemistry*, Vol. 40, págs. 3050-3054.
18. *Preparación de compósitos magnéticos mediante la síntesis in situ de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz polimérica*. **Garcia-Cerda, L. A. y Escareño-Castro, M. U**. 1, 2006, *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, Vol. 19, págs. 20-24.
19. *AAPS PharmSCITech*. **Kunaal, Pal, Ajit K., Banthia y Dipak K., Majumdar**. 1, 2007, Vol. 8, págs. E1-E5.
20. *Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico conteniendo nanopartículas de TiO₂*. **Caabrera, Julieta y col**. 4, 2007, *Revista iberoamericana de polímeros*, Vol. 8, págs. 323-332.
21. **Carrera, Maria Celeste y Monasterio, Fernanda Elena**. Preparación y caracterización de membranas de polivinil alcohol/montmorillonita. 16-17 de Octubre de 2009.

-
22. *Matriz a partir de un hidrogel de alcohol polivinilico (PVA) combinada con sulfadiazina de plata con potencial aplicacion en el manejo y control de la sepsis en heridas dérmicas.* **Arredondo, Alejandro y col.** 4, 2011, Revista iberoamericana de polímeros, Vol. 12, págs. 178-187.
 23. *Magnetics ceramics.* **Valenzuela, R.** U.K : Cambridge University Press, 1994.
 24. **JCPDS.** International Center for Powder Diffraction Data. s.l. : Swarthmore PA, 1989. Card No. 22-1086.
 25. **Askeland, Donald R.** *La ciencia e ingeniería de los materiales.* s.l. : Iberoamérica.
 26. **JCPDS.** International Center for Powder Diffraction data. s.l. : Swarthmore, 1989. Card No. 13-534.
 27. Uso de una resina polimérica en la formación de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz de sílice. **S. M. Montemayor, L. A. García Cerda, J. R. Lubián.** 2004, Superficies y vacío, 17, 2. 33, págs. 21-24.
 28. Development of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x=0-0.5$) thin films on SiO_2 glass by the sol-gel method and the study of the effect of composition on their magnetic properties. **Nimai Chand Pramanil, Tatsuo Fujii, Makoto Nakanishi, Jun Takada.** 2005, Materials letters, Vol. 59, págs. 88-93.

Control of the chemical composition and thickness of deposited coatings over carbon nanotubes using acrylic acid plasma

P. González Morones, C. A. Ávila Orta*, D. Navarro Rodríguez, and M. G. Neira Velázquez.
Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna 140, CP 25253, Saltillo Coahuila, México.

Control de la composición química y espesor de los recubrimientos depositados sobre nanotubos de carbono empleando plasma de ácido acrílico.

Control de la composició química i del gruix dels recobriments dipositats sobre nanotubs de carboni emprant plasma d'àcid acrílic

Recibido: 10 de agosto de 2012; revisado: 13 de marzo de 2013; aceptado: 16 de abril de 2013

RESUMEN

En este estudio se demuestra que la superficie de los nanotubos de carbono pueden ser recubiertas con una película de tamaño nanométrico (nanorecubrimiento) con carácter químico controlado, mediante el tratamiento con plasma de ácido acrílico. El carácter químico del nanorecubrimiento polimérico puede ser hidrófilo o hidrófobo dependiendo del tipo de proceso que predomine durante el tratamiento de plasma: erosión o deposición, los cuales son producidos por las especies ionizadas presentes en el plasma. Así mismo, el proceso de deposición y erosión pueden ser controlados con la potencia a la cual se produce el tratamiento. Por ejemplo, el proceso de deposición es el predominante a 20 W de potencia, en donde se produce una cantidad significativa del nanorecubrimiento polimérico compuesto de grupos funcionales ácido carboxílico, los cuales aportan el comportamiento hidrófilo del nanorecubrimiento. Mientras que a 40 W predomina el proceso de erosión, en donde se deposita una menor cantidad del nanorecubrimiento polimérico con carácter hidrófobo, ya que no presenta los grupos funcionales ácido carboxílico en su estructura química. Sin embargo, se observó una competencia entre ambos procesos (deposición y erosión) produciendo nanorecubrimientos con diferentes caracteres químicos y espesores, que dependen principalmente del tiempo de tratamiento

Palabras clave: Nanotubos de carbono, funcionalización, hidrófilo, hidrófobo, nanorecubrimiento y plasma

SUMMARY

In this study, it is demonstrated that the surface of carbon nanotubes can be coated with a polymer nanometer size film (nanocoating) with tailored surface polar behavior when treated with acrylic acid plasma. The polar behavior of the polymer nanocoating can be hydrophilic or hydrophobic depending deposition and erosion processes caused by ionized species in the plasma. In turn, deposition

and erosion can be controlled by plasma power. Deposition dominates at 20 W power, where a significant amount of polymer nanocoating is produced with carboxylic acid functional groups in the surface thus having an hydrophilic behavior. On the contrary, a smaller amount of polymer nanocoating with hydrophobic behavior (i.e. without any functional groups on its surface) suggests that erosion is the dominant process when 40 W power is used. Finally, a competition between deposition and erosion processes results in different polar behavior and amount of polymer nanocoating depending of the treatment time.

Keywords: Carbon nanotubes, functionalization, hydrophilic, hydrophobic, nanocoating and plasma.

RESUM

En aquest estudi es demostra que les superfícies dels nanotubs de carboni poden ser recobertes amb una pel·lícula de mida nanomètrica (nanorecobriments) amb caràcter químic controlat, mitjançant el tractament amb plasma d'àcid acrílic. El caràcter químic del nanorecobriments polimèric pot ser hidròfil o hidròfob depenent del tipus de procés que predomini durant el tractament de plasma: erosió o deposició, les quals son causades per les espècies ionitzades presents en el plasma. Tanmateix, el procés de deposició i erosió poden ser controlats amb la potència a la que es produeix el tractament. Per exemple, el procés de deposició és el predominant a 20 W de potència, on es produeix una quantitat significativa del nanorecobriments polimèric format per grups funcionals àcid carboxílic, els quals aporten el comportament hidròfil del nanorecobriments, mentre que a 40 W predomina el procés d'erosió, on es diposita una menor quantitat del nanorecobriments polimèric amb caràcter hidròfob, ja que no presenta els grups funcionals àcid carboxílic en la seva estructura química. No obstant això, es va observar una competència entre

*Autor para la correspondencia: cavila@ciqa.mx

ambdós processos (deposició i erosió) produint nanorecobriments amb diferents caràcters químics i gruixos, que depenen principalment del temps de tractament.

Paraules clau: Nanotubs de carboni, funcionalització, hidròfil, hidròfob, nanorecobriment, plasma.

INTRODUCTION

Characteristics of carbon nanotubes (CNTs) such as high aspect ratio and surface area, as well as unique electrical, thermal, and mechanical properties, turn them into excellent candidates for applications in different fields of science and technology, including medicine, energy, environment, among others.[1-5] However, the application of CNTs is restricted by the presence of highly toxic impurities and also by their non-polar or hydrophobic character, particularly when added to polar systems.[6, 7] These negative aspects of the CNTs may be solved by coating or encapsulating them with a thin film, avoiding in this way the exposure of their impurities and changing their hydrophobic nature to a hydrophilic one allowing them to interact with polar molecules. Hydrophilic CNTs could be applied in electronic components, biomedical materials, water purification processes, among others.[8, 9] Different processes have been developed to functionalize the CNTs, being the coating deposition of polar polymers the preferred one. This type of functionalization can be either non-covalent or covalent, depending on the required surface characteristics. In the former, the coating may get detached easily, while in the latter the reaction forming covalent bonds may also damage the nanotubes; thus, in both cases the functionalization may be deficient. Conversely, the plasma functionalization using polar monomers (plasma polymerization) does not produce a significant damage to the CNTs and is of covalent type. Thus, this type of coating deposition may reduce the toxicity problems and also change the nature of the nanotubes from hydrophobic to hydrophilic. For these two reasons this process has been used in the modification of the surface of nanostructures, although few works on the control of the chemical composition of the surface of nanoparticles by plasma polymerization have been reported.[10-13] In this case, the plasma treatment conditions determine the ionization of the monomer as well as the rate of deposition of the generated ionic species over the substrate. In the present work, it is shown that depending on the treatment conditions of acrylic acid plasma it is possible to control the chemical composition of deposited thin films over CNTs, as well as the thickness (amount) of the deposited coating; thus, tuning the chemical nature (polar and non-polar) and the coating thickness of CNTs can be tailor made for specific needs.

MATERIAL AND METHODS

Materials

Pristine MWCNTs (purity >95%) from Nano-lab with an external diameter of 30 ± 15 nm, a length from 1 to 5 mm and a surface area of $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Reactive grade acrylic acid was obtained from Sigma Aldrich (purity >95%).

Methods

Plasma Process: Treatment of MWCNTs with plasma of acrylic acid: 0.05 g of MWCNTs were introduced in a

Plasma glass reactor and put under vacuum.[14] Then, the acrylic acid flow was fixed at $0.15 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ while the pressure was maintained at 8×10^{-2} mbar. The plasma treatment conditions were: treatment time of 30, 60, and 90 minutes and plasma powers of 20, 40, and 100 W.

Characterization

Infrared spectra of treated MWCNTs were obtained in an infrared spectrophotometer from Thermo Nicolet® (model MAGNA 550). Measurements were performed at 100 scans with a 4 cm^{-1} resolution, using the KBr pills technique. The high-resolution micrographs were taken in a transmission electron microscopy (TEM) from Philips TITAN® (model JSM-74101F) at a voltage of 30.0 kV. Contact angle measurements were performed with a Ramé-Hart goniometer (model 100-00). The dispersion in water tests were carried out as follows: The MWCNTs were dispersed in water (10 mL) under vigorous magnetic stirring (30 rpm) during 15 minutes; next, the stirring was stopped allowing the solution to settle up for 3 hours; finally, a photograph of each solution was captured. The TGA analysis were performed with TA-Q500 equipment in temperature range 25 to 600 °C, nitrogen atmosphere with continuous flow of 50 mL min^{-1} and heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Once 600 °C is reached, an oxygen flow was used.

RESULTS AND DISCUSSION

The acrylic acid plasma treated nanotubes were characterized by dispersion in water tests; contact angle measurements and Fourier transform infrared spectroscopy (Figure 1, 2 and 3). The dispersion in water tests demonstrated that the as received nanotubes behave differently compared to those nanotubes treated with acrylic acid plasma (Figure 1).

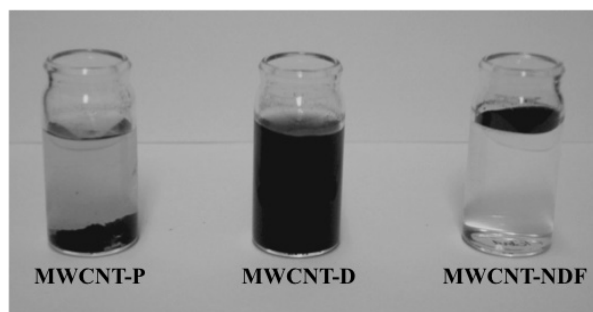


Figure 1. Dispersion in water tests of pristine nanotubes (MWCNT-P) and plasma treated nanotubes: MWCNT-D and MWCNT-NDF.

Pristine nanotubes (MWCNT-P) do not disperse in water (precipitate just after the stirring is stopped). In contrast, nanotubes treated at powers of 20 and 100 W disperse quite well in water (MWCNT-D). Unexpectedly, nanotubes treated at 40 W (MWCNT-NDF) do not disperse but float and concentrate in the upper side of the liquid. Both MWCNT-P and MWCNT-NDF showed high contact angles when a drop of water was deposited on them indicating a high surface tension typical of hydrophobic materials; the measured contact angle for these two nanotubes was 141 and 130°, respectively (Figure 2). On the contrary, MWCNT-D showed a hydrophilic behavior since they got wet with no water drop formation. The hydrophobic/hydrophi-

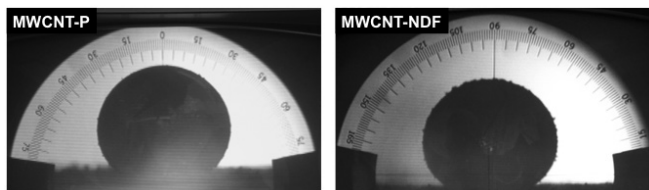


Figure 2. Pictures showing the contact angle of water on MWCNT-P and MWCNT-NDF.

lic behavior of CNTs was related to the absence/presence of polar groups as observed by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (Figure 3).

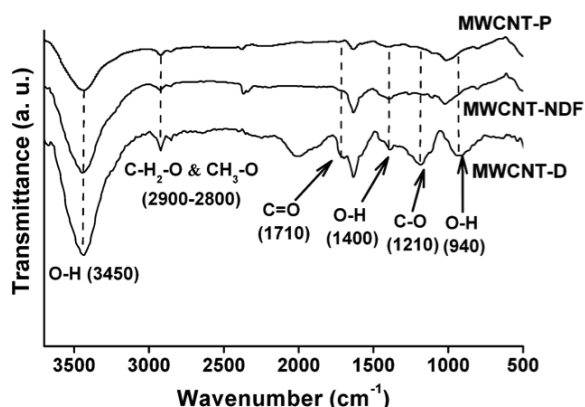


Figure 3. FTIR spectra of MWCNT-P, MWCNT-NDF, and MWCNT-D.

The lack of FTIR signals associated with polar groups (OH-, C=O- and CO-) suggests a hydrophobic nature for both MWCNT-P and MWCNT-NDF, while signals of functional groups of carboxylic acid indicate a hydrophilic nature for MWCNT-D. These signals are a carbonyl stretch (C=O) at 1710 cm^{-1} ; a hydroxyl stretch (OH) at 3450, 1400 and 940 cm^{-1} , and a carbon-oxygen stretch (C-O) at 1210 cm^{-1} . Furthermore, an increase in the intensity of the symmetric and asymmetric stretches of the carbon-hydrogen group that belongs to the $\text{CH}_2\text{-O}$ (2920 cm^{-1}) and $\text{CH}_3\text{-O}$ (2834 cm^{-1}) groups was observed. These results indicate that the acrylic acid plasma treatment had a significant effect on the chemical composition of CNTs and depending on the plasma power the resulting nanotubes are hydrophobic or hydrophilic in nature.

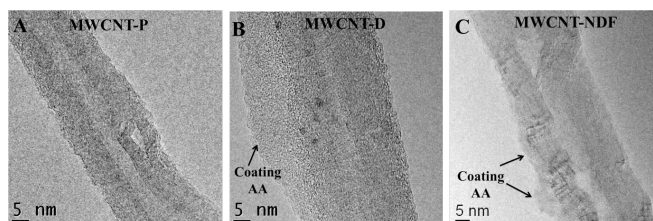
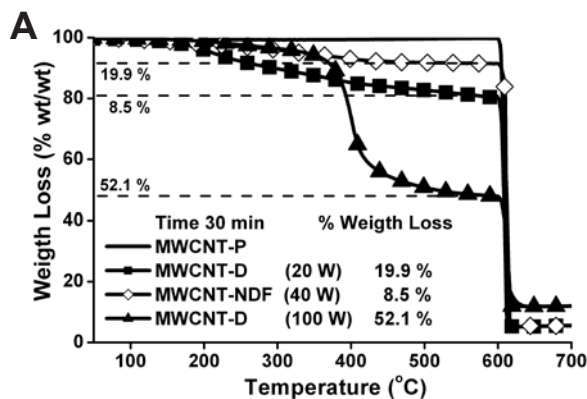


Figure 4. A) Micrograph of uncoated MWCNT-P; B) Micrograph of MWCNT-D treated with plasma at 20 W for 30 min; C) Micrograph of MWCNT-NDF treated with plasma at 40 W for 30 min

High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) was used to determine the features of the coating (Figure 4). MWCNT-P showed a typical morphology of uncoated nanotubes (Figure 4 A). On the other hand, a coating was observed for both hydrophilic and hydrophobic nanotubes, with thicknesses ranging from 1.5 to 13.7 nm (Figures 4 B and 4 C). No differences in texture were observed by HR-TEM between hydrophilic and hydrophobic coatings.

The CNTs were treated by acrylic acid plasma at different times (30, 60 and 90 min) and resulting treated CNTs were studied by TGA. In Figure 5 A it is demonstrated that all nanotubes treated with acrylic acid plasma lose weight at percentages ranging from 8.5 to 59.3 wt%, in the range of temperatures between 150 to 550 $^{\circ}\text{C}$, whereas for the MWCNT-P no weight loss was observed. In Figure 5 B a weight loss versus plasma treatment time plot is shown, those percentages were obtained at a temperature of 550 $^{\circ}\text{C}$ from TGA. This figure shows that the amount of the deposited coating for hydrophobic nanotubes (MWCNT-NDF, 40 W) increases only 1.4 wt% each 30 minutes while that for the hydrophilic nanotubes MWCNT-D, 20 W increases 19.5 wt% each 30 minutes. For the MWCNT-D (100 W) the weight loss behavior is quite irregular and it will be discussed later. The derivative of the weight loss (Figure 6) shows the decomposition process between 200 and 500 $^{\circ}\text{C}$ is typical for the pyrolysis of the chain groups of poly (acrylic acid) (PAA). Chen et al. reported two main weight-loss regions for MWCNT grafted with PAA.[15] The carboxyl groups of PAA are likely to decompose in the first region ($\sim 150\text{-}270$ $^{\circ}\text{C}$), whereas the polymer backbone and hydroxyethyl groups decompose in the second region ($\sim 270\text{-}500$ $^{\circ}\text{C}$). According to the TGA themograms, the nano-coating observed by HR-TEM is plasma-polymerized

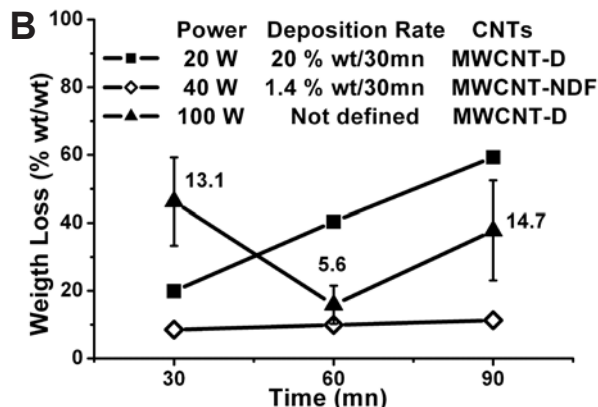


Figure 5. A) TGA of MWCNTs treated with plasma; B), TGA data for MWCNTs treated with plasma.

poly (acrylic acid) (PP-PAA) of either hydrophobic or hydrophilic character.

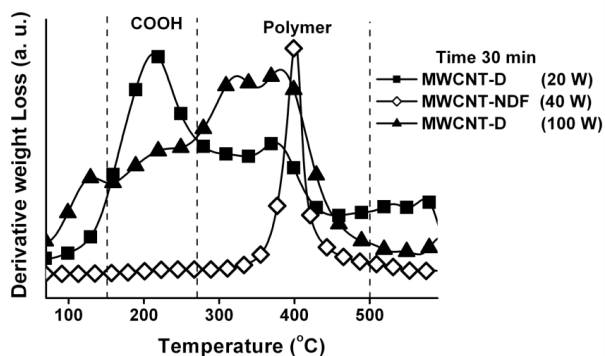


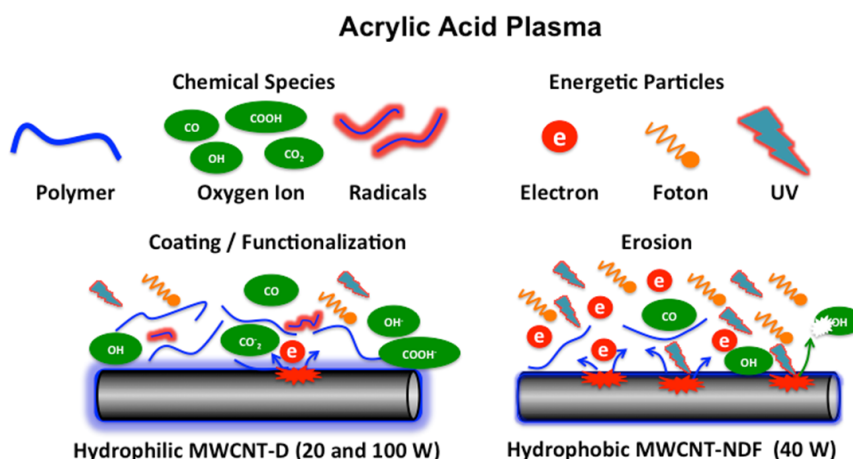
Figure 6. DTGA of MWCNTs treated with plasma.

