

Afinidad

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA

SECCIONES

Legislación	4
Artículos Generales	7
Información General	94
Novedades Técnicas	95
Noticias de Empresas	97

Nº 539



ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÀ

TOMO LXVI • Nº 539 • ENERO - FEBRERO 2009 • AFINAE 71 (539) 1-112 (2009) • ISSN 0001 - 9704

ENERO-FEBRERO 2009

AFINIDAD

TOMO LXVI - Núm. 539

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

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

TYPES OF PAPER

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

SUBMISSION OF MANUSCRIPT

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

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

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

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

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

GUIDELINES FOR MANUSCRIPT PREPARATION

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

AFINIDAD

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

Edita

Asociación de Químicos e Ingenieros
del Instituto Químico de Sarriá

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

Redacción, Administración y Publicidad

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

Fotocomposición, Fotomecánica y CTP

BCN⁹³
Ramón Turró, 100-104
08005 Barcelona
Tel. 93 225 03 26
Fax 93 221 05 88
bcn93@bcn93.com

SP - ISSN 0001 - 9704

D.L.B. 460 - 1958

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

Periodicidad

6 números año

Precios suscripción anual (2009)

España, Portugal, Países de
Latino-América y Filipinas: 37,50 €
Demás países: 83,20 \$ U.S.A.
Número suelto (ordinario): 12,60 €

SUMARIO

Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Octubre a Diciembre de 2008, por D.B. Sánchez de Rojas.	4-6
Metodología de diseño de proyectos de Ingeniería Química a partir del fomento del aprendizaje cooperativo, por Christian Estay Niculcara, Javier Fernández, Santos Gracia Villara, Agueda García-Carrillo, Lázaro V. Cremades Oliver, Luis Dzul López y Margarita González Benítez.	7-14
Dos sitios de modelos de cinética de reacción en la prueba inmunoradiométrica (IRMA), de Fosfatasa Alcalina Ósea (sALP), por J. García Gómez y J.L. Moreno Frígols.	15-19
Uso de dietanolamina para obtener pastas celulósicas de la fracción sólida de un tratamiento hidrotérmico de la paja de arroz, por A. Rodríguez, A. Moral, R. Sánchez y L. Jiménez.	20-26
La electrocoagulación, una alternativa al proceso convencional de coagulación de aguas residuales, por Pablo Cañizares, Fabiola Martínez, Cristina Sáez y Manuel Andrés Rodrigo.	27-37
Síntesis y caracterización de monolitos de carbón activado utilizando como precursor cáscara de coco, por Diana Paola Vargas Delgadillo, Liliana Giraldo-Gutierrez, Yolanda Ladino-Ospina y Juan Carlos Moreno-Piraján.	38-43
Viabilidad de un reactor operado en lotes secuenciales aplicado a procesos de nitrificación y desnitrificación, por Roberta Albanez, Catarina S.A. do Canto, Suzana M. Tatusznei, José A.D. Rodrigues, Marcelo Zaiat y Eugenio Foresti.	44-55
Un método de cromatografía líquida de alta resolución para la determinación de flavonoides en liposomas de dipalmitoilfosfatidilcolina, por Else Lemp, Antonio L. Zanooco, Germán Günther y Javier Morales.	56-61

Modelado y optimización de los reactores de tubos en una torre de craqueo de dicloroetileno usando la teoría de control óptimo de Pontryagin, por R. Bahrami y R. Halladj.	62-69
Síntesis de algunas nuevas tieno[2,3-c]piridazinas, pirimidotienopiridazinas y triazolo[1''5'':1',6']pirimido[4',5':4,5]tieno[2,3-c]piridazinas relacionadas, por A.M. Kamal El-Dean y A.S.N. Al-Kamali.	70-75
Síntesis, actividad biológica y espectros de masas de impacto electrónico de 2-tiohidantoínas trisustituidas, por Aly H. Atta, Sahar S. El-Sakka y Mohamad Abd El-Meniem.	76-93
Información General.	94-95
Novedades Técnicas.	95-97
Noticias de Empresas.	97-100
Índice autores, palabras clave y artículos 2008.	101-109