All plasma treated CNTs showed a PP-PAA nanocoating, however, their chemical composition and thickness were different from one experiment to the other. The acrylic acid plasma coats the nanotubes with oxygen-containing radical ions or polymer chains. The control over the deposition of each one of these chemical species depends on two processes occurring during the plasma treatment: erosion arising from the collision of plasma species and coating with chemical species. The colliding species are electrons, which damage (atoms and/or chemical group abstraction) the surface of CNTs. On the contrary, the coating consists in the plasma deposition of chemical species (covalently linked) over the surface of the CNTs; by controlling this process, functionalized or coated nanotubes may be produced. Then, these two processes (erosion and deposition) can be controlled with plasma power as shown below.

Effect of plasma power

At a plasma power of 40 W, the erosion process prevails and the resulting coating lacks of polar oxygen groups (coating of hydrophobic nature). In contrast, at a power of 20W the deposition process is dominant producing a coating composed of a polymer layer with carboxylic acid polar groups (coating of hydrophilic nature). In addition, the highest deposition of material was observed at this power, increasing as the plasma treatment time was increased. The functionalization of the nanotubes is produced at a power of 20 W because in the plasma gas the

number of chemical species (polymers and oxygen ions) may be larger than the number of generated electrons. Results of the treatment at a plasma power of 100 W suggest a lack of control because at a treatment time of 30 minutes the deposition process prevails, generating hydrophilic nanotubes, however, at 60 minutes erosion was the dominant process resulting in hydrophobic nanotubes, although showing a low degree of modification. At a treatment time of 90 minutes, the deposition process is once again dominant because the nanotubes are hydrophilic, but the coating is thinner than the one obtained in the first 30 minutes of treatment at this power. The competition between erosion and deposition at a power of 100 W may arise from the ionization of a larger number of monomer molecules, which produces a larger number of colliding chemical species (electrons) but at the same time accelerates the deposition of the chemical species (radicals). The variation in both the chemical composition and the thickness (amount) of the deposited coating seems to be contradictory in comparison to previous works on the treatment of MWCNTs with acrylic acid plasma.[11, 12]. It is worth mentioning that experiments were repeated three times and the error is significant (Figure 5B). Nevertheless, it should be considered that reactive species of acrylic acid plasma might have an important role on the erosion process. The erosion is probably related to the presence of oxygen in the acrylic acid plasma, since this gas may cause degradation, purification, and functionalization of the MWCNTs.[16-18] The presence of oxygen in the plasma treatment is originated from the carboxylic acid dissociation (ionization), which depends on the plasma power. Thus, plasma power induces either, the formation of new chemical groups or the removal of chemical groups formed and deposited during plasma treatment. Normally, the deposition of acrylic acid plasma species may result in hydrophilic nanotubes, however for high plasma powers the deposited coating was hydrophobic, indicating a simultaneous coating/erosion process where the erosion seems to eliminate most polar groups. In the scheme 1 a diagram of the coating, functionalization, and erosion processes of the acrylic acid plasma treatment of MWCNTs is presented. This behavior may also occur with other polar monomer plasma, although it would depend on the number of functional groups in the monomer, the plasma treatment conditions and the plasma reactor design. The control of the processing parameters (power and



Scheme 1. Scheme of the functionalization and erosion processes during plasma treatment of MWCNTs with acrylic acid.

treatment time) allows fine tuning of the chemical composition and thickness of plasma monomer coatings over MWCNTs, thus power and treatment time are critical in many technological applications of CNTs.

CONCLUSION

Surface of carbon nanotubes was successfully coated with a polymer nanocoating with either hydrophilic or hydrophobic character through plasma of acrylic acid. The polar character and thickness of the nanocoating were controlled with power of plasma treatment. Deposition of chemical species predominated at 20 W, yielding hydrophilic nanocoatings with thickness ranging from 5 to 40 nm. At 40 W erosion seems to dominate since hydrophobic nanocoatings with a low amount of organic material were obtained. A lack of control predominates at 100 W, thus it is not possible to predict the chemical composition and the amount of coating on the nanotubes surface.

ACKNOWLEDGEMENTS:

CONACYT is gratefully acknowledged for the scholarship to Pablo González Morones during his PhD (174869). The CONACYT is also acknowledged for funding research projects 49551Y and 132699.

BIBLIOGRAPHY

1. J. W. Mintmire, C. T. White, *Carbon* **33**, (7), 893-902 (1995).
2. H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, *Science* **272**, (5261), 523-526 (1996).
3. R. S. Ruoff, D. C. Lorents, *Carbon* **33**, (7), 925-930 (1995).
4. P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, *Physical review Letters* **87**, (21), 215502- 215504 (2001).
5. J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko, *Carbon* **44**, (9), (2006).
6. Y. Lee, K. E. Geckeler, *Advanced Materials* **22**, (36), 4076-4083 (2010).
7. M. Bottini, S. Bruckner, K. Nika, N. Bottini, S. Belluci, A. Magrini, A. Bergamaschi, T. Mustelin, *Toxicology Letters* **160**, (2), 121-126 (2006).
8. F. Patolsky, Y. Weizmann, I. Willner, *Angewandte Chemie International Edition* **43**, (16), 2113-2117 (2004).
9. D. Shi, Y. Guo, Z. Dong, J. Lian, W. Wang, G. Liu, L. Wang, R. C. Ewing, *Advanced Materials* **19**, (22), 4033-4037 (2007).
10. Q. Chen, L. Dai, M. Gao, S. Huang, A. Mau, *Journal of Physical Chemistry B* **105**, (3), 618-622 (2001).
11. H. Lee, S. Mall, P. He, D. Shi, S. Narasimhadevara, Y. H. Yun, V. Shanov, M. J. Schulz, *Composites Part B: Engineering* **38**, (1), 58-65 (2007).
12. D. Shi, S. X. Wang, W. J. van Ooij, L. M. Wang, J. Zhao, Z. Yu, *Applied Physics Letters* **78**, (9), 1243-1245 (2001).
13. L. F. Ramos-de Valle, M. G. Neira-Velázquez, E. Hernández-Hernández, *Journal of Applied Polymer Science* **107**, (3), 1893-1899 (2008).
14. C. A. Ávila-Orta, V. J. Cruz-Delgado, M. G. Neira-Velázquez, E. Hernández-Hernández, M. G. Méndez-Padilla, F. J. Medellín-Rodríguez, *Carbon* **47**, (8), 1916-1921 (2009).
15. S. Chen, G. Wu, Y. Liu, D. Long, *Macromolecules* **39**, (1), 330-334 (2006).
16. Z. Hou, B. Cai, H. Liu, D. Xu, *Carbon* **46**, (3), 405-413 (2008).
17. T. Xu, J. Yang, J. Liu, Q. Fu, *Applied Surface Science* **253**, (22), 8945-8951 (2007).
18. S. Huang, L. Dai, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, (14), 3543-3545 (2002).

Chemical dechlorination for the treatment of PCBs present in transformer oil (Sovtol-10): parameter study

Margie Zorrilla Velazco^a, Petra G. Velazco Pedroso^a, Gretel Villanueva Ramos^b, Herman Van Langenhove^c

^aStudy Center of Applied Chemistry. ^bFaculty of Chemistry and Pharmacy. Central University "Marta Abreu" of Las Villas. Road to Camajuani Km. 5 ½, CP 54830, Villa Clara, Cuba. ^cResearch Group EnVOC, Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Coupure Links 653, B9000, Belgium.

Descloración química para el tratamiento de PCBs presente en aceite de transformador (Sovtol-10): parámetro de estudio

Descloració química per al tractament de PCBs presents en olis de transformador (Sovtol-10): paràmetre d'estudi

Recibido: 21 de febrero de 2012; aceptado: 24 de mayo de 2013

RESUMEN

Este trabajo está dirigido a la evaluación de diferentes parámetros por el tratamiento de PCBs presente en el aceite de transformador Sovtol-10 mediante el proceso de descloración química con el alcóxido del polietilenglicol (KPEG). Utilizando KOH en perlas fue determinado primeramente el efecto de la relación en peso de KPEG/aceite, la relación molar KOH/PEG y el peso molecular del polietilenglicol. La influencia de otros dos parámetros: el KOH en polvo y el ultrasonido fue investigada con los valores óptimos obtenidos del experimento anterior. Los resultados se calcularon en términos de eficiencia en la destrucción –eliminación de PCBs (DRE). Una reducción del 93.7 % en el % de DRE fue obtenido bajo las siguientes condiciones experimentales: PEG 400, relación en peso KPEG/aceite de = 30 y relación molar KOH/PEG = de 2 para dos horas de reacción. A los 10 minutos de reacción el ultrasonido incrementa el DRE en un 8 %. Después de los 120 minutos de reacción no hay diferencias significativas en el DRE cuando utilizamos el ultrasonido.

Palabras claves: Bifenilos policlorados, descloración, proceso KPEG, sovtol, ultrasonido.

SUMMARY

Different parameters for the treatment of PCBs present in transformer oil (Sovtol-10) using chemical dechlorination with polyethylene alkoxide (KPEG) were evaluated. The effect of the KPEG/oil weight ratio, KOH/PEG mole ratio and polyethylene glycol molecular weight (PEG) using KOH in pellets were determined first. With the optimal values obtained the influence of two other parameters: KOH in powder and ultrasound was investigated. The overall dechlorination performance was assessed in terms of the destruction and removal efficiency (DRE) of PCBs. Average DRE of 93.7 % was obtained under the following condi-

tions: PEG 400, KPEG/oil weight ratio of 30 and KOH/PEG mole ratio 2 for 2 hours of reaction. The ultrasound initially increases DRE of PCBs by 8 % after 10 min of reaction time. After a reaction time of 120 min no difference in DRE was measured when using ultrasound.

Keywords: Polychlorinated biphenyls, dechlorination, KPEG process, sovtol, ultrasound.

RESUM

Aquest treball està dirigit a l'avaluació de diferents paràmetres pel tractament de PCBs presents en l'oli de transformador Sovtol-10 utilitzant la descloració química amb l'alcòxid del polietilenglicol (KPEG). Al utilitzar KOH en perles es va determinar primerament l'efecte de la relació en pes de KPEG/oli, la relació molar KOH/PEG i el pes molecular del polietilenglicol. La influència dels dos paràmetres: el KOH en pols i el ultrasò va ser investigada amb els valors òptims obtinguts de l'experiment anterior. Els resultats es van calcular en termes d'eficiència en la destrucció-eliminació de PCBs (DRE). Una reducció del 93.7% en el % d'DRE va ser obtingut sota les següents condicions experimentals: PEG 400, relació en pes KPEG /oli = 30 i relació molar KOH/PEG = 2 per a dues hores de reacció. Als 10 minuts de reacció l'ultrasò incrementa el DRE a un 8%. Després dels 120 minuts de reacció no hi ha diferències significatives en el DRE quan utilitzem el ultrasò.

Paraules claus: bifenils policlorats, descloració, procés KPEG, sovtol, ultrasò.

*Corresponding author: margiezv@uclv.edu.cu; Tel.: (53) (42)-281510. Fax: (53) (42)-81608

INTRODUCTION

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are amongst the world's most widespread hazardous environmental contaminants. They have been detected in most environments (indoor and outdoor atmospheres, surface and subsurface waters, soils and foodstuffs). Relatively considerable quantities of PCBs have been, and continue to be, released into the environment due to inadequate draining practices, losses and accidental spills in a wide range of industrial installations (UNEP, 2002).

The term of polychlorinated biphenyls makes reference to a class of synthetic organic products called chlorinated hydrocarbons. Theoretically there are 209 PCBs congeners but only about 130 congeners are found in commercial products. The PCBs internationally commercialized are a mixture of congeners that have been chlorinated to different degrees, according to its final use. Their excellent stability and thermal properties make PCBs suitable as a heat transfer medium and dielectric liquids in electrical transformer and capacitors. Later, PCBs are considered as Persistent Organic Contaminants; they remain in the environment for long periods and are included in the "Dirty Dozen", a list of the twelve most hazardous contaminants known (UNEP, 1999).

In Cuba, the principal use of PCBs is largely concentrated in electrical transformers and capacitors. These are installed indistinctly, according to its necessity, in the electrical grids that supply power to the residential, industrial and commercial production sectors. The Department of Power Supply of the Ministry of Basic Industry owns and operates approximately 90 % of the existing electrical transformers throughout the country, but other sectors own and operate entirely imported industrial PCBs containing equipment as well.

Until now, no technology for the treatment of electrical equipment containing PCBs is available in Cuba. As a result of the ever increasing stocks of these equipment's being taken out of service, the national strategy has been the temporary confinement under specific criteria that ensures the lowest risks possible to health and the environment. PCBs containing oil known as Sovtol-10 constitutes 62.1 % of the quantities of fluid used in Cuba. The principal origin of the import was the former USSR up to a few years ago (CITMA, 2004).

In the former USSR, PCBs were first synthesized in 1934 and industrial production was launched in 1939 and between 1987 and 1993 production of PCBs in Russia was terminated. In this period technical mixtures of PCBs were produced mainly at Russia territory but also in Kazakhstan, Armenia, Uzbekistan and Ukraine (Amirova et al., 2001).

There are three different mixtures of Sovol (a mixture of mainly tetra- and pentachlorinated PCBs) and trichlorobenzenes (TCBZ). Sovtol-1 is composed of 75 % Sovol and 25 % TCBZ; Sovtol-2 has 64 % of Sovol and 36 % TCBZ, and Sovtol-10, 90 % of Sovol and 10 % TCBZ (Wyrzykowska et al., 2006). The dielectric oil that contains Sovtol-10 is commercially named as Sovtol-10 too; this was imported by Cuba for several years.

The destruction of PCBs requires breaking the molecular links by thermal or chemical energy. In the last twenty years there have been many investigations for PCBs removal and destruction of contaminated products, and many processes have been developed. The more conventional approach is the high temperature controlled incineration

(UNEP, 2004). This incineration technology is effective for destruction of PCB; however, it is hampered by the costs of disposal and the exclusion of reusable materials as well as measures that have to be taken to avoid production and emission of highly toxic products such as dibenzop-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF). Some other alternative techniques seem viable, environmentally acceptable and cost-competitive for reducing of PCBs concentration in many selected wastes (Rahuman et al., 2000). For that reason different methods for the destruction of PCBs have been proposed such as wet-air oxidation (Yak et al., 2000), super or supra-critical oxidation (Sako et al., 1999; Anitescu and Tavlarides, 2000), photolysis in the presence of hydrogen donors and oxidants (Wong and Wong, 2006), electrolytic reduction (Matsunaga and Yasuhara, 2002) and a number of other chemical methods, based on laboratory experiments only.

Wu (Wu et al., 2005) applied a practical and efficient disposal method for hydrodechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil. Transformer oil containing PCBs was treated by nanometric sodium hydride (nano-NaH) and transition metal catalysts. High destruction and removal efficiency (89.8 %) can be attained by nano-NaH alone under mild conditions. The process exhibits apparent characteristics of a first order reaction.

Literature search reveals that papers about the polyethylene glycol (PEG)/base chemical process are rather uncommon, although the process appears promising from an industrial point of view (De Filippis et al., 1997; Lopera and Aguirre, 2006; Ryoo et al., 2007). These processes are based on the reaction between PCBs and PEG alkoxide, a group of reagents generically referred to as "APEG" (alkali metal polyethylene glycolate) has been developed.

Brunelle (Brunelle, 1982) carried out an extensive study of Aroclor 1260 dechlorination in such non-polar media as heptane and toluene and found that PCBs react with polyethylene glycols and potassium hydroxide (KPEG) under mild conditions, following a simple nucleophilic substitution by a polyethylene glycol alkoxide, probably occurring in the glycol phase. De Filippis (De Filippis et al., 1982; 1999) applied the same chemical process to remove PCBs from contaminated dielectric and lube oils, concluding that the former are easier to dehalogenate. First-order kinetic was observed for each PCB as well as with respect to the PEG concentration. The reaction was also affected by the KOH/PEG ratio. In all studies mentioned treatment was performed on oil samples contaminated with PCB at levels less than 1 g/kg.

To our knowledge there are no studies treating transformer oil with high PCBs concentrations using the KPEG process. Only Kaštánek and Kaštánek (Kaštánek and Kaštánek, 2005) use PCBs concentrations in the order of 15 g/kg of oil (sum of seven indicative congeners) but using the modified KPEG process with powdered aluminum at higher temperatures. This process has drawbacks because requires inert atmospheres and extensive temperature control.

The aim of this study was to explore the possibility of using the KPEG process for the dechlorination of oil containing high levels of PCBs as technique which might be more adapted to local situation in Cuba than incineration. The effect of operational parameters (PEG molecular mass, KOH/PEG ratio, applying ultrasound or not) on the dechlorination was investigated.

MATERIALS AND METHODS

Experiments were carried out with transformer oil known as Sovtol-10 recovered from industrial transformers. All chemicals (PEG 300, PEG 400 and PEG 600; pellet and powdered KOH and n-hexane) were analytical grade and provided by Fluka. Standards Aroclor 1254 1000 µg/ mL in n-hexane was used for the determination of PCBs in the transformer oil and the evaluation of the nine individual indicator congeners. Standard Aroclor 1254; 1, 2, 4-TCBZ; 1, 2, 3-TCBZ and 1, 3, 5-TCBZ were purchased from Supelco.

The congener 52 (2, 2, 5, 5'- tetrachlorobiphenyl) was used as "internal standard" to calculate relative retention times. Polyethylene glycol (PEG) of three different molecular mass (300, 400 and 600 g/mole) was used as a reagent. Pelleted or powdered potassium hydroxide (KOH) was dissolved in PEG at 70 °C before addition to the oil under treatment.

The dehalogenation reaction was carried out in a batch reactor. The reactor included a double jacket reaction vessel (160 mm height and 100 mm diameter), and temperature control system. Contaminated oils were heated, and the KOH solution in PEG is added into the reaction vessel, to a temperature of 90 ± 1 °C under continuous stirring with a turbine impeller at a rotation speed of 1000 rpm. Cafissi (Cafissi et. al., 2007) determined that very low efficiency was observed with temperatures lower than 90 °C and that speed rotation less than 1000 rpm proved ineffective for the good mixing of reagent. With ultrasound, the reactor was directly immersed in the bath. An ultrasonic bath Model Branson 2200 operating at about 47±6 kHz was used in this study.

All runs were operated in batch mode with two hours duration. Aliquots of 4 mL were collected at fixed times to analyze the PCBs content. Analyses were performed gas chromatographically after separating the glycolic phase (heavy) from organic phase (light).

An Agilent 7890A gas chromatograph (GC) with flame ionization detector (FID) was used. The separation of congeners was done in 30 m x 320 µm x 0.25 µm 5 % phenyl 95 % dimethylpolixiloxane capillary column (HP-5). The GC experimental conditions were as follows: nitrogen as carrier gas and as makeup gas with flow rates of 4 and 25 mL/min, respectively; injection temperature, 250 °C; detector temperature, 300 °C.

The GC oven program was the following: initial temperature 110 °C, retained for 2 min, then increased at a rate of 5 °C/min to 180 °C, retained for 2 min, after increased at a rate of 2 °C/min to 230 °C, retained for 2 min and finally increase at a rate of 5 °C/ min to 280 °C. The injection volume was 1 µl in the splitless mode; n-hexane was used as solvent. The choice of this detector is carried out starting from several considerations: after hexane extraction, as proven by GC-MS, only chlorinated benzenes and PCB compounds are in the samples; concentration levels are not a critical factor since experiments are done in a controlled way and is possible to decide them, and the GC-FID measurements are supported and backed up by GC-MS in some experiments.

The performance of this study was assessed in terms of the destruction and removal efficiency (DRE) of PCBs and the (DRE in percentage) was calculated by the equation (1):

$$DRE = \left(\frac{A_1 - A_2}{A_1} \right) * 100$$

Where: A_1 and A_2 are the total area of peaks for mixture of the PCBs congeners before and after treatment. For the statistical analysis the STATGRAPHICS Centurion XV program was used.

RESULTS AND DISCUSSION

As an example a typical chromatogram of Sovtol-10 is shown in the Figure 1. In this chromatogram three trichlorobenzene (1, 2, 4-TCBZ; 1, 2, 3-TCBZ and 1, 3, 5-TCBZ) and a variety of tetra-, penta- and hexa- PCBs congeners were identified.

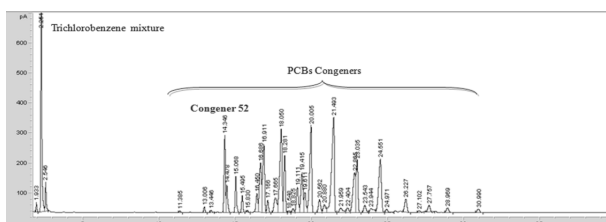


Figure 1. GC FID Chromatogram of blank (Sovtol-10) used in this study

The PCBs concentration calculated in the Sovtol-10 for the nine congeners that are in higher concentrations in PCBs mixture, was 76.7 g PCBs/kg of oil, this nine congeners were identified using the standard CEN PCB Congener Mix-1. The method used shows a good precision and reproducibility for the analysis of congeners, what is corroborated by relative standard deviation (% RSD) value, smaller than 5 % (n=3), which indicates consistence on the measurements. The analytical characteristics of the calibration present linearity higher than 99 % with limit of detection (LoD = 17 µg/mL) and limit of quantification (LoQ = 48.7 µg/mL) what enables the identification and quantification of PCBs in transformer oils (Zorrilla et al., 2011).

Effect of molecular weight of PEG in the PCBs dechlorination reaction

Figure 2 represents typical DRE time profiles for the dechlorination reaction using PEG with molecular mass 300, 400 and 600 using KOH/PEG ratio 2.0 (mole) and KPEG/oil ratio 30 (weight). PEG acts both as the reagent and as a phase transfer agent. Reaction products formed are extracted into the glycol phase, and their immiscibility with the non-polar Sovtol-10 ensures at the same time efficient removal of the reaction product driving the reaction towards adduct formation.

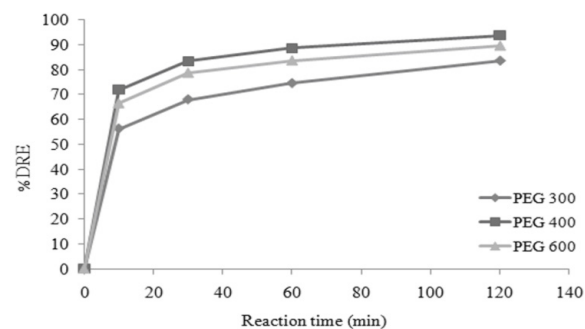


Figure 2. Percent of Destruction and Removal Efficiency (DRE) as a function of reaction time: effect of Polyethylene Glycol (PEG) molecular weight.

As shown in Figure 2 there is an initial fast increase in DRE up to 50-70 % during the first 10 min of the reaction. Then DRE increases more slowly with reaction time attaining values between 80-95 % after 120 min. Figure 2 also indicates that DRE efficiency changes with PEG MW in the following order: PEG 400 > PEG 600 > PEG 300.

When PEG 400 was used as phase transfer agent for dechlorination reaction, the removal after 2 hours was 93.7 %, which is higher than 89.5 % using PEG 600, and 83.4 % using PEG 300. Statistical comparison (using Statgraphics Program) between the means for the PEG 300, PEG 400 and PEG 600, showed no significant difference at the 95.0 % confidence level when comparing the PEG 300 with PEG 600 or PEG 400 with PEG 600. However, when the means for PEG 300 and PEG 400 are compared there is a statistically significant difference for the two samples at the 95.0 % confidence level. These results are different than those obtained by Brunelle and Singleton (Brunelle and Singleton, 1983) where the effectiveness of PEG increases somewhat with increasing molecular weight, and Cafissi (Cafissi et al., 2007); those authors used PEG 1000; PEG 600 and PEG 300. After 3 h reaction time, the DRE efficiency decreased in the following order PEG 1000 > PEG 300 > PEG 600. After 4 h, the behavior was changed with a higher DRE for PEG 300 than PEG 1000. However no statistical evaluation of these results was reported.

From our results the PEG 400 gives better dechlorination results than both PEG 300 and PEG 600. So there is no linear relation between PEG molecular weight a DRE. This indicates that exist a combined effect of several factors counteracting on the dehalogenation reaction when varying the molecular mass of the PEG. Mass transfer is influenced by both viscosity (mixing between PEG and oil) and PCB diffusion coefficients. Both factors will increase with decreasing PEG molecular weight. The density of reactive groups (hydroxyl functions at the end position of the polymer chains) will increase with decreasing PEG molecular weight. More detailed mechanistic research which is out of this parameter study will be necessary the check the hypothesis that de effect of PEG is the result of counteracting mass transfer parameters and the density of reactive OH-groups.

Effect of KPEG/oil ratio and KOH/PEG ratio in the PCBs destruction and removal efficiency (DRE)

The effects of KPEG/oil ratio (wt.) and KOH/PEG ratio (mole) on the PCBs destruction and removal efficiency (DRE) were determined using an experimental design 2^2 . Reaction time was 120 min. The data obtained at 120 min are summarized in Table 1 where: X_1 is KOH/PEG ratio (mole) 1.5 and 2; X_2 is KPEG/oil ratio (weight) 22 and 30 and Y_1 and Y_2 destruction and removal efficiency DRE of PCBs.

A multiple linear regression model describes the relationship between DRE and the two independent variables at a specific reaction time. The equation of the fitted model (2) at 120 min of reaction is:

$$DRE = 91.46 + 1.2 X_1 + 1.51 X_2 - 0.52 X_1 X_2$$

With X_1 = KOH/PEG ratio and X_2 KPEG/oil ratio

Table 1. Overview of experimental design and overall DRE as a function of KOH/PEG and KPEG/oil ratio (reaction time 120 min)

Run	KOH/PEG ratio	KPEG/oil ratio	Average DRE (%)	Standard deviation	RSD (n=2) (%)
1	+1	+1	93.7	0.16	0.17
2	+1	-1	91.7	0.10	0.11
3	-1	+1	92.3	0.09	0.10
4	-1	-1	88.2	0.40	0.45

The results obtained for the factorial design 2^2 , show that both independent variables KOH/PEG ratio and KPEG/oil ratio and their interaction significantly influence the % DRE. The KPEG/oil ratio shows the most significant effect. The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 99.3706 % of the variability in DRE.

Figure 3 shows chromatograms of Sovtol-10 treated in the 2^2 design experiment. The influence of KPEG/oil ratio can be analyzed by comparing run 1 and run 2 (Run 1: KPEG/oil ratio (30:1) and Run 2: KPEG/oil ratio (22:1)) and the blank. In Run 1, PCBs congeners of high molecular mass disappear from the chromatogram and highly halogenated compounds tend to be converted into molecules of low number of chlorine atoms, however in the Run 2 two high molecular congeners not disappear. In the Run 2 the total area for congener 52 and other congeners are larger than in the Run 1 and the efficiency removal destruction is smaller. This value is similar to the obtained for other authors (De Filippis et al., 1999; Kaštánek and Kaštánek, 2005), who reported lower efficiency at lower ratio KPEG/oil.

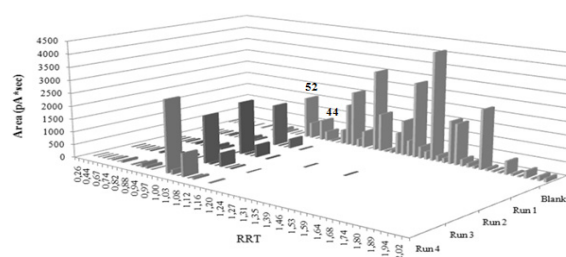


Figure 3. 3D Chromatograms of PCBs dehalogenation in Sovtol-10 treated in each experiment.

When the chromatograms for Run 1 and Run 3 are compared (KOH/PEG effect) it is observed that, for both runs the congeners of high molecular mass disappear of the chromatogram at 2 hours of reaction, although the total area of the PCBs congeners in Run 3 is slightly greater than in the Run 1.

Analyzing these chromatograms there is an evidence of a pronounced increase of presence of di- and tri- chlorinated congeners, which were not detected in the original sample e.g. at a relative retention times of 0.44, 0.67, 0.74, 0.82 and 0.99. It seems that these compounds have emerged probably as a result of chemical changes in the course of contact of congeners having three and four chlorine atoms with the alkali environment, with simultaneous substitution reaction. There were also some compounds which were present already in the blank but also increased in concentration as 52 and 44 PCBs congeners.

The treatment with the experimental conditions used is effective for the mixture of trichlorobenzenes too, because

complete removal is achieved after 60 minutes of reaction (Figure 4). The best results are obtained under the following conditions: PEG 400, KPEG/oil weight ratio of 30 and KOH/PEG mole ratio 2.

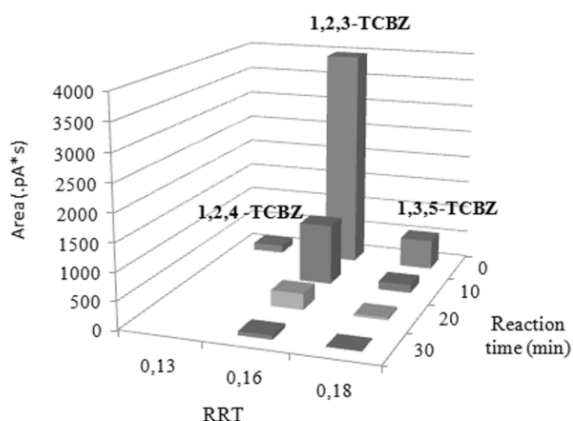


Figure 4. Trichlorobenzene mixture treatment at 10, 20 and 30 minutes

Influence of powdered KOH and ultrasounds

With the best experimental conditions obtained in the previous experiment the influence of powdered KOH and applying ultrasound on the DRE was examined. (Table 2)

Table 2. The Removal and Destruction Efficiency (DRE) of Sovtol-10 using powdered KOH with and without ultrasound for different reaction times

Time (min)	with US			without US		
	DRE (%)	Standard deviation	RSD (n=2) (%)	DRE (%)	Standard deviation	RSD (n=2) (%)
10	68.8	0.33	0.48	60.5	0.84	1.39
20	79.4	1.10	1.39	78.3	1.11	1.42
30	83.3	0.64	0.77	82.0	1.21	1.48
60	87.9	0.94	1.07	86.8	0.08	0.09
120	95.1	0.02	0.02	93.8	0.34	0.36

When powdered KOH is used, there are no significant difference in the PCBs removal at 10, 30 and 120 min. Neither there is a statistically significant difference comparing the results for the powdered KOH and as pellets at the 95.0% confidence level. The ultrasound application increases by DRE of PCBs 8 % at 10 min of reaction time. After a reactions time of 120 min no difference in DRE was measured when using ultrasound. The use of ultrasounds only initially leads to better efficiency compared to the results performed without ultrasounds.

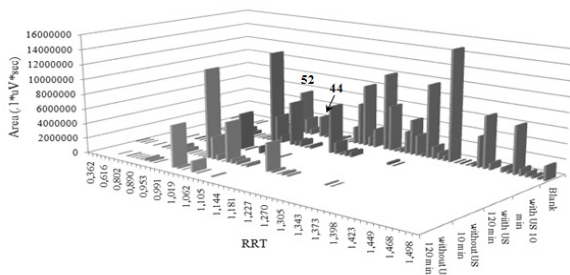


Figure 5. Ultrasound effect: 3D chromatogram of PCBs dehalogenation in Sovtol-10 treated after 10 and 120 min.

Analysis of the results also reveals that PCBs dehalogenation of Sovtol-10 involves all congeners (Figure 5). In particular, congeners of high molecular mass (penta- and hexachlorinated) disappear from the chromatogram after 30 minutes treatment. The less chlorinated congeners as 52 and 44 increase in the first 10 minutes, which might indicate that the high molecular mass congeners are converted in low molecular mass compounds that behavior is not explained for the mechanism of nucleophilic aromatic substitution proposed for Brunelle and Singlenton (Brunelle and Singlenton, 1983). This fast dechlorination of the highly chlorinated PCBs is particularly favorable from the ecological environmental point of view since they are the most dangerous to the human body. To understand the mechanism of this reaction is required a detailed study of the kinetics of formation and destruction of each of these congeners.

The KPEG process with the experimental conditions used is also effective for the mixture of trichlorobenzene present in the Sovtol-10, attained its complete removal after 30 min of reaction.

CONCLUSIONS

The KPEG process was studied to remove TCBZ and PCBs from Sovtol-10. The effect of molecular mass was investigated for PEG 300, PEG 400 and PEG 600. PEG 400 gave the best results in terms of dehalogenation rate (DRE). PEG 300 was significantly less performance and results of PEG 600 were in between and did not differ significantly from results obtained with PG 300 or PEG 400. Using PEG400 best results were obtained with a KPEG/oil weight ratio of 30 and a KOH/PEG mole ratio 2. The removal of PCBs is strongly affected by KPEG/oil weight ratio and KOH/PEG mole ratio, in this order.

The ultrasound application increases by DRE of PCBs 8 % at 10 min of reaction time. After a reactions time of 120 min no difference in DRE was measured when using ultrasound. PCBs dehalogenation in Sovtol-10 by the KPEG process is faster for penta - and hexachlorinated congeners that disappear from the chromatogram in all runs.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been financially supported by Project 7, Environmental Education and Development of Clean Technologies of VLIR Program. Besides, we would like to thank the Prof. Herman Van Langenhove from Ghent University, Faculty of Bioscience Engineering, Belgium, for his help and technical support.

BIBLIOGRAPHY

1. UNEP (2002). Chemical, PCB Transformer and Capacitor: From Management to Reclassification and Disposal. United Nations Environment Programme, Geneva, Switzerland.
2. UNEP (1999). Guidelines for the Identification of PCBs and Material Containing PCBs. United Nations Environment Programme, Geneva, Switzerland.

3. CITMA (Ciencia Tecnología y Medio Ambiente), (2004). Inventario Nacional de PCBs y Plaguicidas en Desuso. La Habana, Cuba.
4. AMIROVA, Z.; KATSNELSON, B. AND BERESNEVA, O. (2001). "Sovtol" (commercial PCBs) neutralization: toxicological assessment of technology. *Organohalogen Compounds*, 54:167-181.
5. WYRZYKOWSKA, B.; BOCHENTIN, I.; NOBUYASU, H.; ORLIKOWSKA, A.; FALANDYSZ, J., HORII, Y. AND YAMASHITA, N. (2006). Source determination of highly chlorinated biphenyl isomers in pine needles – Comparison to several PCB preparations. *Environmental Pollution*, 143(1), 46-59.
6. UNEP, (2004). Inventory of World – wide PCBs Destruction Capacity.
7. RAHUMAN, M.; PISTONE, L.; TRIFIRO, F. AND MERTUS, S. (2000). Destruction Technologies for Polychlorinated Biphenyls (PCBs), ICS-Union Publications. Proceedings of Expert Group Meetings on POPs and Pesticides Contamination: Remediation Technologies and on Clean Technologies for the Reduction and Elimination of POPs. 48 p.
8. YAK, H. K.; LANG, Q. AND WAI, C.M. (2000). Relative resistance of positional isomers of polychlorinated biphenyls toward reductive dechlorination by zerovalent iron in subcritical water. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2792–2798.
9. ANITESCU, G.; TAVLARIDES, L. L. (2000). Oxidation of Aroclor 1248 in supercritical water: a global kinetic study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 583–591.
10. SAKO, T.; SUGETA, T.; OTAKE, K.; KAMIZAWA, C.; OKANO, M.; NEGISHI, A. AND TSURUMI, C. (1999). Dechlorination of PCBs with supercritical water hydrolysis. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 32(6), 830-832.
11. WONG, K. H.; WONG, P. K. (2006). Degradation of polychlorinated biphenyls by UV-catalyzed photolysis. *Human and Ecological Risk Assessment*, 12(2), 259-269.
12. MATSUNAGA, A. AND YASUHARA, A. (2002). Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls. *Journal of Environmental Chemistry*, 12(1), 33-43.
13. WU, W. H.; XU, J.; ZHAO, H. M.; ZHANG, Q. AND LIAO, S. J. (2005). A practical approach to the degradation of polychlorinated biphenyls in transformer oil. *Chemosphere*, 60(7), 944-950.
14. DE FILIPPIS, P., CHIANESE, A. AND POCHELLI, F. (1997), Removal of PCBs from Mineral Oils. *Chemosphere*, 35(8), 1659-1667.
15. LOPERA, P. E AND AGUIRRE, C. J. (2006). Purification of mineral insulating oil contaminated with polychlorinated biphenyls (PCB's). *Dyna* 150, 75-88. Medellin, ISSN 0012-7353.
16. RYOO, K. S.; KO, S.; HONG, Y. P.; CHOI, J.; CHO, S.; KIM, Y. AND BAE, Y. J. (2007). Destruction and Removal of PCBs in Waste Transformer oil by a Chemical Dechlorination Process. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 28(4), 520-528.
17. BRUNELLE, D. J. (1982). Method for removing polyhalogenated hydrocarbons from nonpolar organic solvent solutions. General Electric Company, US Patent 4,351,718, September 18.
18. DE FILIPPIS, P.; SCARSELLA, M. AND POCHELLI, F. (1999). Dechlorination of polychlorinated biphenyl: a kinetic study of removal of PCBs from mineral oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 380–384.
19. KAŠTÁNEK, F. AND KAŠTÁNEK, K. (2005). Combined decontamination process for waste containing PCBs. *Journal of Hazardous Materials*, B117, 185–205.
20. CAFISSI, A.; BEDUSHI, S.; BALACCO, V.; SACCHI, B. AND TRASATTI, S. P. (2007). Chemical dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) from dielectric oils. *Environ. Chem. Lett.*, 5, 101-106.
21. ZORRILLA, M.; VELAZCO, P.; VILLANUEVA, G. AND VAN LANGENHOVE, H. (2011). Partial validation of an analytical method for determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil using gas chromatography and Aroclor 1254. *Afinidad*, 28(554), 341-347.
22. BRUNELLE, D.J.; SINGLETON, D. A. (1983). Destruction/removal of polychlorinated biphenyls from non-polar media. Reaction of PCB with poly (ethylene glycol)/KOH. *Chemosphere* 12, 183-196.

Photocatalytic degradation of Reactive Black 8 in UV/TiO₂/H₂O₂ system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM)

Mitra Mehrabani Zeinabad¹, Sayed Javid Royaei², Morteza Sohrabi³

¹ Centre for Environmental Engineering Research and Education, Civil Engineering Department, University of Calgary, 2500 University Drive NW, Calgary, AB, Canada T2N 1N4. ² Refining Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran. ³ Chemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran.

Degradación fotocatalítica de Reactivo Negro 8 en el sistema UV/TiO₂/H₂O₂: optimización y modelización utilizando una metodología de superficie de respuesta (RSM)

Degradació fotocatalítica de Reactiu Negre 8 en el sistema UV/TiO₂/H₂O₂: optimització i modelització utilitzant una metodologia de superfície de resposta (RSM)

Recibido: 9 de febrero de 2013; revisado: 8 de mayo de 2013; aceptado: 21 de mayo de 2013

RESUMEN

Los colorantes reactivos azo son de los más utilizados en la industria textil. Sin embargo, estos compuestos son ambientalmente peligrosos y difíciles de tratar por métodos clásicos. En el presente estudio un fotoreactor discontinuo agitado y con un nuevo sistema de irradiación se utilizó para la decoloración de un colorante reactivo azo. Se investigaron los efectos de ciertos parámetros sobre la decoloración y la degradación de Reactivo Negro 8 C.I., incluyendo el colorante inicial, concentración de H₂O₂, cantidad de fotocatalizador y pH inicial en un sistema constituido por UV/TiO₂/H₂O₂. El método Box-Behnken de diseño experimental estadístico, se utilizó para optimizar el proceso de decoloración. La eficiencia en la decoloración aumenta con la disminución de la concentración inicial de colorante, con la adición de H₂O₂ hasta un valor óptimo, con el aumento de la cantidad de fotocatalizador y con los valores de pH originales (sin adición de productos de ajuste de pH).

Los parámetros óptimos obtenidos para la decoloración de Reactivo Negro 8 son los siguientes: TiO₂ 1.59 g L⁻¹, concentración de Reactivo Negro 8 = 34.65 ppm, pH = 5.5, concentración de H₂O₂ = 1.82 (relación estequiométrica). Utilizando estos parámetros óptimos se observó el 96.1% de decoloración y el 78.6% de degradación del colorante en solución en los 60 minutos de irradiación.

Palabras clave: Fotocatalizador, TiO₂, LED-UV, Box-Behnken.

SUMMARY

Reactive azo dyes are among the most applicable dyes in textile industries. However, these compounds are environmentally hazardous and difficult to treat by classical

methods. In the present study a batch stirred photoreactor with a novel irradiating setup was utilized for decolorization of a reactive azo dye. The effects of certain parameters including initial dye, H₂O₂ concentration, photocatalyst loading and initial pH in a system consisting of UV/TiO₂/H₂O₂ on the decolorization and degradation of C.I. Reactive Black 8 were investigated. Box-Behnken method, a statistical experimental design method, has been used to optimize the decolorization process. Decolorization efficiency increases with decreasing initial dye concentration, addition of H₂O₂ up to an optimum value, increasing photocatalyst loading and at original pH values (containing no pH adjusting chemicals).

The optimum parameters for decolorization of Reactive Black 8 are obtained as follows: TiO₂ = 1.59 g L⁻¹, Reactive Black 8 concentration = 34.65 ppm, pH = 5.5, H₂O₂ concentration = 1.82 (stoichiometric ratio). By use of these optimum parameters 96.1% decolorization and 78.6% degradation of the dye in the solution was observed within 60 minutes irradiation.

Keywords: Photocatalyst, TiO₂, UV-LED, Box-Behnken.