SUMMARY

Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from October to December 2008, by D.B. Sánchez de Rojas.	4-6
Chemical Engineering project design methodology based on Cooperative Learning, by Christian Estay Niculcara, Javier Fernández, Santos Gracia Villara, Agueda García-Carrillo, Lázaro V. Cremades Oliver, Luis Dzul López and Margarita González Benítez.	7-14
A Two-Site Model for Reaction Kinetics in the Immunoradiometric Assay (IRMA) of Skeletal Alkaline Phosphatase (sALP), by J. García Gómez and J.L. Moreno Frigols.	15-19
Use of Diethanolamine to Obtain Cellulosics Pulps from Solid Fraction of Hydrothermal Treatment of Rice Straw, by A. Rodríguez, A. Moral, R. Sánchez and L. Jiménez.	20-26
The electrocoagulation, an alternative to the conventional coagulation process of wastewater, by Pablo Cañizares, Fabiola Martínez, Cristina Sáez and Manuel Andrés Rodrigo.	27-37
Synthesis and characterization of monoliths of activated carbon using as precursor coconut shell, by Diana Paola Vargas Delgadillo, Liliana Giraldo-Gutierrez, Yolanda Ladino-Ospina and Juan Carlos Moreno-Piraján.	38-43
Feasibility of a Sequencing Reactor Operated in Batch and Fed-batch Mode Applied to Nitrification and Denitrification Processes, by Roberta Albanez, Catarina S.A. do Canto, Suzana M. Tatusznei, José A.D. Rodrigues, Marcelo Zaiat and Eugenio Foresti.	44-55
A high-performance liquid chromatography method for determination of flavonoids in dipalmitoylphosphatidylcholine liposome solutions, by Else Lemp, Antonio L. Zanocco, Germán Günther and Javier Morales.	56-61
Modelling and Optimization of the Tube Reactors in an Ethylene Dichloride Cracker Using Pontryagin Optimal Control Theory, by R. Bahrami and R. Halladj.	62-69
Synthesis of Some Novel Thieno[2,3-c]pyridazines, Pyrimidothienopyridazines and Related Triazolo[1''5'':1',6']pyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c]pyridazines, by A.M. Kamal El-Dean and A.S.N. Al-Kamali.	70-75
Synthesis, biological activity and electron impact of mass spectra of trisubstituted-2-thiohydantoins, by Aly H. Atta, Sahar S. El-Sakka and Mohamad Abd El-Meniem.	76-93

General Information.	94-95
News Techniques.	95-97
News Entreprises.	97-100
Author's index, Key words and 2008 articles.	101-109

SUMARI

Legislació Espanyola i Comunitària, publicada al B.O.E. i D.O.U.E. d'Octubre a Desembre de 2008, per D.B. Sánchez de Rojas.	4-6
Metodologia de disseny de projectes d'Enginyeria Química a partir del foment de l'aprenentatge cooperatiu, per Christian Estay Niculcara, Javier Fernández, Santos Gracia Villara, Agueda García-Carrillo, Lázaro V. Cremades Oliver, Luis Dzul López i Margarita González Benítez.	7-14
Dos llocs de models de cinètica de reacció en la prova immuno-radiomètrica (IRMA), de Fosfatasa Alcalina Òssia (sALP), per J. García Gómez i J.L. Moreno Frígols.	15-19
Ús de dietanolamina per obtenir pastes cel·lulòsiques de la fracció sòlida d'un tractament hidrotèrmic de la palla d'arròs, per A. Rodríguez, A. Moral, R. Sánchez i L. Jiménez.	20-26
La electrocoagulació, una alternativa al procés convencional de coagulació d'aigües residuals, per Pablo Cañizares, Fabiola Martínez, Cristina Sáez i Manuel Andrés Rodrigo.	27-37
Síntesi i caracterització de monolits de carbó activat utilitzant com a precursor closca de coco, per Diana Paola Vargas Delgadillo, Lilibiana Giraldo-Gutierrez, Yolanda Ladino-Ospina i Juan Carlos Moreno-Piraján.	38-43
Viabilitat d'un reactor operat en lots seqüencials aplicat a processos de nitrificació i desnitrificació, per Roberta Albanez, Catarina S.A. do Canto, Suzana M. Tatusznei, José A.D. Rodrigues, Marcelo Zaiat i Eugenio Foresti.	44-55
Un mètode de cromatografia líquida d'alta resolució per a la determinació de flavonoids en liposomes de dipalmitoilfosfatidilcolina, per Else Lemp, Antonio L. Zanocco, Germán Günther i Javier Morales.	56-61
Modelatge i optimització dels reactors de tubs en una torre de craqueig de dicloroetilè emprant la teoria de control òptim de Pontryagin, per R. Bahrami i R. Halladj.	62-69
Síntesi d'algunes noves tieno[2,3-c]piridazines, pirimidotienopiridazines i triazol[1''5':1',6']pirimido[4',5':4,5]tieno[2,3-c]piridazines relacionades, per A.M. Kamal El-Dean i A.S.N. Al-Kamali.	70-75
Síntesi, activitat biològica i espectres de masses d'impacte electrònic de 2-tioidantoines trisubstituïdes, per Aly H. Atta, Sahar S. El-Sakka i Mohamad Abd El-Meniem.	76-93
Informació General.	94-95
Novetats Tècniques.	95-97
Notícies d'Empreses.	97-100
Índex d'autors, mots clau i articles 2008.	101-109