RESUM

Els colorants reactius azo són dels més utilitzats en la indústria tèxtil. No obstant això, aquests compostos són ambientalment perillosos i difícils de tractar per mètodes clàssics. En el present estudi un fotoreactor discontinu agitat i amb un nou sistema d'irradiació es va utilitzar per la decoloració d'un colorant reactiu azo. Es van investigar els efectes de certs paràmetres sobre la decoloració i la degradació de Reactiu Negre 8 C.I., incloent el colorant inicial, la concentració d'H₂O₂, la quantitat de fotocatalitzador i el pH inicial en un sistema constituït per UV/TiO₂/H₂O₂. El mètode Box-Behnken de disseny experimental

estadístic, es va utilitzar per optimitzar el procés de decoloració. L'eficiència en la decoloració augmenta amb la disminució de la concentració inicial de colorant, amb l'addició d'H₂O₂ fins a un valor òptim, amb l'augment de la quantitat de fotocatalitzador i amb els valors de pH originals (sense addició de productes d'ajustament de pH). Els paràmetres òptims obtinguts per a la decoloració de Reactiu Negre 8 són els següents: TiO₂ = 1.59 g L⁻¹, concentració de Reactiu Negre 8 = 34.65 ppm, pH = 5.5, concentració d'H₂O₂ = 1.82 (relació estequiomètrica). Utilitzant aquests paràmetres òptims es va observar el 96.1% de decoloració i el 78.6% de degradació del colorant en solució en els 60 minuts d'irradiació.

Paraules clau: Fotocatalitzador, TiO₂, LED-UV, Box-Behnenken.

1. INTRODUCTION

Textile industry dye pollutants are an important source of environmental contamination. A high percent of the dye is released in wastewaters during dyeing processes (Sauer et al., 2002).

Azo dyes, containing one or more azo bonds, are the most widely used synthetic dyes and are major dye wastewater pollutants. Removing color from wastewater is more important than treating other colorless organics, because, presence of only minute amounts of dyes is clearly visible and affects the water environment (Wu, 2008).

Physical, chemical and biological methods are presently available for treatment of textile wastewater. Biological treatment is a cost effective technology. However, in several studies, the majority of dyes are only adsorbed on the sludge without any degradation (Pagga & Taeger, 1994). From another point of view, conventional biological methods are ineffective for degradation due to the aromatic structure and stability of these dyes (Dai et al., 1995). Physical methods including ion-exchange, adsorption and air stripping are also ineffective as they only transfer the pollutants to another phase rather than degrading them (Sauer et al., 2002). The advanced oxidation processes (AOPs) are more efficient methods as they are capable of mineralizing a wide range of organic pollutants (Muruganandham & Swaminathan, 2006). AOPs are related to the generation of hydroxyl radical which is a very powerful and non-selective oxidizing agent. Heterogeneous photocatalysis by irradiation of UV on photocatalyst surface is a more applicable advanced oxidation process.

In the present study, a heterogeneous photocatalytic process UV/TiO₂/H₂O₂ was applied for the decolorization of Youhao reactive Black KBR commercial reactive azo dye solution. In addition, the effect of pertinent system parameters (catalyst loading, initial concentrations of both dye and H₂O₂ and solution pH) on the dye decolorization was examined and decolorization rate was calculated.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

C.I. Reactive Black 8 with commercial name of Youhao reactive Black KBR was supplied by Youhao Co. (China) and used without further purification. Fig. 1 shows the chemical structure of Reactive Black 8 and Fig. 2 shows its absorbance spectrum. The chemical formula, molecu-

lar weight and λ_{\max} of this dye were C₁₉H₁₁ClN₈Na₂O₁₀S₂, 656.9 g/mol and 334, 578 nm, respectively. A gift sample of TiO₂ P25 catalyst was received from Degussa (Frankfurt, Germany). TiO₂ P25 consists of anatase 80% and rutile 20% with the mean particle size of 20 nm and a BET surface area of 50 m²/g. All other chemicals used in this study were of analytical grades and obtained from Merck Company. De-ionized water was used to prepare necessary solutions.

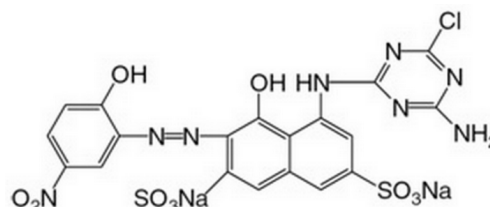


Fig. 1. Chemical structure of Reactive Black 8

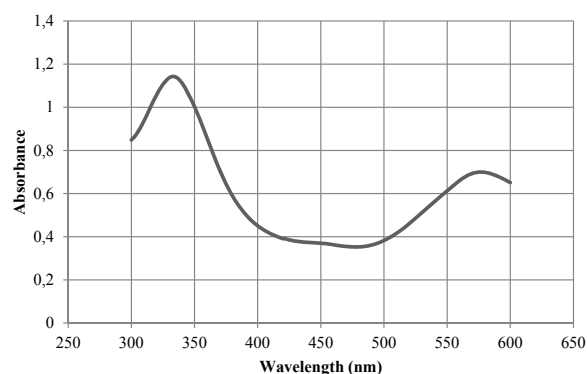


Fig. 2. Absorbance spectrum of Reactive Black 8 (Initial dye concentration: 50 ppm, pH 5.5)

2.2 Analytical procedure

Throughout the experiments, the dye concentration was determined at 578 nm wavelength applying a UV-Vis spectrophotometer (DR 2800 Hach) after calibrating the device with the dye. The TOC of the solutions was measured using Merck TOC Cell Test Method (Spectroquant®).

2.3 Device

All photocatalytic experiments were conducted in a stirred 500 mL batch Pyrex cylindrical reactor. 250 mL of dye solution was added to the reactor. The reactor content was stirred with a mechanical stirrer. Six UV-A LED lamps (Edison Co.) were mounted on the stirrer blade so it simultaneously mixed and irradiated the solution. Since by applying the photocatalyst, the solution becomes blurred and light cannot be distributed well throughout the solution, this new design would provide simultaneous mixing and irradiation to the reaction mixture. The experimental apparatus is shown in Fig. 3. No heat effect was observed due to the UV LED lamps during the photoreaction.

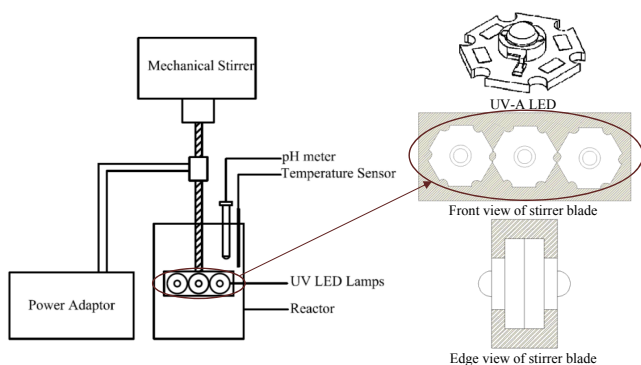


Fig. 3. Photo-Reactor scheme

For pH adjustment of the photocatalytic experiments (UV/TiO₂/H₂O₂), dilute sulfuric acid and sodium hydroxide solutions were used.

At regular time intervals, samples of about 3 mL in volume were withdrawn from the reactor, and filtered, using a 0.22 μm membrane filter.

2.4 Experimental design

In order to find the optimum conditions for the decolorization process, to avoid unnecessary experiments and also regarding economical issues, it is needed to perform an experimental design as a function of the main factors. Within this study, the Box-Behnken method, a branch of response surface methodology (RSM), was used to do the design of experiments (DOE) table by the Design Expert software.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Box-Behnken design

Four factors (variables) including catalyst loading (A), initial dye concentration (B), pH (initial pH) (C) and H₂O₂ concentration (D) in three levels were used in the Box-Behnken method for designing the DOE. The designed table in coded form consists of 29 experiments shown in Table 2. It also should be noted that throughout this paper, the pH stated is the initial pH of the solution.

Table 1. The original and coded levels of the input variables

Original factors	Coded levels		
	-1	0	1
TiO ₂ concentration (g L ⁻¹): A	0.50	1.25	2.00
Initial dye concentration (mg L ⁻¹): B	30.00	50.00	70.00
pH: C	4.00	5.50	7.00
H ₂ O ₂ stoichiometric ratio: D	0.50	1.25	2.00

Table 2. Design of experiments table (coded parameters)

Run	Parameters in coded levels			
	A TiO ₂ concentration	B Initial dye concentration	C pH	D H ₂ O ₂ stoichiometric ratio
1	1	0	0	1
2	0	-1	1	0
3	0	0	1	-1
4	0	-1	0	-1
5	0	0	0	0
6	1	-1	0	0
7	0	0	0	0
8	-1	1	0	0
9	0	0	-1	-1
10	-1	0	0	1
11	-1	0	1	0
12	0	1	1	0
13	0	-1	0	1
14	-1	-1	0	0
15	0	1	-1	0
16	0	0	1	1
17	1	0	-1	0
18	0	0	0	0
19	0	-1	-1	0
20	0	1	0	-1
21	0	0	-1	1
22	1	1	0	0
23	0	0	0	0
24	-1	0	-1	0
25	0	1	0	1
26	1	0	0	-1
27	0	0	0	0
28	-1	0	0	-1
29	1	0	1	0

3.2 The quadratic model and analysis of variances (ANOVA)

All 29 experimental runs designed by the software were performed according to Table 2 and the response was set as percentage of decolorization after 60 minutes.

$$\% \text{ Decolorization} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

The regression equations given in Table 3 were derived from the analysis of variances.

Table 3. Regression equations derived for decolorization of Reactive Black 8

Regression equations
Analysis in un-coded parameter (A, B, C, D)
$Y (\%) = -390.06 - 16.75 \times A - 0.04 \times B + 136.21 \times C + 187.59 \times D$ $+ 23.79 \times A \times D - 0.89 \times B \times D - 17.95 \times C \times D - 11.14 \times C^2 - 21.96 \times D^2$

Table 4 shows the designed table with the actual and predicted values of the response according to the model.

Table 4. Actual and predicted values for decolorization of Reactive Black 8 after 60 minutes

Run	Parameters in uncoded levels				Response	
	A	B	C	D	% Decolorization	Actual Value
	TiO ₂ concentration	Initial dye concentration	pH	H ₂ O ₂ stoichiometric ratio		
1	2	50	5.5	2	84.72	83.09
2	1.25	30	7	1.25	33.26	42.68
3	1.25	50	7	0.5	28.71	23.15
4	1.25	30	5.5	0.5	29.7	30.69
5	1.25	50	5.5	1.25	54.26	57.88
6	2	30	5.5	1.25	89.05	90.56
7	1.25	50	5.5	1.25	59.9	57.88
8	0.5	70	5.5	1.25	13.25	15.19
9	1.25	50	4	0.5	1.92	1.08
10	0.5	50	5.5	2	35.25	36.84
11	0.5	50	7	1.25	0.001	7.00
12	1.25	70	7	1.25	8.81	3.19
13	1.25	30	5.5	2	93.91	96.24
14	0.5	30	5.5	1.25	88.58	81.08
15	1.25	70	4	1.25	22.29	22.97
16	1.25	50	7	2	3.93	1.64
17	2	50	4	1.25	64.26	65.65
18	1.25	50	5.5	1.25	62.87	57.88
19	1.25	30	4	1.25	73.74	68.85
20	1.25	70	5.5	0.5	23.08	21.49
21	1.25	50	4	2	57.93	68.19
22	2	70	5.5	1.25	31.58	34.69
23	1.25	50	5.5	1.25	64.64	67.88
24	0.5	50	4	1.25	30.61	36.16
25	1.25	70	5.5	2	33.96	33.69
26	2	50	5.5	0.5	24.49	27.45
27	1.25	50	5.5	1.25	67.39	67.88
28	0.5	50	5.5	0.5	28.55	34.73
29	2	50	7	1.25	19.07	19.49

Actual (observed) value versus predicted value plot is shown in Fig. 4. It helps one detect a value, or group of values, that are not easily predicted by the model. It is observed that the fitted regression equation shows a good fit of the model.

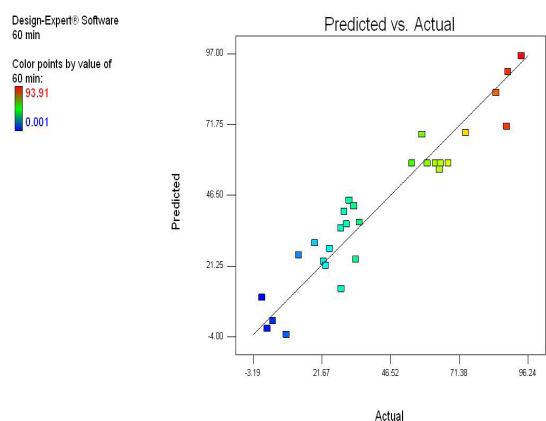


Fig. 4. The actual values plotted against the predicted values obtained from the model

The long line is the regression line with regression coefficient $R^2=0.9081$. Each point refers to the experimental number listed in Table 4.

A model is considered significant if the p-value is less than 0.1, 0.05 and 0.001, on 10, 5 and 1% significance levels, respectively. From Table 5 it can be concluded that linear and quadratic contribution of the model were significant, whereas for the cubic contribution of the model was insignificant.

Table 5. Analysis of variance for response surface model

Source of variation	Response	
	F value	p-value
Linear	19.56	0.0053
Quadratic	5.55	0.0566
Cubic	0.58	0.6010

In order to estimate the quantitative effect of each factor, Table 6 presents the F value and associated p-values for the response.

In general, a term that has a p-value less than 0.05 would be considered significant. A probability value greater than 0.10 is generally regarded as not significant. So, it can be seen in Table 6 that parameters A, B, C, D, C², D², AD, BD, CD have significant effects on the model. By eliminating the not significant parameters, we can have our model and the new F value and p-values are also shown in Table 6.

3.3 Effect of the significant parameters and optimal conditions

The main effect plots (Fig. 5) show the linear effect of changing the level of a single factor. It is constructed by predicting the responses for the low (-1) and high (+1) levels of a factor.

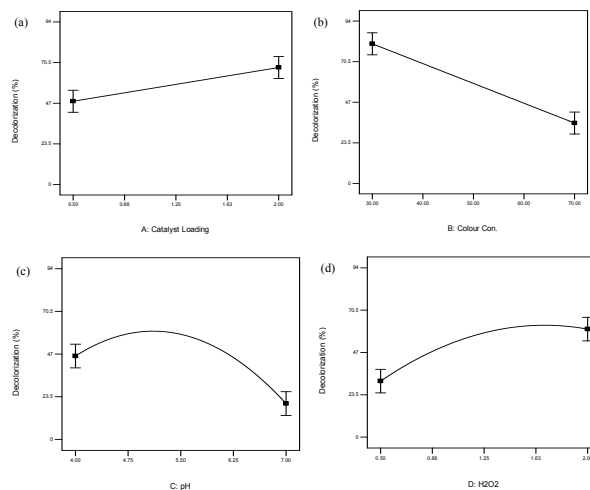


Fig. 5. Main effect plots for decolorization in uncoded value for $t=60$ min at center design points

Data from Fig. 5 (a) reveal that the decolorization efficiency is promoted by increasing TiO₂ loading. It may be caused by increased both active sites for dye adsorption and free hydroxyl radical generation.

In many studies, increasing catalyst loading more than 1 g/l leads to lower decolorization efficiency. Reasons such as, increased light scattering, decreased radiation penetration and even possible photocatalyst particle agglomeration decreasing the active catalytic surface, may cause this observed behavior (Sauer et al., 2002; Muruganandham & Swaminathan, 2006; Kaur & Singh, 2007). However, with the novel structure of the reactor, decolorization ef-

Table 6. F value and p-values for total and model parameters

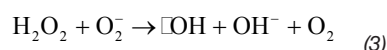
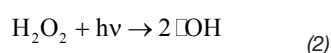
Relationship	Factor	Response (Total parameters)		Response (Model parameters)		
		F value	p-value	F value	p-value	
Main effects	Linear	A	10.63	0.0057	10.72	0.0040
	Linear	B	58.92	<0.0001	59.39	<0.0001
	Linear	C	19.16	0.0006	19.31	0.0003
	Linear	D	23.34	0.0003	23.52	0.0001
Interactions	Pure quadratic	A ²	1.89	0.1906	-	-
	Pure quadratic	B ²	0.16	0.6971	-	-
	Pure quadratic	C ²	41.55	<0.0001	40.75	<0.0001
	Pure quadratic	D ²	11.03	0.0050	9.90	0.0053
	Cross product	AB	0.74	0.4029	-	-
	Cross product	AC	0.50	0.4928	-	-
	Cross product	AD	6.68	0.0216	6.74	0.0177
	Cross product	BC	1.70	0.2132	-	-
	Cross product	BD	6.63	0.0220	6.69	0.0181
	Cross product	CD	15.23	0.0016	15.35	0.0009

efficiency increases due to penetration of light to all points of the solutions because of its simultaneous mixing and radiating structure, causing the renewal of the solution film near the lights.

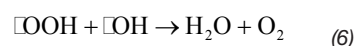
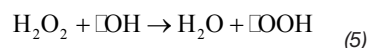
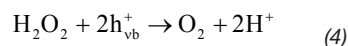
From Fig. 5 (b) it can be observed that the decolorization efficiency decreases with increasing the concentration of dye solutions. At higher initial dye concentrations the UV photons are absorbed by the dye molecules instead of photocatalyst particles, resulting in lower decolorization efficiency (Tang & An, 1995; Arslan & Balcioglu, 2001; Muruganandham & Swaminathan, 2004, 2006; Velegraki et al., 2006). By increasing the initial dye concentration, the photocatalyst surfaces adsorbed additional dye molecules, inhibiting direct contact between the dye molecules and photogenerated holes. This could also suppress the generation of hydroxyl radicals at the photocatalyst surface due to the shielding of the catalyst's active sites by dye molecules sites (Sauer et al., 2002). In addition, the intermediates formed during photocatalytic process may compete with the dye molecules for the available active sites on the photocatalyst particles (Velegraki et al., 2006). pH affects degradation efficiency in many ways such as influencing the surface properties of TiO₂, dissociation of dye and formation of hydroxyl radicals. In particular, pH affects the adsorption of dye molecules on TiO₂ surface, which is an important step in photodegradation process of dye molecules on TiO₂ surface.

Adsorption of dye on TiO₂ at the initial pH of 5.5 is rather high, but it is lower at acidic pH and very weak at alkaline medium. This fact is due to the electrostatic interaction between the negative charged dye while the catalyst surface is positively charged in acidic conditions and the catalyst surface's zero point charge is at pH=6.6 (Galindo & Jacques, 2000; Arslan et al., 2002; Konstantinou & Albanis, 2004; Muruganandham & Swaminathan, 2004,2006; Habibi et al., 2005).

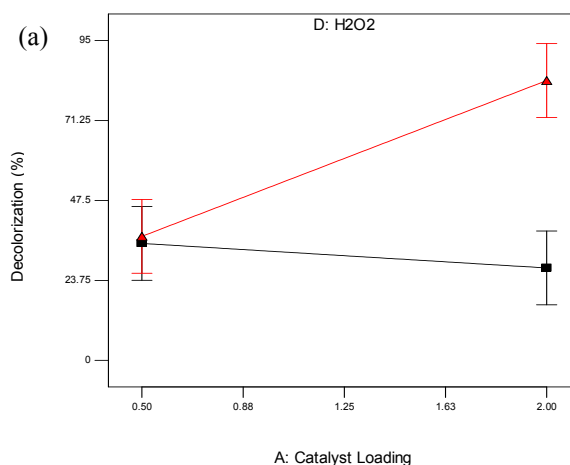
The effect of H₂O₂ shown in Fig. 5 (d) may be explained by the fact that hydrogen peroxide is an electron acceptor having a much greater efficiency than that of oxygen and thus, may improve the generation of hydroxyl ion according to the following reactions (Sauer et al., 2002; Daneshvar et al., 2004):



Addition of hydrogen peroxide to the heterogeneous system can increase the concentration of OH radical and inhibit the electron-hole recombination (Lin & Hua, 2010). As it can be seen in the plot, the degradation rate increased with H₂O₂ dosage up to a critical value. Beyond this value, degradation efficiency declines, since H₂O₂ scavenges hydroxyl radicals when present at high concentrations, yielding hydroperoxyl radicals having lower oxidation capacity compared to that of hydroxyl radicals (Eq. (4)) (Tang & An, 1995; Daneshvar et al., 2003; Konstantinou & Albanis, 2004; Muruganandham & Swaminathan, 2004,2006; Velegraki et al., 2006).



In addition to the effect of each of the parameters on the decolorization individually, it is also important to check the interaction effect. According to Fig. 6, H₂O₂ had interaction with 3 other parameters. Hydrogen peroxide dissociates in water and produces hydroxyl radical and ion. Hydroxyl radical is by far the most aggressive reactive oxygen radical known. As soon as it is formed it reacts with almost any molecule found in its vicinity with equally high rate.



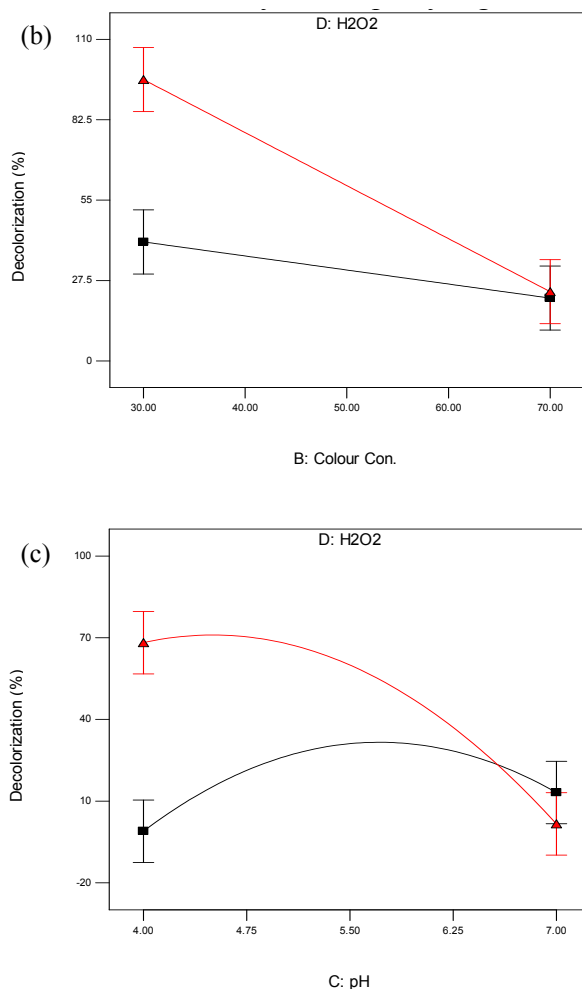


Fig. 6. Interaction plots for decolorization in uncoded values for $t=60$ min (a) A (TiO_2) and D (H_2O_2) in fixed B (dye) at 50 ppm and C (pH) at 5.5, (b) B (dye) and D (H_2O_2) in fixed A (TiO_2) at 1.25 g/lit and C (pH) at 5.5, (c) C (pH) and D (H_2O_2) in fixed A (TiO_2) at 1.25 g/lit and B (dye) at 50 ppm.

Canonical analysis is a mathematical approach to examine the overall shape of the curve, to locate the stationary point of the response surface, and to decide whether it describes a maximum, minimum or saddle point. The relationship between the dependent and independent variables can be also understood by these plots. The interaction parameters were used to plot the graphs and since the model has more than two factors, two factors were held constant for each diagram.

Fig. 7 (a), (b) and (c) all describe a maximum point for % decolorization in graphical 3D and 2D representation of the polynomial obtained.

The optimization and the modeling of photocatalytic degradation of Reactive Black 8 were performed by using an experimental design. The ensuring mathematical model could predict the photocatalytic degradation at any point in the experimental domain as well as the determination of the optimal degradation conditions. The high correlation in the model indicates that the second-order polynomial model could be used to optimize the photocatalytic degradation of dye. The conditions to get 100% decolorization (optimum condition) and the experimental values are shown in Table 7.

Table 7. Comparison of experimental and predicted values of the response at the optimal levels predicted by RSM

Optimal conditions	Stationary point	Predicted value (%) ^a	Observed value (%)
A = 1.59 g L ⁻¹ B = 34.65 ppm C = 5.5 D = 1.82	Maximum	96.1	93.1

^a Predicted using analysis of response surface quadratic model.

These results implicate that the optimization using a response surface methodology based on the Box-Behnken design can save the time and effort by estimation of the optimum conditions of the maximum removal of dye.

By measuring the TOC of the solution before and after decolorization, it was seen that 78.6% of the dye was degraded. Also, the absorption spectrum during the decolorization process is shown in Fig. 8. The peak in wavelength of 334 nm has been decreased which shows that the hydroxyl radicals have attacked and the aromatic rings of the dye have been broken and they have been degraded. In addition, with regards to the decrease in the height of the peak at 578 nm it can be concluded that the chromophore of the dye has been broken.

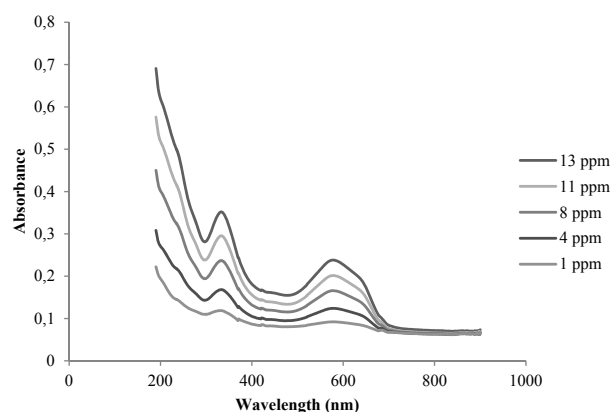


Fig. 8. UV-vis absorption spectrum of Reactive Black 8 at different time intervals (optimal conditions)

The power of the UV-A LED lamps have been measured by Digital Lux Light Meter, Lutron, LX – 107 (Taiwan). The power of each one of the LEDs was equal to 84 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. The number of photons entering the reactor per second per cm^2 of the surface emitted by the UV LEDs is equal to 1.89×10^{14} photons/s. cm^2 ($N_{\text{photons}} = E_{\text{pulse}}/E_{\text{photon}}$, $E_{\text{photon}} = hc/\lambda$).

CONCLUSION

In the present study, decolorization of Reactive Black 8 by use of a novel reactor setup was studied. Effective parameters including dye & H_2O_2 concentration, catalyst loading and pH were determined and a table of design of experiments was designed based on Box-Behnken method in order to be able to obtain the optimum conditions for decolorization. Some major points derived from this study are as follows,

Decolorization efficiency declines with increasing initial dye concentration.

Addition of H_2O_2 up to an optimum value promotes the decolorization rate.

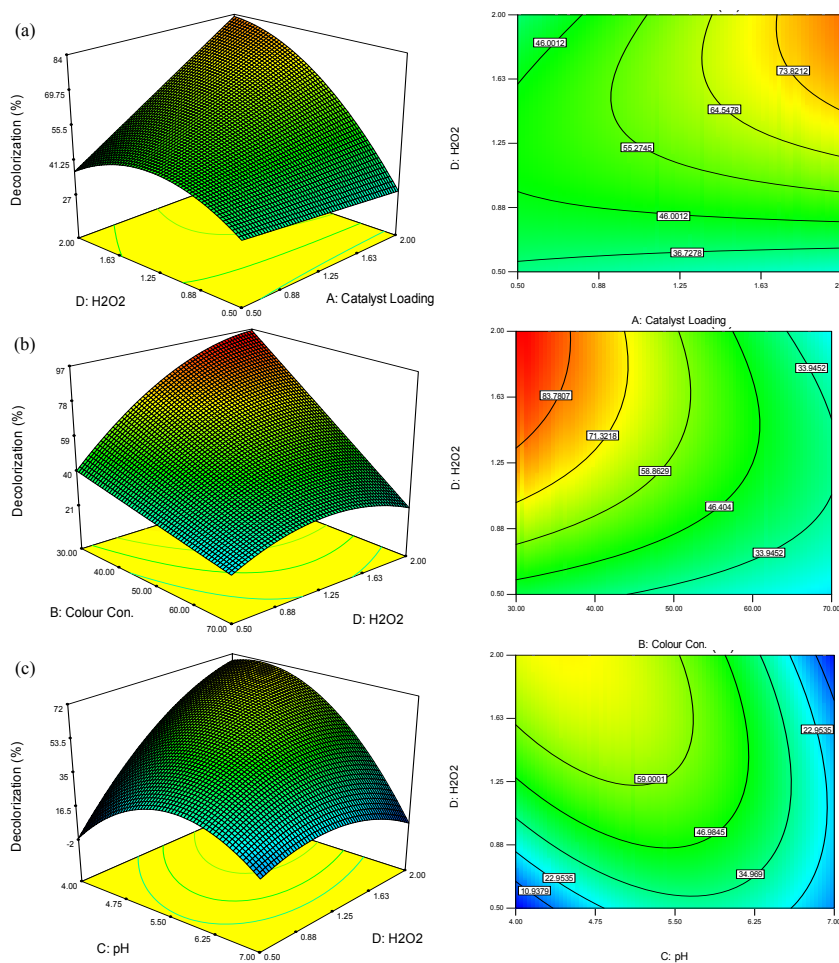


Fig. 7. 3D surface and contour plots of decolorization in uncoded values for $t=60$ min. (a) A (TiO_2) and D (H_2O_2) in fixed B (dye) at 50 ppm and C (pH) at 5.5, (b) B (dye) and D (H_2O_2) in fixed A (TiO_2) at 1.25 g/lit and C (pH) at 5.5, (c) C (pH) and D (H_2O_2) in fixed A (TiO_2) at 1.25 g/lit and B (dye) at 50 ppm.

Decolorization efficiency increases with increasing photocatalyst loading. It should be noted that in comparison to same works, the decolorization efficiency increases due to the novel structure of the reactor, because the renewal of the solution film near the UV-LEDs.

The optimum parameters for decolorization of Reactive Black 8 obtained from the software used is as follow, $A = 1.59 \text{ g L}^{-1}$, $B = 34.65 \text{ ppm}$, $C = 5.5$, $D = 1.82$

With use of these optimum parameters 96.1% decolorization occurred. For observing the degradation of the dye, the TOC of the solution before and after irradiation with use of optimum conditions was tested and was observed that 78.6% of the dye molecule was degraded with 60 minutes irradiation.

REFERENCES

- Arslan-Alaton I., Balcioglu I.A.. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolyzed Reactive Black 5, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 141, 247–254 (2001).
- Arslan-Alaton I., Balcioglu I.A., Bahnemann D.W.. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ and $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ processes, *Water Res.* 36, 1143–1154 (2002).
- Dai S., Zhuang Y., Chen L.. Study on the relationship between structure of synthetic organic chemicals and their biodegradability, *Environ. Chem.* 14, 354–367 (1995).
- Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A.. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/ TiO_2 process, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 168, 39–45 (2004).
- Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R.. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 157, 111–116 (2003).
- Galindo C., Jacques P., Kalt A.. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 and VIS/ TiO_2 . Comparative mechanistic and kinetic investigations, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 130, 35–47 (2000).
- Habibi M. H., Hassanzadeh A., Mahdavi S.. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 172 (1), 89–96 (2005).

-
8. Kaur S., Singh V. TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation, *J. Hazard. Mater.* 141 (1), 230–236 (2007).
 9. Konstantinou I. K., Albanis T.A.. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, *Appl. Catal., B Environ.* 49, 1–14 (2004) .
 10. Liu Y., Hua L., Li S.. Photocatalytic degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by TiO₂/UV process, *Desal.* doi:10.1016/j.desal.2010.03.050 (2010).
 11. Muruganandham M., Swaminathan M.. Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81, 439–457 (2004).
 12. Muruganandham M., Swaminathan M.. TiO₂-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.* B135, 78–86 (b) Photocatalytic decolorization and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process, *Dyes Pigm.* 68, 133–142 (2006).
 13. Pagga U., Taeger K.. Development of a method for adsorption of dyestuff on activated sludge, *Water Res.* 28, 1051–1057 (1994).
 14. Sauer T., Cesconeto Neto G., José H.J., Moreira R.F.P.M.. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 149, 147–154 (2002).
 15. Tang W. Z., An H.. UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere* 31 (9), 4157–4170 (1995).
 16. Velegraki T., Poullos I., Charalabaki M., Kalogerakis N., Samaras P., Mantzavinos D.. Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution, *Appl. Catal., B Environ.* 62, 159–168 (2006).
 17. Wu C. H.. Effects of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/TiO₂-based systems, *Dyes and Pigm.* 77, 31–38 (2008).

Synthesis and antibacterial activity of 2-phenyl-5-aryl-4, 5, 6, 7, 8, 9- hexahydro-1,2.4-triazolo[1,5-A]quinazolines

Areesha Nazeer*¹, Najma Parveen²⁻³, Samina Aslam², Misbahul Ain Khan^{1,2}, Munawar Ali Munawar¹

¹Institute of Chemistry, University of the Punjab, Lahore, Pakistan.

²Department of Chemistry, The Islamia University of Bahawalpur, Bahawalpur., Pakistan

³Department of Chemistry, Government Degree College for Women, Bahawalpur, Pakistan.

Síntesis y actividad antibacteriana de 2-fenil-5-aril-4, 5, 6, 7, 8, 9 - hexahidro-1,2.4-triazolo [1,5-a] quinazolinas

Síntesi i activitat antibacteriana de 2-fenil-5-aril-4, 5, 6, 7, 8, 9 - hexahidro-1,2.4-triazolo [1,5-a] quinazolinas

Recibido: 17 de marzo de 2013; aceptado: 11 de abril de 2013

RESUMEN

Se ha desarrollado un método para la síntesis de 2-fenil-5-aril-4, 5, 6, 7, 8, 9 - hexahydrotriazolo [1,5-a] quinazolinas. El 3-amino-5-fenil-1,2,4-triazol forma bases de Schiff con aldehídos aromáticos que en el tratamiento con ciclohexanona en presencia de ácido acético glacial y cloruro de cinc anhidro se cicla para producir los compuestos del título. Las estructuras de los compuestos sintetizados fueron determinadas mediante técnicas espectroscópicas (FTIR y ¹H-RMN) y análisis elemental. La actividad antibacteriana de los compuestos también se examinó frente a cuatro cepas bacterianas diferentes por el método de disco de placa de agar.

Palabras clave: Reacción Doebner-Miller, triazoles, bases de Schiff, espectros de RMN, espectros de masas.

SUMMARY

A method for the synthesis of 2-phenyl-5-aryl-4, 5, 6, 7, 8, 9- hexahydrotriazolo[1,5-a] quinazolines was developed. 3-Amino-5-phenyl-1,2,4-triazole formed Schiff's bases with aromatic aldehydes which on treatment with cyclohexanone in the presence of glacial acetic acid and anhydrous zinc chloride cyclized to produce title compounds. The structures of synthesized compounds were elucidated by spectroscopic techniques (FTIR and ¹H-NMR) and elemental analysis. The compounds were also screened for their antibacterial activities against four different bacterial strains by agar plate disc method.

Key words: Doebner-Miller Reaction, Triazoles, Schiff's bases, NMR Spectra, Mass Spectra.

RESUM

S'ha desenvolupat un mètode per a la síntesi de 2-fenil-5-aril-4, 5, 6, 7, 8, 9 - hexahydrotriazolo [1,5-a] quinazolines. El 3-amino-5-fenil-1,2,4-triazole forma bases de Schiff amb aldehids aromàtics, els quals al ser tractats amb ciclohexanona en presència d'acid acètic glacial i clorur de zinc anhidre es cicla per produir els compostos del títol. Les estructures dels compostos sintetitzats van ser determinades mitjançant tècniques espectroscòpiques (FTIR i ¹H-RMN) i anàlisi elemental. L'activitat antibacteriana dels compostos també es va examinar contra quatre soques bacterianes diferents pel mètode de disc de placa d'agar.

Paraules clau: Reacció Doebner-Miller, triazols, bases de Schiff, espectres de RMN, espectres de masses.

*Corresponding author: areesha83@hotmail.com

INTRODUCTION

Triazole derivatives show a variety of pharmacological, fungicidal, herbicidal and insecticidal activities⁽¹⁻⁷⁾. 1,2,4-Triazoles belong to a new class of antimicrobial agents, fluconazole (**I**) and itraconazole are being used as antimicrobial drugs^(8,9). It has also been reported that biheterocyclic compounds containing 1,2,4-triazole ring are good antimicrobial agents⁽¹⁰⁻¹³⁾. The generally known systems fused to triazoles are pyridines, pyridazines, quinazolines, pyrazines and triazines⁽¹⁴⁻¹⁷⁾.

Quinazolines and condensed quinazolines on the other hand also possess diverse pharmacological activities and they are used as potent tyrosine kinase inhibitors^(18, 19). Triazoloquinazolines constitute an important class of pharmaceutically important compounds⁽²⁰⁻²²⁾. More recently reported 1,2,4-triazoloquinazolines (**II**) exhibited antihistaminic activity^(23, 24). A 1,2,3-triazolo[1,5-a]quinazoline was first reported 36 years ago by Tennant; anthranilic acid was used as the starting material for this synthesis. Anthranilic acid was converted into 2-azidobenzoic acid by diazotisation followed by reaction with the isoxazole acetonitrile to give the final product⁽²⁵⁾.

5,6,7,8-Tetrahydro-4*H*-spiro[[1,2,3]triazolo[5,1-*b*]quinazoline-9,1'-cyclohexane]-3-carboxamide (**III**) was prepared by the reaction of 4-amino-5-carboxamido-1,2,3-triazole with cyclohexanone in dry ethanol for three hours. The yield of the reaction was improved by carrying out this reaction under microwave irradiation for 20 minutes at 120°C using methanol solvent⁽²⁶⁾. A condensation of 3-substituted 5-amino-1,2,4-triazoles with 2-cyclohexylidenecyclohexanone in DMF resulted in the synthesis of 2'-substituted 5',6',7',8'-tetrahydro-4*H*-spiro[cyclohexane-1,9'-[1,2,4]triazolo[5,1-*b*]quinazolines] which were hydrogenated by using sodium borohydride in ethanol to give 2'-substituted *cis*-4*a*',5',6',7',8',8*a*'-hexahydro-4*H*-spiro[cyclohexane-1,9'-[1,2,4]triazolo[5,1-*b*]quinazolines]⁽²⁷⁾.

A general method for the synthesis of triazoloquinazolines involves the reaction of hydrazinoquinazolines with aliphatic carboxylic acid or their esters⁽²⁸⁻³¹⁾. 3-Phenyls-triazolo[4,3-*c*]quinazoline was prepared by heating 4-(3-phenyltetrazolyl)quinazoline⁽³²⁾.

The mechanism for the synthesis of benzopyrimidine heterocycle has been studied. The heterocyclization reaction of 3-amino-1,2,4-triazole with arylidene derivatives of dimedone resulted in the synthesis of 9-aryl-6,6-dimethyl-5,6,7,9-tetrahydro-1,2,4-triazolo[5,1-*b*]quinazolin-8-ones⁽³³⁾.

In view of the above findings, we have synthesized some novel derivatives of triazolo[1,5-*a*]quinazoline (2a-g)

(Scheme 1) via the Schiff's bases from 3-amino-5-phenyl-1,2,4-triazole and are reported in this paper. The synthesized compounds were also tested for their antibacterial activities.

MATERIALS AND METHODS

All the chemicals used in this synthesis were of analytical grade and were mostly used without further purification. The starting material 3-amino-5-phenyl-1,2,4-triazole was obtained commercially. Melting points were determined on a Gallenkamp melting point apparatus. Infrared spectrometer Shimadzu-408 was used for measuring the spectra in KBr disks. Proton magnetic resonance (PMR) spectra were taken on a Bruker 300 and 500 MHz spectrometer. Elemental analysis were determined on a Perkin-Elmer model 240. Mass spectra were recorded on a Finnigan MAT 112.

Synthesis of Schiff base (1a-g)⁽³⁴⁾.

3-(Benzylidene)-5-phenyl-1,2,4-triazole (1a)

General Method: Equimolar quantities of 3-amino-5-phenyl-1,2,4-triazole (1.60 g; 0.01 mole) benzaldehyde (1.06g; 0.01 mole) and aluminium chloride (0.1g) were dissolved in absolute ethanol (10mL). It was refluxed for two hours on a water bath with occasional shaking. On cooling at room temperature white precipitates obtained were filtered, dried and recrystallized from ethanol

m.p. 190°C; Yield: 70 %

Compounds **1b-1g** were prepared from 3-amino-5-phenyl-1,2,4-triazole and the corresponding aldehydes by the above general method.

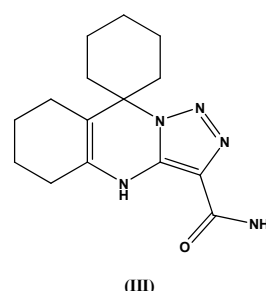
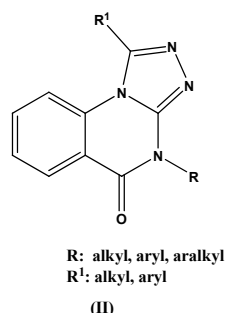
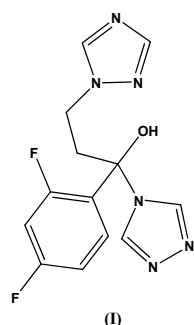
3-(*o*-nitrobenzylidene)-5-phenyl-1,2,4-triazole (1b):
m.p. 145°C ; Yield: 72%

3-(*o*-methoxybenzylidene)-5-phenyl-1,2,4-triazole (1c):
m.p. 170°C ; Yield: 68%

3-(*o*-bromobenzylidene)-5-phenyl-1,2,4-triazole (1d):
m.p. 160°C ; Yield: 60%

3-(*o*-chlorobenzylidene)-5-phenyl-1,2,4-triazole (1e):
m.p. 155°C ; Yield: 73%

3-(2,4-dichlorobenzylidene)-5-phenyl-1,2,4-triazole (1f): m.p. 160°C ; Yield: 76%



3-(*o*-hydroxybenzylidene)-5-phenyl-1,2,4-triazole (1g):
m.p. 130°C ; Yield: 76%

Synthesis of 2-phenyl-5-aryl-4, 5, 6, 7, 8, 9- hexahydro-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]quinazolines (2a-g).