LEGISLACIÓN ESPAÑOLA Y COMUNITARIA, PUBLICADA EN EL B.O.E. Y EN EL D.O.U.E. DE OCTUBRE A DICIEMBRE DE 2008

D.B. Sánchez de Rojas
Ingeniero Forestal

Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from October to December 2008

Legislació Espanyola i Comunitària, publicada al B.O.E. i D.O.U.E. d'Octubre a Desembre de 2008

ALIMENTACIÓN HUMANA

BOE n° 266 de 04/11/08 p. 43706-43712

REAL DECRETO 1801/2008, de 3 de noviembre, por el que se establecen normas relativas a las cantidades nominales para productos envasados y al control de su contenido efectivo.

DOUE L-297 de 06/11/08 p. 11

REGLAMENTO (CE) N° 1087/2008 DE LA COMISIÓN de 5 de noviembre de 2008 que modifica, en lo que respecta al anexo XVII, el Reglamento (CE) n° 423/2008, por el que se establecen determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) n° 1493/1999 del Consejo y se introduce un código comunitario de prácticas y tratamientos enológicos.

BOE n° 273 de 12/11/08 p.44838-9

ORDEN ARM/3219/2008, de 5 de noviembre, por la que se modifica el anexo II del Real Decreto 1127/2003, de 5 de septiembre, por el que se desarrolla el Reglamento (CE) n.º 753/2002 de la Comisión, de 29 de abril de 2002, que fija determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) n.º 1493/1999 del Consejo, en lo que respecta a la designación, denominación, presentación y protección de determinados productos vitivinícolas.

DOUE L-303 de 14/11/08 p. 25

Corrección de errores de la Directiva 95/45/CE de la Comisión, de 26 de julio de 1995, por la que se establecen criterios específicos de pureza en relación con los colorantes utilizados en los productos alimenticios (Diario Oficial de las Comunidades Europeas L-226 de 22 de septiembre de 1995).

DOUE L-309 de 21/11/08 p. 41

Corrección de errores de la Directiva 95/45/CE de la Comisión, de 26 de julio de 1995, por la que se establecen criterios específicos de pureza en relación con los colorantes utilizados en los productos alimenticios (Diario Oficial de las Comunidades Europeas L-226 de 22 de septiembre de 1995).

DOUE L-333 de 11/12/08 p. 7-10

DECISIÓN DE LA COMISIÓN de 4 de diciembre de 2008 por la que se autoriza la comercialización de productos que contienen, se componen o se han producido a partir de soja modificada genéticamente MON89788 (MON897881) con arreglo al Reglamento (CE) n° 1829/2003 del Parlamento Europeo y del Consejo. [notificada con el número C(2008) 7517] (Los textos en lengua francesa y neerlandesa son los únicos auténticos) (2008/933/CE).

DOUE L-335 de 13/12/08 p. 25-27

REGLAMENTO (CE) N° 1243/2008 DE LA COMISIÓN de 12 de diciembre de 2008 por el que se modifican los anexos III y VI de la Directiva 2006/141/CE sobre los requisitos de composición de los preparados para lactantes.

DOUE L-344 de 20/12/08 p. 123-124

DECISIÓN DE LA COMISIÓN de 12 de diciembre de 2008 relativa a la autorización de comercialización de aceite rico en ácido araquidónico procedente de la *Mortierella alpina* como nuevo ingrediente alimentario con arreglo al Reglamento (CE) n° 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo [notificada con el número C(2008) 8080] (El texto en lengua inglesa es el único auténtico) (2008/968/CE).

DOUE L-345 de 23/12/08 p. 116

Corrección de errores de la Directiva 95/45/CE de la

Comisión, de 26 de julio de 1995, por la que se establecen criterios específicos de pureza en relación con los colorantes utilizados en los productos alimenticios (Diario Oficial de las Comunidades Europeas L-226 de 22 de septiembre de 1995).

DOUE L-352 de 31/12/08 p. 46-47

DECISIÓN DE LA COMISIÓN de 15 de diciembre de 2008 relativa a la autorización de comercialización de las hojas de *Morinda citrifolia* como nuevo ingrediente alimentario con arreglo al Reglamento (CE) nº 258/97 del Parlamento Europeo y del Consejo [notificada con el número C(2008) 8108] (El texto en lengua inglesa es el único auténtico) (2008/985/CE).