4, 5, 6, 7, 8, 9- Hexahydro-2,5-diphenyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]quinazoline (2a)

General Method: A mixture of schiff base [1a], (2.48g, 0.01 mole), cyclohexanone (0.98g, 0.01 mole) and anhydrous zinc chloride (1.0g) was refluxed in glacial acetic acid (10mL) for six hours. On cooling the reaction mixture was poured over crushed ice with continuous stirring and allowed to stand for thirty minutes. The solid product which separated out was filtered, washed with excess of water, dried and recrystallized from ethanol to give the desired cyclic product.

m.p. 190°C; Yield: 68%

IR (KBr) cm^{-1} : 3300, 3050 (NH), 2850, 1700, 1650 (C=N), 1590 (C=C), 650.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO d_6) δ : 1.80 (8H, m, $4 \times \text{CH}_2$), 2.30 (1H, s, H-5), 7.30-9.30 (10H, m, Ar-H), 9.32 (1H, s, NH).

CHN: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4$, Calculated: C: 77.30, H: 5.52, N: 17.28 %. Found: C:77.34, H: 5.50, N: 17.15 %.

4, 5, 6, 7, 8, 9- Hexahydro-5-*o*-nitrophenyl-2-phenyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]quinazoline (2b):

m.p. 130°C; Yield: 79%

IR (KBr) cm^{-1} : 3150 (NH), 1702, 1590 (C=C), 1520, 1340 (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO d_6) δ : 1.68 (8H, m, $4 \times \text{CH}_2$), 2.30 (1H, s, H-5), 6.83-8.42 (10H, m, Ar-H), 9.50 (1H, s, NH).

CHN: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2$, Calculated: C: 67.92, H: 4.58, N: 18.87 %. Found: C:67.96, H: 4.55, N: 18.85 %

6, 7, 8, 9- Tetrahydro-5-*o*-methoxyphenyl-2-phenyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]quinazoline (2c):

m.p. 180°C; Yield: 68%

IR (KBr) cm^{-1} : 2835 (OCH_3), 1720, 1635, 1550 (C=N), 1410. $^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3) δ : 1.80 (8H, m, $4 \times \text{CH}_2$), 2.55 (3H, m, OCH_3), 7.30-7.85 (10H, m, Ar-H).

CHN: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$, Calculated: C: 74.16, H: 5.62, N: 15.73 %. Found: C:74.13, H: 5.60, N: 15.75 %

MS: m/z (%) = $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ [M^+]: 366

4, 5, 6, 7, 8, 9- Hexahydro-5-*o*-bromophenyl-2-phenyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]quinazoline (2d):

m.p. 170°C; Yield: 65%

IR (KBr) cm^{-1} : 3200, 3100 (NH), 1580 (C=C), 1210, 1140.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO d_6) δ : 1.72 (8H, m, $4 \times \text{CH}_2$), 2.22 (1H, s, H-5), 6.83-8.00 (10H, m, Ar-H), 9.30 (1H, s, NH).

CHN: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Br}$, Calculated: C: 62.22, H: 4.20, N: 13.83, Br: 19.75 %. Found: C:62.25, H: 4.23, N: 13.80, Br: 19.75 %.

4, 5, 6, 7, 8, 9- Hexahydro-5-*o*-chlorophenyl-2-phenyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]quinazoline (2e):

m.p. 152°C; Yield: 80%

IR (KBr) cm^{-1} : 3100, 1670 (C=N), 1600 (C=C), 1470, 1260.

$^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3) δ : 1.84 (8H, m, $4 \times \text{CH}_2$), 2.43 (1H, s, H-5), 6.43-7.76 (10H, m, Ar-H), 9.45 (1H, s, NH).

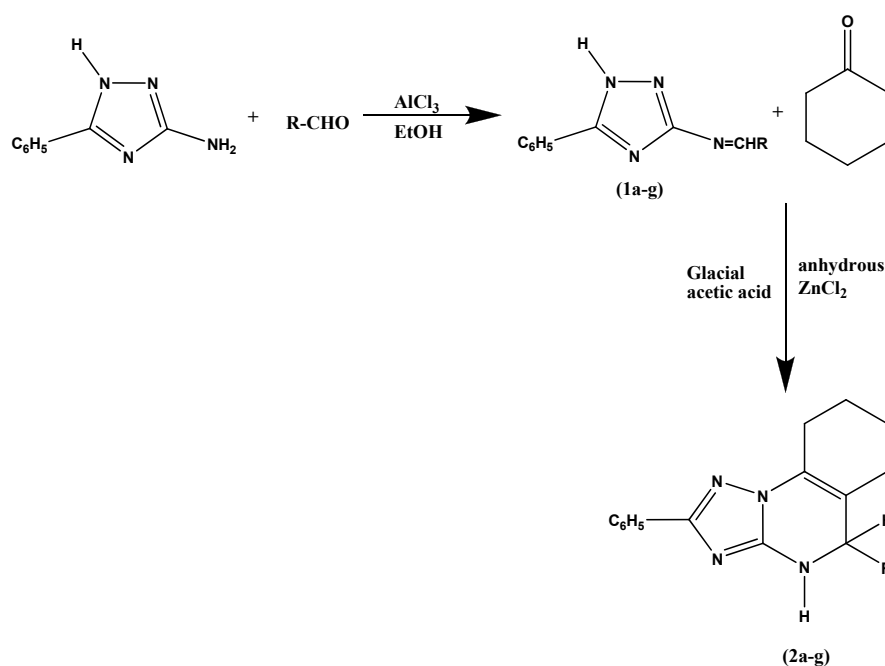
CHN: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Cl}$, Calculated: C: 69.90, H: 4.72, N: 15.53, Cl: 9.85 %. Found: C:69.94, H: 4.69, N: 15.50, Cl: 9.85 %.

4, 5, 6, 7, 8, 9- Hexahydro-5-(2,4-dichlorophenyl)-2-phenyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]quinazoline (2f):

m.p. 170°C; Yield: 79%

IR (KBr) cm^{-1} : 3250, 3100, 2990, 1580 (C=C), 1455, 1325.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO d_6) δ : 1.72 (8H, m, $4 \times \text{CH}_2$), 2.18 (1H, s, H-5), 6.80-7.92 (10H, m, Ar-H), 9.28 (1H, s, NH).



R= C_6H_5 , $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $o\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $o\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $o\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $o\text{-OHC}_6\text{H}_4$

(Scheme 1)

CHN: C₂₁H₁₈N₄Cl₂, Calculated: C: 63.80, H: 4.05, N: 14.18, Cl: 17.97 %. Found: C:63.83, H: 4.02, N: 14.20, Cl: 17.97 %.

4, 5, 6, 7, 8, 9- Hexahydro-5-o-hydroxyphenyl-2-phenyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]quinazoline (2g):

m.p. 190°C; Yield: 78%

IR (KBr) cm⁻¹: 3120, 2840, 1690 (OH), 1595 (C=C), 645.

¹H-NMR (DMSO d₆) δ: 1.5-3.50 (8H, m, 4×CH₂), 4.22 (1H, s, OH), 4.29 (1H, s, H-5), 6.80-8.40 (10H, m, Ar-H), 8.37 (1H, s, NH).

CHN: C₂₁H₂₀N₄O, Calculated: C: 73.86, H: 5.62, N: 16.38 %. Found: C:73.40, H: 6.02, N: 16.18 %.

MS: m/z (%) = C₂₁H₂₀N₄O [M⁺]: 344

RESULTS AND DISCUSSION

3-Amino-5-phenyl-1,2,4-triazole was used as a starting material for the preparation of 2-phenyl-5-aryl-4, 5, 6, 7, 8, 9- hexahydro-1,2,4-triazolo [1,5-a] quinazolines (**2a-g**) (Scheme 1). As triazole derivatives and quinazolines have been reported to possess diverse pharmacological activities, so this 1,2,4-triazolo[1,5-a]quinazoline system was prepared keeping in view the biological importance of both the ring systems.

3-Amino-5-phenyl-1,2,4-triazole condensed with aromatic aldehydes in absolute ethanol by using AlCl₃ as catalyst to give the respective Schiff bases (**1a-g**) which have already been reported previously⁽³⁴⁾. These Schiff bases with cyclohexanone in the presence of zinc chloride and glacial acetic acid cyclized to produce the corresponding 2-phenyl-5-aryl-4, 5, 6, 7, 8, 9- hexahydro-1,2,4-triazolo[1,5-a]quinazolines (**2a-g**) (Scheme-1). Glacial acetic acid has proved to be a good reaction medium, as it acts both as a solvent and as an acid co-catalyst together with anhydrous zinc chloride for this cyclization reaction with cyclohexanone. Using diverse benzaldehydes, corresponding products **2a-2g** were obtained in good to excellent yields (65-80 %).

The reaction was monitored through the melting points, TLC and IR data of the products. Normally in this type of condensation/cyclization reactions (Doebner-Miller Reaction⁽³⁵⁾), the intermediate dihydro product often undergoes dehydration to furnish a fully aromatic ring. Here it seems that except **2c** the other products were not oxidized under these reaction conditions. The formation of hexahydro-1,2,4-triazolo[1,5-a]quinazolines (**2a-2b**, **2d-2g**) was confirmed by IR, ¹H-NMR, MS and satisfactory elemental analysis data.

The IR data of (**2a**) showed a strong absorption at 3100 cm⁻¹ indicated the presence of NH group confirmed the synthesis of non-aromatized product. Similarly the other characteristic absorptions were observed due to the presence of different substituents. In (**2b**) the presence of NO₂ group is indicated by the absorption bands at 1520 and 1340 cm⁻¹. In (**2c**) and (**2g**) the presence of OCH₃ and OH were indicated by the strong absorptions at 2835 and 1690 cm⁻¹ respectively. In (**2c**) the absence of absorption due to NH above 3100 cm⁻¹ confirmed the formation of tetrahydro-1,2,4-triazolo[1,5-a]quinazoline.

The ¹H-NMR data of compounds (**2b-g**) showed a singlet at δ 2.30 due to aliphatic proton (H-5). A multiplet centred at δ 2.50 due to aliphatic protons (4×CH₂) and NH proton appeared at δ 9.32 as a singlet. A multiplet centred

at δ 8.30 is assigned to aromatic protons. The PMR data of compound (**2b**) shows signals for aromatic protons as multiplet centred at δ 7.57. Another multiplet at δ 2.65 is observed due to three methoxy protons. A singlet at δ 2.12 due to an aliphatic proton (H-5) and a multiplet centred at δ 1.80 due to CH₂ (aliphatic) protons. Another singlet displayed at δ 9.30 is due to NH proton. The PMR data of (**2g**) shows characteristic signals of aromatic protons centred at δ 7.50 as multiplets. At δ 4.22 a singlet is observed for OH. Another multiplet showing signals at δ 1.5-3.50 are due to CH₂ protons of quinazoline.

Satisfactory elemental analysis and mass spectral data correspond to a particular molecular ion peak of all the cyclized products confirmed the formation of triazolo [1,5-a] quinazoline (**2a-g**). Mass spectra of (**2c**) showed molecular ion peak m/z 356 according to molecular formula C₂₂H₂₀N₄O. Mass spectrum of (**2g**) revealed a molecular ion peak at m/z 344 as expected, a hexahydro product, having molecular formula C₂₁H₂₀N₄O. The mass fragmentation pattern (Scheme 2) showed a peak at m/z 251 corresponds to the loss of C₆H₄OH (m/z 93) from the parent molecular ion peak. After this a base peak is obtained at m/z 185 due to loss of C₄H₄ (m/z 52) and CH₂ (m/z 14). Further loss of C₂H₄ (m/z 26), N₂ (m/z 28) and 2CN (m/z 26 × 2=52) simultaneously, created a shorter fragment, corresponding to C₆H₅ (m/z 77).

Antibacterial activity

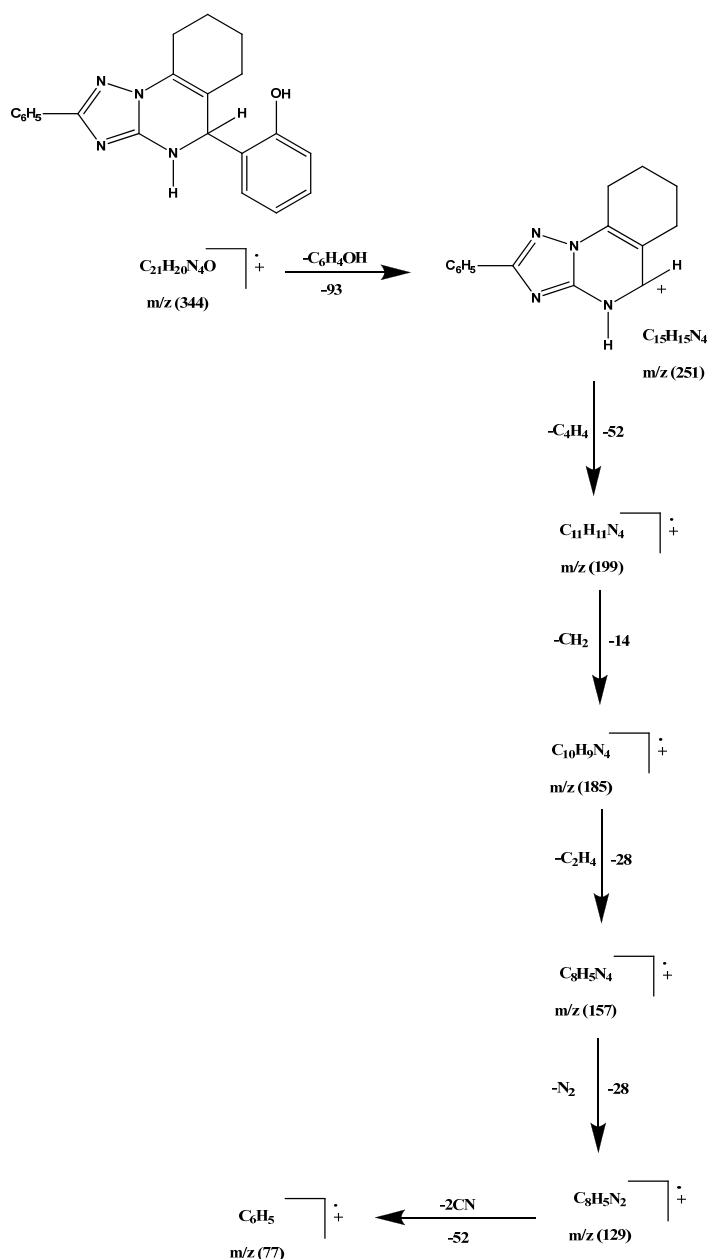
Antibacterial activity of hexahydro-1,2,4-triazolo[1,5-a] quinazolines (**2a-g**) was tested by Agar plate disc diffusion method⁽³⁶⁾ against six different bacterial strains; *Staphylococcus aureus* (gram +ve), *Pseudomonas* (gram -ve), *Escherichia coli* (gram -ve) and *Klebsiella* (gram -ve). The filter paper disc (6.00 mm in diameter) was soaked with the solution of 50 mg of compound in 1 mL of chloroform was placed in the centre of plate. The plates were incubated with the growing cultures of bacterial strains.

The four different types of bacterial cultures were inoculated and were further incubated at 37°C for 24-48 hours. Vibramycin and Cefizox were used as standards. The test organism *S.aureus* and *E. coli* showed an inhibition zone of (30 mm) for Vibramycin while *Pseudomonas* showed resistance. *Klebsiella* showed an inhibition zone of (10 mm) for Vibramycin and (20 mm) for Cefizox, while in case of Cefizox no antibacterial activity was observed in *S. aureus* and *E. coli* but *klebsiella* showed an inhibition zone of 20 mm. In case of antibacterial activity of synthesized compounds (**2a-g**), only two compounds **2c** and **2g** showed moderate activity against *S.aureus*, *Klebsiella*, *Pseudomonas* and *E. coli*. The results of antibacterial activity are given in Table-1.

Table 1. Antibacterial Activity of 1,2,4-triazolo [1,5-a] quinazolines 2a-2g

Compound No.	<i>S.aureus</i>	<i>Klebsiella</i>	<i>Pseudomonas</i>	<i>E. coli</i>
2a	-	-	-	-
2b	-	-	-	-
2c	-	20	-	17
2d	-	-	-	-
2e	-	-	-	-
2f	-	-	-	-
2g	25	-	20	12
VIB	30	10	-	30
CEF	-	20	-	-

VIB: Vibramycin, CEF: Cefizox



Scheme 2: Mass Fragmentation Pattern of 2g

CONCLUSIONS

The method used for the synthesis of 1,2,4-triazolo[1,5-a]quinazolines is a mild and efficient one as it gives better yields (65-80%). Schiff's bases being the reactive intermediate, their preformation or *in situ* formation both gave satisfactory results. The synthesized compounds showed moderate activity against some bacterial strains.

ACKNOWLEDGEMENTS

Areesha Nazeer likes to thank HEC, Govt. of Pakistan for an Indigenous and an IRISP scholarship.

BIBLIOGRAPHY

- Costales, M.L., Leschick, W.A., Her, R.J. and Weimer, J., US 5763359 (1998).
- Joshi, K.C., Giri, S. and Bahel, S.C., J. Sci. Ind. Res. Sect. C., **21**, 315 (1962).
- Ikizler, A., Demirbas, N. and Ikizler, A.A., J. Het. Chem., **33**, 1765 (1996).
- Demirbas, N., Uğurluoğlu, R. and Demirbas, A., Bioorg. Med. Chem., **10**, 3717 (2002).
- Liu, S., Qian, X., Song, G., Chen, J. and Chen, W., J. Florin. Chem., **105**, 111 (2000).
- Almasirad, A., Tababani, S.A., Faizi, M., Kebriaeezadeh, A., Mehrabi, N., Dalvandi, A. and Shafiee, A., Bioorg. Med. Chem., **14**, 6057 (2004).

7. Holla, B.S., Poorjary, K.N., Rao, B.S. and Shivananda, M.K., *Eur. J. Med. Chem.*, **37**, 511 (2002).
8. Shujuan, S., Hongxiang, L., Gao, Y., Fan, P., Ba, M., Ge, W. and Wang, X., *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **34**, 1117 (2004).
9. Werreck, G., Six, K., Mootor, G.V., Baert, L., Peeters, J. and Brewster, M.E., *Int. J. Pharm.*, **251**, 165 (2003).
10. Goss, P.E. and Strasser-Weippl, K., *Best Pract. Res. Clin. End. Met.*, **18**, 113 (2004).
11. Ulusoy, N., GURSOY, A. and OTUK, G., *Il Farma.*, **56**, 947 (2001).
12. Demirba, N., Demirba, A., Alpay-Karaoğlu, S. and Celik, E., *ARKI.*, **1**, 75 (2005).
13. Demirbas, N., Demirbas, A. and Karaoğlu, S.A., *Russian J. Bioorg. Chem.*, **31**, 387 (2005).
14. Kritsanida, M., Mouroutsou, A., Marakos, P., Pouli, N., Garoufalias-Papakonstantinou, S., Pannecouque, C., Witvou, M. and De Clerq, E., *Il Farma.*, **57**, 253 (2992).
15. Holla, B.S., Sarojini, B., Rao, S.B., Akberali, P.M., Kumari, N.S. and Shetty, N.S., *Il Farma.*, **56**, 565 (2001).
16. Turan-Zitouni, G., Kaplancikli, Z.A., Erol, K. and Kili, F.S., *Il Farma.*, **54**, 218 (1999).
17. Holla, B.S., Akberali, P.M. and Shivananda, M.K., *Il Farma.*, **56**, 919 (2001).
18. Caidarelli, M., Angiolini, M., Disingrini, T., Donati, D., Guanci, M., Nuvoloni, S., Posterì, H., Quartieri, F., Silvagni, M. and Colombo, R., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **21**, 4507 (2011).
19. Varano, F., Catarzi, D., Colotta, V., Calabri, F.R., Lenzi, O., Filacchioni, G., Galli, A., Costagli, C., Deflorian, F. and Moro, S., *Bioorg. Med. Chem.*, **13**, 5536 (2005).
20. Francis, J.E., Cash, W.D., Psychoyos, S., Ghai, G., Wenk, P., Friedmann, R.C., Atkins, C., Warren, V., Furness, P., Hyun, T.L., Stone, G.A., Desai, M. and Williams, M., *J. Med. Chem.*, **31**, 1014 (1988).
21. Kim, Y.C., Zwart, M.D., Chang, L., Moro, S., Kuenzel, J., Melman, N., Jzerman, A.P. and Jacobson, K.A., *J. Med. Chem.*, **41**, 2835 (1998).
22. Francis, J.E., Cash, W.D., Barbaz, B.S., Bernard, P.S., Lovell, R.A., Mazzenga, G.C., Friedmann, R.C., Hyun, J.L., Braunwalder, A.F., Loo, P.S. and Bennett, D.A., *J. Med. Chem.*, **34**, 281 (1991).
23. Alagarsamy, V., Solomon, V.R. and Murugan, M., *Bioorg. Med. Chem.*, **15**, 4009 (2007).
24. Alagarsamy, V., Giridhar, R. and Yadav, M.R., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15**, 1877 (2005).
25. Tennant, G., *J. Chem. Soc.*, 2290 (1966).
26. Gladkov, E.S., Gura, K.A., Sirko, S.M., Desenko, S.M., Groth, U. and Chebanov, V.A., *Beilstein J. Org. Chem.*, **8**, 2100 (2012).
27. Chernyshev, V.M., Khoroshkin, D.A., Sokolov, A.N., Taranushich, V.A., Gladkov, E.S., Shishkina, S.V., Shishkin, O.V. and Desenko, S.M., *J. Het. Chem.*, **45**, 1419 (2009).
28. Potts, K. T., *Chem. Rev.*, **61**, 87 (1961).
29. Postovski, I. Ya., Vereshchagina, N. N., and Mertsalov, S. L., *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 130 (1966).
30. Potts, K. T. and Brugel, E. G., *J. Org. Chem.*, **35**, 3448 (1970).
31. Stankovský, Š. and Sokyrová, M., *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **49**, 1795 (1984).
32. Huisgen, R., Sturm, H. J. and Seidl, M., *Chem. Ber.*, **94**, 1955 (1961).
33. Lipson, V. V., Desenko, S. M., Shirobokova, M. G. and Borodina, V. V., *Chem. Het. Comp.*, **39**, 1213 (2003).
34. Perveen, N., Khan, M.A., Moazzam, M. and Sarwar, M., *J. Pure & Appl. Sci.*, **17**, 39 (1998).
35. Doebner, O. and Miller, W. V., *Ber. Dtsh. Chem. Ges.*, **45**, 2812 (1881).
36. Bauer, A.W., Kirby, W.M.M., Serris, J.C. and Turck, M., *J. Clin. Path.*, **45**, 493 (1966).

INFORMACIÓN GENERAL

INFORMACIÓN DE CURSOS, CONGRESOS, SIMPOSIUMS

ALIMENTACIÓN

FINE FOOD INDIA 2013. THE 3RD INTERNATIONAL FOOD, DRINKS, EQUIPMENT & TECHNOLOGY EXPO.

11 - 13 DESEMBER 2013. PABELLÓN 12 Y 12 A, PRAGATI MAIDAN. NEW DELHI. INDIA

Over 3 days, Fine Food India will showcase a diverse mix of features and attractions to inspire, educate and entertain you.

Leading food industry professionals convene to present and discuss the topics and issues that are at the forefront of the food industry today, and those which impact and shape the future of this rapidly evolving sector.

Forums include:

Chefs Forum

Panel discussions covering key trends and challenges relating to chefs in the hospitality sector including career development, developing future talent, etc.

Retail Forum

Panel discussions covering key trends and challenges of the food & drink retail industry in India

Exporters Forum

Opportunity for Indian companies to discuss the challenges and opportunities for exporting food & drink brands overseas

Importers Forum

Opportunity for importers of international brands and food groups to discuss the challenges and opportunities for importing food & drink brands into India

Restaurant Forum

Panel discussions covering key trends and challenges of the restaurant industry in India

Tasting Room

A series of educational tastings / master classes for invited buyers to sample the very best in product categories including olive oils, cheeses, bakery products, seafood, spices, coffee, tea, wines, beers, confectionery, deli & speciality foods. Top Indian and international chefs demonstrate their culinary skills and present mouth-watering creations. World famous Michelin Star Chefs present their best creations made up of quality ingredients and

diverse recipes influenced by world-class cuisines.

New Product Showcase

Latest products and innovations to be introduced into the Indian hospitality market.

Culinary Masterclass Theatre

Talented chefs from all over the country demonstrate their culinary skills by presenting delicious authentic cuisines. Along with demonstrations, expert Chefs conduct learning sessions on the know-hows of grilling, baking and frying. Opportunity to see leading international Michelin Star chefs and Indian chefs demonstrate and share their culinary skills and present mouth-watering creations.

Drinks Academy

A programme of tutored wine, spirit & beer tastings hosted by leading drinks professionals. Top Indian and International winemakers present their views on trends, challenges and insights into their roles.

Más información: <http://www.fine-foodindiaexpo.com/>

ALIMENTARIA 2014. CENTRO DE NEGOCIOS INTERNACIONAL PARA TODOS LOS PROFESIONALES VINCULADOS CON LA INDUSTRIA ALIMENTARIA.

31 DE MARZO - 3 ABRIL 2014. RECINTO FERIAL GRAN VÍA - M2. L'HOSPITALET DE LLOBREGAT-BARCELONA

Alimentaria ofrece diferentes herramientas para optimizar la presencia en el certamen a través de acciones que facilitan en contacto comercial y propicia la celebración de encuentros bilaterales de cooperación, distribución e innovación entre expositores y compradores internacionales. Son los Proyectos Internacionales que buscan hacer más competitiva la agroindustria en el exterior y que abarcan prácticamente todos los continentes: América Latina, Asia, EE.UU. y Canadá, Centro y Este de Europa y Europa Occidental y Países de Oriente Medio. De este modo, el salón se convierte en plataforma de promoción para las empresas participantes y en un auténtico

centro de negocios a nivel internacional.

Food&Drink Business Meetings: encuentros de distribución entre empresas españolas y compradores extranjeros, proyecto liderado por FIAB (Federación Española de Industrias de la Alimentación y Bebidas) con el patrocinio del ICEX (Instituto Español de Comercio Exterior) y el MAGRAMA (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente).

Programa Hosted Buyers: El programa Hosted Buyers tiene el objetivo de asegurar a expositores y visitantes una acertada inversión de tiempo y recursos, tal y como exige el delicado clima económico actual. Este programa invita a compradores internacionales de alto nivel y con poder de decisión de compra a visitar Alimentaria beneficiándose de unas condiciones especiales, ofreciéndoles la oportunidad de rentabilizar su visita y sacar el máximo partido de su tiempo en el Salón.

Brokerage Event: El objetivo del programa es facilitar a empresas y centros de tecnología de Europa el contacto con potenciales socios internacionales para el establecimiento de acuerdos comerciales, transferencias de tecnología y convenios colaborativos. El programa está organizado por ACC1Ó, agencia catalana de apoyo a la competitividad, con el apoyo de Enterprise Europe Network, red europea de información y asistencia comercial y tecnológica.

European Business Meetings: La Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación de Barcelona conjuntamente con Alimentaria organiza los "Encuentros Europeos". Estos encuentros permitirán a las empresas exportadoras españolas entrar en contacto con los responsables de compras de empresas importadoras europeas, con la finalidad de establecer relaciones profesionales y promover las exportaciones.

The Consumer Goods Forum: Alimentaria en su estrategia de cooperación con entidades de primera línea internacional que desarrollan programas punteros en el campo de la alimentación y, en aras de ofrecer más y mejores oportunidades de negocio, mantiene una estrecha colaboración con

CGF* (The Consumer Goods Forum), para compartir sinergias mediante la colaboración conjunta de acciones que redunden en beneficio del sector y posibiliten la creación de una plataforma internacional de negocio en el seno de nuestra feria.

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

FARMACIA Y COSMETICA

QBD IN PHARMA DEVELOPMENT 2014. 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE WITH THE THEME "EXCELLENCE AND COMPLIANCE USING QBD".

24 - 25 FEBRUARY 2014. POWAI RAMADA HOTEL & CONVENTION CENTRE. MUMBAI, INDIA

We are delighted to announce our 2nd International conference on "QbD in Pharma Development" with the theme "Excellence and Compliance using QbD" scheduled to be held on February 24-25, 2014 in Ramada Powai Hotel and Convention Centre, Mumbai, India. This event is especially designed to discuss the implementation case studies, success stories and issues and challenges faced while implementing QbD principles at industry level.

The federal agencies have reiterated to build quality into the products during multi-phase product development life cycle and eventually, enhance product and/or process understanding, all using the rational and systematic approach of QbD. The key elements of QbD including the QTPP, CQAs, QRM, CMA, CPP and control strategy, as enumerated in the ICH guidelines, Q8, Q9, Q10 and Q11, are to be followed and implemented. The key regulatory agencies across the globe like US FDA, WHO, EMEA, Health Canada, MHA, TGA, PMDA and SFDA have adopted such ICH guidance per se. Besides being a federal requirement, QbD is fast emerging as a tangible tool to quicken time to reach market, reduce recalls and rejects, improve patient generic scepticism, minimise post-approval changes, streamline data flows across the entire life cycle of the drug, and above all, improve overall efficacy and cost-efficacy for patients and manufacturers alike.

This event will offer definitive benefits to the scientists from academia and industry working in the domains of Product Development, Process R

& D, Scale-up, Manufacturing, Quality Assurance, Global Regulatory Affairs, API, Excipients, Pharmaceutical Analysis and Technology Transfer. The speakers will articulate on all the pertinent areas of QbD Implementation including API, Analytical Development, Excipients and Formulation.

More information: <http://selectbiosciences.com/conferences/index.aspx?conf=QPD2014>

INFARMA 2014. ENCUENTRO EUROPEO DE FARMACIA

25 - 27 DE MARZO DE 2014. IFEMA, MADRID

El congreso Europeo de Oficina de Farmacia y Salon de Medicamentos y parafarmacia. INFARMA 2014 carácter Internacional. Se celebrará los días 25, 26 y 27 de marzo 2014.

Convocada y organizada conjuntamente por el Colegio oficial de farmacéuticos de Madrid el Colegio oficial de Farmacéuticos de Barcelona e INTERALIA, reunirá, una vez más, a todos los profesionales del sector farmacéuticos interesados en el presente y en el futuro de la Oficina de farmacia, los medicamentos y para farmacia.

En INFARMA Madrid 2014, estarán presentes todas las especialidades farmacéuticas, tanto las publicitarias como las no publicitarias, de forma que los visitantes profesionales podrán encontrar todos los productos y servicios que se ofrecen en las Oficinas de farmacia. Es cita obligada para todos los profesionales del sector farmacéutico.

Más información: <http://www.infarma.es/web/infarma-2013/previa-infarma-madrid-2014>

INGENIERIA INDUSTRIAL

GULF INDUSTRY FAIR 2014. 4 - 6 FEBRUARY 2014. HILAL CONFERENCES & EXHIBITIONS (HCE)

The Gulf Industry Fair is the region's established annual B2B exhibition for the fast-growing industrial sector serving Bahrain, the Eastern Province of Saudi Arabia and the northern Gulf. Gulf Industry Fair provides the ideal promotional platform for companies showcasing industrial processes, manufacturing, downstream industries, products, distribution and indus-

trial services it's the essential show for you to be at.

Gulf Industry Fair 2013 brings together major players and experts in the industrial sector and features live demonstrations and the latest technology displays

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

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

More Information: <http://www.gulfindustryfair.com/>

RUSSIA POWER 2014. CONFERENCE & EXHIBITION 4 - 6 MARCH 2014. EXPOCENTRE, MOSCOW, RUSSIA

The Russia Power conference and exhibition, now in its 12th year returns to Moscow, alongside its sister event HydroVision Russia.

Russia Power represents an excellent opportunity to explore business opportunities and meet new partners and the industry's most influential decision makers in dynamic surroundings.

The three day event features a thought-provoking two-track conference programme and an active exhibition floor featuring the preeminent organizations from the Russian and International power sector.

Russia Power will address three key areas:

Modernization

Identifying solutions that will tackle the need for modernization and the extension of generation capacity.

Efficiency

Advocating ideas and opportunities that will enhance energy efficiency and accelerate decarbonisation of the power sector in Russia

Innovation

Highlighting the latest products and solutions that are enabling a secure and efficient power infrastructure.

More information: <http://www.russia-power.org/>

METAV 2014. INTERNATIONAL FAIR FOR MANUFACTURING TECHNOLOGY AND AUTOMATION

11 – 14 MARCH 2014. DÜSSELDORF TRADE FAIR CENTRE. GERMANY
Industrial customers from Germany and Europe will meet in Düsseldorf from 11 to 15 March 2014 for the international fair for manufacturing technology and automation. For many European customers and manufacturers in the metalworking world, the METAV Düsseldorf is of central magnitude, having been established as the event in the branch for more than 30 years. Placing its main emphases on machine tools, manufacturing systems, precision tools, automated material flow, computer technology, industrial electronics, and parts and accessories, the METAV presents the whole spectrum of metalworking.

Exhibitors at the METAV benefit from its cogent exhibition concept which addresses decision-makers in the relevant markets and brings supply and demand sides together. The companies benefit from the VDW's long-standing trade fair know-how, and they use the METAV as an excellent investment platform from which to access the vast potential of the German market and those of the neighbouring countries.

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

INGENIERIA QUIMICA

ESEF 2014. EUROPEAN SUBCONTRACTING AND ENGINEERING FAIR

11 – 14 MARCH. VNU EXHIBITIONS EUROPE. UTRECHT, NETHERLANDS

ESEF 2014 is the largest and most important exhibition in the Benelux area in the field of supply, subcontracting and engineering. In these hectic times, it is extremely efficient to meet up with your entire network and to meet new contacts in just 4 days. ESEF 2014 is promising a lot of activities.

Techni-Show

Techni-Show is held simultaneously with ESEF. Techni-Show is the largest and most important exhibition in the field of industrial production tech-

niques, processing and treatment of metals, appliances and tools. The last edition attracted more than 44,000 visitors.

Synergy between ESEF and Techni-Show

Key issue of the production sector: manufacture or outsource? The combination of ESEF and Techni-Show showcases all opportunities to the production sector..

More information: <http://www.esef.nl/en/Bezoeker.aspx>

MEDIOAMBIENTE

IERC 2014 .13TH INTERNATIONAL ELECTRONICS RECYCLING CONGRESS

22 – 24 JANUARY 2014. SALZBURGO CONGRESS. SALZBURGO, AUSTRIA.

The IERC has become THE international platform for discussion of the latest developments and challenges relating to worldwide WEEE. At this congress there will be representatives from the industry, authorities and academia. We expect over 500 industry leaders from all over the world.

The preliminary program includes sessions on:

Panel discussion: "Stop robbery of raw materials

How do countries and electronics manufacturing companies close the recycling loop?

Worldwide take back schemes, quotes and challenges of systems and OEMs E&E recycling standards, compliance and controls

Reports about strategic metals recycling (PGM, rare earth elements) and metal trading

How to recycle scraps containing hazardous elements

Design for recycling

Best available recycling technologies

Business opportunities in emerging markets

A large exhibition area is integrated into the conference facilities, where vendors can meet their clients. Cocktail receptions and a networking dinner create an excellent atmosphere to get in touch with business partners, friends and competitors.

The congress is also offering plant tours to leading recycling companies: EREMA Engineering Recycling Maschinen und Anlagen GmbH
Montantwerke Brixlegg AG
Müller-Guttenbrunn, Metran and MBA Polymers
Saubermacher Dienstleistungs AG

More Information: <http://icm.ch/ierc-2014>

EWEA 2014 BARCELONA. EUROPE'S PREMIER WIND ENERGY EVENT

10 -13 MARCH 2014. FIRA DE BARCELONA GRAN VIA. HOSPITALET DE LLOBREGAT, BARCELONA

The last few years have not been kind to the European economy. But in 2014, the policy world will start to move forward, with a push towards new climate and energy targets prompting a renewed discussion on the value of energy in Europe. EWEA knows that the wind industry needs to be ready to reassert its importance and demonstrate its many societal and economic benefits.

This conference can play a big role in restoring the sector's confidence and in showing politicians that wind energy can make a valuable contribution to Europe's economic recovery. The four-day event will focus on communicating this message to policymakers, whilst equipping participants with practical tools to meet the demands of industrialisation.

Diversity in a single programme

The conference attracts engineers, consultants, senior managers, researchers, policymakers, academics, salespeople, financiers and technicians, who come from all over the world.

So we aim to develop a conference programme which is equally diverse. We are currently developing the session topics across several broad themes:

Financing and policy

European and international markets

Grids and integration

Hardware and supply chain

Resource assessment

Science and research

More information: <http://www.ewea.org/annual2014/conference/>

E-WORLD ENERGY & WATER 2014. THE MEETING PLACE OF THE INTERNATIONAL ENERGY INDUSTRY 11 – 13 FEBRUARY 2014. MESSE ESSEN - FERIA DE ESSEN. ESSEN, ALEMANIA.

The E-world energy & water will again become the meeting place of the international energy industry from 11 to 13 February 2014. The European leading fair of the energy and water industries with a flanking congress is being held at Messe Essen for the 14th time. After the record event last year with 22,160 visitors and 610 exhibitors for the first time, some 80% of the exhibition space for the coming event has already been booked. The E-world is also becoming increasingly interesting for industrial companies which are discovering the fair and have already submitted inquiries for 2014. In previous years, well-known companies from this sector, for example Siemens, General Electric, ABB, Bosch, Schneider Electric, Weidmüller, WAGO and Phoenix Contact, were present.

The entire hall 4 is being made available to the growing business field of "smart energy" for the second time. A trade forum supplements the highly promising exhibition area with panel discussions and specialised papers on current market issues.

More information: <http://www.e-world-essen.com/en/press-information/press-releases/single/view/2013/07/17/e-world-energy-water-2014-weiter-auf-erfolgs-kurs-bereits-jetzt-starker-buchungsstand/>

PETROQUIMICA

PETROENVIRONMENT 2014. 7th SYMPOSIUM AND EXHIBITION ON ENVIRONMENTAL PROGRESS IN THE PETROLEUM & PETROCHEMICAL INDUSTRIAL.

24 – 26 FEBRUARY 2014. SEEF CENTER IN AL KHOBAR, EASTERN PROVINCE OF SAUDI ARABIA

ETMA introduces PetroEnvironment, the first event in the Eastern Province of Saudi Arabia to unite both the upstream and downstream sectors to meet with environmental professionals to explore solutions to current and future challenges. Held under the auspices of the Environmental Technology and Management Association (ETMA), the event is the evolution of Enviro Arabia, which previously took place in the Kingdom of Bahrain in collabora-

tion with the Bahrain Society of Engineers.

Taking place at the Seef Center in Al Khobar, Eastern Province of Saudi Arabia 24 – 26 February 2014, the three day symposium and exhibition will provide a unique platform for environmental solution providers within the oil & gas and petrochemical industry to showcase their products and meet with end users.

This rare gathering offers participants the opportunity to meet with representatives from a range of major organisations, presenting an unmissable chance to become an officially registered provider at the time when the largest petroleum and petrochemical organisations in the region draw up their strategies for the coming year.

Attending PetroEnvironment 2014 gives buyers and vendors a unique platform to complete meaningful and long term transactions in just three days!

Subjects include:

Drilling and work over environmental challenges. Air Quality. Industrial & Hazardous Waste. Contaminated Site Characterization & Remediation. Water & Wastewater. Marine Protection. Terrestrial Ecology. Biodiversity. Environmental Health. Industrial Hygiene. Naturally Occurring Radioactive Materials. Environmental Impact Assessment. Environmental Management Systems. Clean Fuels. Climate Change /Carbon Management. Sustainability. Crisis Management & Emergency Response. Environmental Laws and Regulation

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

POLIMEROS

EURADH 2014. 10TH EUROPEAN ADHESION CONFERENCE

22 - 25 APRIL 2014. HOTEL MELIÁ ALICANTE. ALICANTE (SPAIN)

European Adhesion Conference - EURADH - is the paramount Conference of Adhesion in Europe, for scientists and engineers throughout the world that constitute the community working in research, development and applications of adhesion phenomena and technology.

EURADH 2014 is organized by first time in Spain, and will take place in Alicante under the steering of the joint scientific committee representing , the Sociedad de Adhesion - Grupo Iberoamericano de Adhesión (Spain), DECHEMA (Germany), the Société Française du Vide (France), the Society of Adhesion and Adhesives (United Kingdom) and the Associação Portuguesa de Adesão e Adesivos (Portugal)

Being the 10th conference of this series, EURADH 2014 will constitute a milestone for the consolidation of this international meeting of the scientific community. In addition to the conference sessions, and exhibition of R&D equipments and Companies booth is planned. Special sessions devoted to "Bioadhesion - Prevention and Stimulation" and "Adhesion in Cultural Heritage" will be organized and chaired by well-known scientists in these fields.

We now cordially invite scientists and engineers to propose papers for lectures and posters on all aspects of adhesion science and technology, adhesive formulation, surface treatment, equipment for adhesion and surface science, publishing, professional training etc.

The conference programme provides a balanced mix through the various fundamental themes and application areas of adhesion, highlighting the most promising directions of research and applications, while allowing for in-depth discussions.

The scenic location guarantees an environment of relaxed and open exchange for personal interaction. There will be plenty of time to foster contacts and numerous opportunities for networking with the major players in the field.

We look forward to meeting you in the beautiful city of Alicante, the Spanish city of the forever Spring.

More information: <http://www.sociedad-adhesion.org/Inicio/Home/>

INTERPLASTICA 2014. 17TH INTERNATIONAL TRADE FAIR PLASTICS AND RUBBER

28 – 31 JANUARY 2014. EXPOCENTRE MOSCOW. MOSCOW, RUSSIA.

Following Russia's accession to the WTO there is an urgent need for the

country to pursue industrial Modernisation. The Russian Government has therefore decided to introduce an industrial development programme that will also boost competitiveness. This programme will continue until 2020 and budgetary resources amounting to some 12.6 bn euro have been earmarked to support a wide range of industrial sectors. Investments will primarily be made in the plant and machinery sectors – in particular for construction and building material machinery and equipment – together with drive technology and plastics and rubber machinery.

Thematic Focus:

Machines and equipment for the plastics and rubber industries. Machines and equipment for preparation and recycling. Machines and equipment for finishing, decorating, printing and marking. Machines and plant for processing. Post-processing machines. Welding machines. Tools. Peripheral equipment. Measuring, control and testing equipment. Parts and components. Raw materials and auxiliaries. Plastics and rubber products. Logistics. Storage technology for the plastics and rubber industries. Services for the plastics and rubber industries.

More information: http://www.interplastica.de/cipp/md_ww/custom/pub/content,oid,39/lang,2/ticket,g_u_e_s_t/src,ip_home_2

QUIMICA ANALITICA

MOLECULES AND MATERIALS FOR ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS.

06 – 09 FEBRUARY 2014. HOTEL FIESTA AMERICANA CONDESA. CANCUN, MEXICO

The replacement of fossil fuels by a clean and renewable energy source is one of the most urgent and challenging issues our society is facing today, which is why intense research is devoted to this topic recently. Nature has been using sunlight as the primary energy input to oxidize water and generate carbohydrates (a solar fuel) for over a billion years. Inspired, but not constrained, by nature, artificial systems can be designed to capture light and oxidize water and reduce protons or other organic compounds to generate useful chemical fuels. Significant progress has been made recently in artificial photosynthesis based on

molecular chemistry and material science. However, developments in these two areas have occurred more independently than what is perhaps desired. In the present meeting, we will bring together researchers in these two scientific communities to explore possible synergistic effects of “fusion” between molecular and materials systems.

The primary topics to be covered in our conference will include:

Fundamentals of light capturing and conversion.

Water oxidation catalysis.

Proton and CO₂ reduction catalysis.

Interfacing molecules and materials for photosynthesis.

Complete cells for the generation of solar fuels.

More information: <http://www.fusion-conferences.com/conference6.php>

8TH WORKSHOP ELLIPSOmetry (INITIATED BY THE ARBEITSKREIS ELLIPSOmetry (AKE) - PAUL DRUDE E. V.)

10 – 12 MARCH 2014. LEIBNIZ INSTITUTE OF POLYMER RESEARCH DRESDEN (IPF). GERMANY

It is our pleasure to invite you to the 8th Workshop Ellipsometry of the Paul Drude e. V., which will be held in the beautiful baroque city of Dresden. The conference takes place in the tradition of successful meetings held since 2000 in Stuttgart, Berlin, Zweibrücken, and Leipzig, where the workshop has become known as a platform for scientific exchange of experts and students in the field of ellipsometry and beyond.

Please be encouraged to present new advances in your field, to inspire discussion, interdisciplinarity and new developments in research as well as application.

Magneto-optics, metamaterials, chiral structures, and photonic crystals. Rough and structured surfaces

Electronic properties and correlated systems. Organic and biological materials. Photovoltaics, microelectronics, metrology, and industrial applications. Latest news, hard- and software.

More information: <http://www.ipfdd.de>

QUÍMICA DE FLUJO

FCS 2014. 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE FLOW CHEMISTRY SOCIETY

18 - 19 FEBRUARY 2014. HESPERIA TOWER DE BARCELONA, HOSPITALET DE LLOBREGAT. BARCELONA.

The Flow Chemistry Society is proud to welcome you to their 4th European Conference. The Society aims to unite and represent those who are actively working on this rapidly developing field.

As the Society's main European meeting, it is dedicated to the integration of flow chemistry into everyday practice throughout the world by delivering the latest knowledge and making it available for the entire chemistry community. Society members may register at a reduced price.

The presentations will focus on hot topics such as Meso Flow Chemistry and Microfluidic Chemistry. New Directions in Flow Chemistry will also be covered.

Running alongside the conference will be an exhibition covering the latest technological advances and associated services within this field.

More Information: <http://selectbiosciences.com/conferences/index.aspx?conf=FCE2014>

QUIMICA INDUSTRIAL

WINTER PROCESS CHEMISTRY CONFERENCE. FOCUS SESSION ON CHEMICAL ENGINEERING

16 – 18 DESEMBER 2013. IPRD UNIVERSITY OF LEEDS. LEEDS UK

The speakers will discuss the latest issues in synthetic route design, development and optimisation, reactor design, work up and purification, crystallisation, process engineering, hazard studies, and quality and regulatory issues.

The presentations will be from either speakers within the chemical industry or academics with a strong link to industrial process development, so the material presented will be of particular relevance to all chemists and engineers in industry, as well as graduate students considering a career in industry.

More Information: <http://www.scientificupdate.co.uk/conferences/conferences-and-workshops.html>

NOVEDADES TÉCNICAS

HIGHLY EFFICIENT VISCOSITY ENHANCER FOR VARIOUS SURFACTANT SYSTEMS

Evonik introduce TEGO® Carbo-mer 841 SER, a novel cross-linked polyacrylic acid copolymer designed to control the rheology of surfactant systems, especially for very mild formulations based on sulfate- and/ or PEG-free surfactants. TEGO® Carbo-mer 841 SER (Acrylates/ C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) provides synergistic thickening in combination with electrolytes NaCl. It can be used for various personal cleansing systems and it provides excellent clarity in shampoos or body washes. Even low level surfactant systems can be formulated with the new, innovative product. Additionally it is compatible with cationics and creates stable viscosities over a wide pH- range. The high density powder TEGO® Carbo-mer is easy to handle and cold processable.

More information: www.evonik.com/personal-care

ATLAS COPCO LANZA LA TECNOLOGÍA DE VACÍO MÁS AVANZADA Y SE CONVIERTE EN UN PROVEEDOR INTEGRAL PARA INSTALACIONES COMPLETAS

Con sus bombas de vacío, Atlas Copco ha encontrado una nueva gama de

productos en la que incluir sus tecnologías avanzadas en compresión de gas, tales como tornillo, uña y scroll. El resultado es una gama completa de productos robustos de vacío, sellados con aceite, adecuados para aplicaciones de vacío bajo en la industria general. Junto con su gama de compresores, los generadores de gas industriales y los equipos auxiliares, la compañía es actualmente un proveedor integral para instalaciones completas.

Una solución de vacío para prácticamente cualquier necesidad industrial

Atlas Copco presentó productos con una gama de capacidades extremadamente amplia: desde 20 m³/h hasta 5000 m³/h, diseñados para trabajar a niveles de vacío de hasta 1 mbar. Estas bombas son perfectas para aplicaciones tales como el envasado y el procesamiento de alimentos, la carpintería, el caucho y los plásticos (formación, moldeado y extrusión), la manipulación de materiales, la elevación, la impresión y la electrónica, entre muchas otras.

Más información: http://www.atlas-copco.com/vacuumes/news/press/GV_press/index.aspx

INTELLIGENT ENERGY IMPULSA SU FUTURO CON LA SIMULACIÓN DE ANSYS

La compañía tecnológica de energía no contaminante acelera el diseño de pilas de combustible avanzadas.

Ante la creciente complejidad y la necesidad de mejorar la eficiencia operativa en la ultra-competitiva industria del automóvil, Intelligent Energy, compañía tecnológica líder en energía verde, está manteniendo su ventaja competitiva con la simulación de alta fidelidad de ANSYS (NASDAQ: ANSS). Intelligent Energy obtiene el máximo rendimiento de la suite de productos de simulación multifísica de ANSYS® para desarrollar y optimizar rápidamente diseños complejos de pilas de combustible de hidrógeno de baja emisión de carbono para la Industria del Automóvil y otros sectores. Esta compañía internacional, con sede en Reino Unido, ha evaluado los productos de simulación disponibles en el mercado y ha elegido ANSYS por su amplia experiencia en los sectores de automoción y energético, por su potente portafolio de soluciones de simulación multifísica y por su capacidad para resolver modelos complejos como los de la pila de combustible, de forma eficiente y fiable.

Más información: <https://axicom.box.com/s/8plsnm5as2ufyaj6yakt>

NOTICIAS DE EMPRESAS

PLASTICSEUROPE REÚNE A EXPERTOS PARA DEBATIR CÓMO ALCANZAR EL OBJETIVO “CERO PLÁSTICOS EN VERTEDERO EN 2020”

PlasticsEurope apuesta por una gestión eficiente de los residuos, que priorice el máximo aprovechamiento de un recurso tan valioso como el plástico, incluso una vez finalizada su vida útil.

La jornada, organizada en colaboración con ITENE, ha contado con la participación de representantes de la cadena de valor de la gestión de residuos, de empresas productoras y transformadoras de plásticos, de empresas de gran distribución y de centros de investigación.

Desde hace varios años, PlasticsEurope trabaja en la consecución de un objetivo estratégico: lograr que para el año 2020 ningún residuo plástico acabe en vertedero y se desaproveche su gran valor. Incrementar la eficiencia en la gestión de recursos es primordial tanto para la industria como para la sociedad. Por ello, PlasticsEurope apuesta por un reciclaje de calidad y por la recuperación energética de aquellos residuos plásticos cuyo reciclaje ya no presente beneficios medioambientales ni económicos.

Para avanzar en dicho objetivo, PlasticsEurope reunió la pasada semana en sus oficinas a un panel de expertos de la cadena de valor de la gestión de residuos, de empresas produc-

toras y transformadoras de plástico, de empresas de gran distribución y de centros de investigación ya que para lograr este ambicioso objetivo es fundamental el apoyo decidido y el trabajo conjunto de todas las partes interesadas.

La sesión técnica, organizada en colaboración con ITENE (Instituto Tecnológico del Embalaje, Transporte y Logística), contó con una ponencia inaugural de Irene Mora, Responsable de Sostenibilidad y Medio Ambiente de PlasticsEurope.

De hecho, según los datos europeos de gestión de residuos plásticos en 2011, si fuéramos capaces de aprovechar el valor de todos aquellos que acaban en vertedero, Europa podría

ahorrarse 8.750 millones de euros al año en su factura energética y España algo más de 1.000 millones de euros. Los expertos trabajaron en la identificación de barreras que dificultan en la actualidad el cumplimiento de este objetivo y en la definición de soluciones para conseguir que los residuos plásticos no acaben en los vertederos y se gestionen de una manera más eficiente y más responsable.

En 2011, en España, el 26% de los residuos post-consumo de plásticos se recicló mecánicamente, el 20% se recuperó energéticamente y el 54% restante acabó en los vertederos. A pesar de mostrar una evolución positiva, estos datos reflejan el camino que aún hemos de recorrer para alcanzar los niveles de recuperación que se dan en países europeos líderes en materia de protección ambiental y de gestión de residuos como Suiza, Alemania, Dinamarca o Austria en los que se recupera la práctica totalidad de los plásticos al final de su vida útil.

Con la organización de paneles de expertos, PlasticsEurope continúa su labor de concienciación y divulgación de buenas prácticas en materia de gestión de residuos plásticos.

Más Información: <http://www.plasticseurope.org>

SELECCIÓN Y USO DE EQUIPOS DE PROTECCIÓN INDIVIDUAL EN LABORATORIOS

Los laboratorios son entornos más o menos controlados en los que los usuarios de los mismos están expuestos a diversos tipos de riesgos: exposición a productos químicos, exposición a microorganismos, riesgo de incendio, manipulación de material a presión, etc.

El control de estos riesgos pasa en primer lugar por el cumplimiento de la legislación aplicable, como el RD 379/2001 sobre almacenamiento de productos químicos, el RD 374/2001, sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores expuestos a agentes químicos, la eliminación del riesgo mediante los procedimientos contemplados en la Ley de Prevención de Riesgos Laborales, etc.

Sin embargo, hay situaciones en las que el uso de Equipos de Protección Individual (EPI) se hace necesario. En estos casos, la mayoría de los manuales y guías de seguridad en el laboratorio suelen indicar que se hace necesario el uso de EPI para la protección de las vías respiratorias, ojos y cara,

manos y vestuario de protección, sin más especificación que el consabido "adecuado", es decir, úsense gafas adecuadas, vestuario adecuado, etc. En este artículo, pese a que no haremos una aproximación exhaustiva, intentaremos ser algo más precisos a la hora de designar los EPI necesarios para la mayoría de situaciones que podemos encontrar en un laboratorio.

Más información: http://www.asepal.es/frontend/asepal/noticia.php?id_noticia=3967&id_seccion=116&PHPS ESSID=e0891a7dabff0cedf9c1c096a074633a

CARBURROS METÁLICOS DESARROLLARÁ UN PROYECTO PIONERO DE 6 MILLONES DE EUROS QUE PERMITIRÁ REUTILIZAR EL CO2 EMITIDO EN PROCESOS INDUSTRIALES Y EVITAR SU EMISIÓN A LA ATMÓSFERA

Carburros Metálicos, empresa gasista líder en la producción y utilización de CO₂ a nivel industrial, ha presentado este mediodía un pionero proyecto sostenible en colaboración con la empresa Vidrieras Canarias. Mediante una innovación, la planta de Carburros Metálicos en Telde (Gran Canaria) dejará de quemar fuel oil y emitir CO₂ para pasar a reutilizar el CO₂ sobrante que emite actualmente la chimenea anexa de la planta de Vidrieras Canarias. Este proceso comportará que en Canarias, entre las dos plantas, se dejen de emitir a la atmósfera hasta 8.500 toneladas de CO₂ al año.

El innovador proyecto, que estará operativo en 2014, supondrá una inversión de 6 millones de euros por parte de la compañía gasista y se traducirá en un incremento en la producción de CO₂ de la planta de Carburros Metálicos, que pasará de producir 7.000 toneladas al año a 10.000 toneladas anuales.

50 años en Canarias, proyecto sostenible y proyección de futuro

La planta de Carburros Metálicos, ubicada en Telde, en la isla de Gran Canaria, es actualmente la única planta en funcionamiento de obtención de CO₂ en Canarias. Con origen industrial en Gran Canaria en 1963, Carburros Metálicos suministra CO₂ desde sus actuales instalaciones en Telde a empresas vinculadas con la producción de bebidas carbonatadas, aguas

minerales y suministro a plantas de ósmosis.

El proyecto hará posible que Telde sea la primera planta en funcionamiento del mundo que obtendrá CO₂ por separación de gases de combustión procedentes de una vidriera y lo utilizará a nivel industrial, una innovación que se va a realizar utilizando la última tecnología y que permitirá la obtención de CO₂ industrial con las máximas garantías de seguridad.

Además de seguir creciendo en capacidad de producción, este nuevo proyecto permitirá a Carburros Metálicos dejar de quemar fuel en todas sus plantas en España y situar a la planta de Telde como un centro estratégico para abrir nuevos mercados en zonas del norte de África, como Cabo Verde, Gambia o Mozambique, entre otros.

Proyecto innovador y sostenible para Carburros Metálicos y para su cliente

El proyecto, además de conseguir un producto final más competitivo, incidirá en la protección del medio ambiente, reduciendo las emisiones de gases, lo que es clave para Carburros Metálicos y los productos y soluciones sostenibles que ofrece a sus clientes, en este caso Vidrieras Canarias. Tanto es así que, en 2013, Air Products (grupo al que pertenece Carburros Metálicos) ha entrado a formar parte de la lista de empresas que integran el Índice Dow Jones de Sostenibilidad Mundial 2012/2013 y el Índice del Proyecto para la Divulgación del Carbono. Además, la compañía ha sido nombrada por la publicación Corporate Responsibility Magazine como uno de los 100 primeros en el ranking de los Best Citizens List en 2013.

Más información: www.carburros.com

HENKEL INAUGURA 3 CENTROS DE I+D EN ESPAÑA. HENKEL AMPLÍA SU RED DE I+D EN ESPAÑA Y POSICIONA AL PAÍS COMO PUNTO ESTRATÉGICO PARA EL DESARROLLO DE NUEVOS ADHESIVOS A NIVEL INTERNACIONAL

Henkel ha creado dos nuevos centros de I+D y la spin-off Afinitica, ubicados en el Parc de Recerca de la UAB (Bellaterra) y en el centro tecnológico Leitat (Terrassa). Estos nuevos centros se suman a los dos ya existentes, uno en el mismo Parc de Recerca de la UAB y el otro en el ICIQ de Tarragona Henkel

ha invertido 7 millones de euros para su puesta en marcha e invertirá otros 7 millones anuales para el funcionamiento de todos sus centros en la península. Este proyecto ha supuesto la creación de 55 nuevos puestos de trabajo para investigadores de alto nivel. El president de la Generalitat de Catalunya, Artur Mas, ha inaugurado hoy los nuevos centros de I+D de Henkel y la spin-off Afinitica en el Parc de Recerca de la UAB (PRUAB) en Bellaterra, que supone una nueva inversión de la compañía en España. Con la creación de los nuevos centros, Henkel amplía su red de investigación en nuestro país, demostrando su apuesta por España como uno de los principales generadores de innovación e investigación para todo el Grupo.

Henkel ha invertido 7 millones de euros para la puesta en marcha de sus tres nuevos centros de I+D. Dos de ellos están situados en el PRUAB -un laboratorio y la spin-off Afinitica- y un tercero en el centro tecnológico de Leitat en Terrassa, que ha supuesto la creación de 55 nuevos puestos de trabajo, todos investigadores y que se dedicarán principalmente a la investigación de nuevos conceptos y materiales para la creación de productos adhesivos con un alto valor añadido, capaces de adaptarse a las futuras necesidades de los clientes y de la sociedad.

En 2010, Henkel inició un modelo de investigación colaborativa de I+D en España y tras el éxito obtenido con sus centros ubicados en el ICIQ de Tarragona y en el PRUAB, por lo que fue reconocida con el Premi Nacional de Recerca 2012 de la Generalitat de Catalunya, la compañía amplía su red de I+D en la península, abriendo tres nuevos centros y varias colaboraciones con distintos centros de investigación: Instituto de Ciencias de Materiales, Instituto de Nanotecnología, Centro Nacional de Microelectrónica, Sincrotrón Alba y MATGAS. Henkel es líder mundial y nacional en el mercado de adhesivos y apuesta por la innovación como clave de su éxito presente y futuro. La compañía invierte el 3% de sus ventas, aproximadamente unos 450 millones de euros al año, y dedica 3.000 personas a I+D a nivel internacional. Con estas aperturas, Henkel posiciona a España como punto estratégico para el desarrollo de nuevos adhesivos a nivel mundial.

Más información: www.henkel.es

AFINIDAD

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA

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

Redacción y Administración:

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

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

Precio Suscripción Anual (4 números año)

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

*NOI Número Operador Intracomunitario

AFINIDAD

REVISTA DE QUIMICA
TEORICA Y APLICADA

Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona

BOLETIN DE SUSCRIPCION

D. _____

Empresa / Organismo _____

Calle _____

Cod. Postal _____ Ciudad _____

Tel. _____ Fax _____ NIF / DNI _____

E-mail: _____

Desea suscribirse a la Revista AFINIDAD.

Fecha _____

Firma,

NOTA: Las suscripciones se realizan por años naturales.

**Imprimir y enviar por
Fax +34.932.804.276**

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

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

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

TYPES OF PAPER

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

SUBMISSION OF MANUSCRIPT

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

The postal address is:

AFINIDAD

Asociación de Químicos e Ingenieros del Instituto Químico de Sarriá

Vía Augusta, 390

08017 Barcelona, Spain

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

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

Offprints are sent to authors by email in PDF format.

GUIDELINES FOR MANUSCRIPT PREPARATION

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

AUTHOR'S RIGHTS

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

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

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

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