DOUE L-354 de 31/12/08 p. 1-6

REGLAMENTO (CE) Nº 1331/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 por el que se establece un procedimiento de autorización común para los aditivos, las enzimas y los aromas alimentarios.

DOUE L-354 de 31/12/08 p. 7-15

REGLAMENTO (CE) Nº 1332/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 sobre enzimas alimentarias y por el que se modifican la Directiva 83/417/CEE del Consejo, el Reglamento (CE) nº 1493/1999 del Consejo, la Directiva 2000/13/CE, la Directiva 2001/112/CE del Consejo y el Reglamento (CE) nº 258/97.

DOUE L-354 de 31/12/08 p. 16-33

REGLAMENTO (CE) Nº 1333/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 sobre aditivos alimentarios.

DOUE L-354 de 31/12/08 p. 34-50

REGLAMENTO(CE) Nº 1334/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 sobre los aromas y determinados ingredientes alimentarios con propiedades aromatizantes utilizados en los alimentos y por el que se modifican el Reglamento (CEE) nº 1601/91 del Consejo, los Reglamentos (CE) nº 2232/96 y (CE) nº 110/2008 y la Directiva 2000/13/CE.

ALIMENTACIÓN ANIMAL

DOUE L-298 de 07/11/08 p. 5-6

REGLAMENTO (CE) Nº 1096/2008 DE LA COMISIÓN de 6 de noviembre de 2008 por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 1356/2004 en lo que se refiere a los términos de la autorización del aditivo para piensos «Elancoban», perteneciente al grupo de los coccidiostáticos y otras sustancias medicamentosas.

DOUE L-298 de 07/11/08 p. 3-4

REGLAMENTO (CE) Nº 1095/2008 DE LA COMISIÓN de 6 de noviembre de 2008 por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 109/2007 en lo referente a las condiciones de autorización de monensina de sodio (Coxidín) como aditivo para piensos.

DOUE L-337 de 16/12/08 p. 78-79

REGLAMENTO (CE) Nº 1253/2008 DE LA COMISIÓN de 15 de diciembre de 2008 relativo a la autorización del quelato de cobre del análogo hidroxilado de la metionina como aditivo para piensos.

DOUE L-320 de 19/12/08 p. 3637

REGLAMENTO (CE) Nº 1292/2008 DE LA COMISIÓN de 18 de diciembre de 2008 relativo a la autorización del aditivo *Bacillus amyloliquefaciens* CECT 5940 («Ecobiol» y «Ecobiol plus») en la alimentación animal.

DOUE L-340 de 19/12/08 p. 38-40

REGLAMENTO (CE) Nº 1293/2008 DE LA COMISIÓN de 18 de diciembre de 2008 relativo a la autorización de un nuevo uso del aditivo *Saccharomyces cerevisiae* CNCM I1077 («Levucell SC20» y «Levucell SC10 ME») en la alimentación animal.

DOUE L-340 de 19/12/08 p. 20-21

REGLAMENTO (CE) Nº 1290/2008 DE LA COMISIÓN de 18 de diciembre de 2008 relativo a la autorización de un preparado de *Lactobacillus rhamnosus* (CNCMI3698) y *Lactobacillus farciminis* (CNCMI699) (Sorbiflore) como aditivo para alimentación animal.

CALENDARIO DE FIESTAS LOCALES EN LA COMUNIDAD AUTÓNOMA DE CATALUÑA PARA EL AÑO 2009

DOGC nº 5269 de 01/12/08 p. 87931-59

ORDEN TRE/499/2008, de 19 de noviembre, por la que se establece el calendario de fiestas locales en la Comunidad Autónoma de Cataluña para el año 2009.

COSMÉTICOS

DOUE L-340 de 19/12/08 p. 71-72

DIRECTIVA 2008/123/CE DE LA COMISIÓN de 18 de diciembre de 2008 por la que se modifica la Directiva 76/768/CEE del Consejo, relativa a los productos cosméticos, a fin de adaptar sus anexos II y VII al progreso técnico.

FIESTAS LABORALES PARA EL AÑO 2009

BOE nº 276 de 15/11/08 p. 45391-2

RESOLUCIÓN de 5 de noviembre de 2008, de la Dirección General de Trabajo, por la que se publica la relación de fiestas laborales para el año 2009.

IMPUESTO SOBRE SOCIEDADES

BOE nº 278 de 18/11/08 p. 45770-86

REAL DECRETO 1793/2008, de 3 de noviembre, por el que se modifica el Reglamento del Impuesto sobre Sociedades, aprobado por el Real Decreto 1777/2004, de 30 de julio.

BOE nº 305 de 19/12/08 p. 51214

CORRECCIÓN de errores del Real Decreto 1793/2008, de 3 de noviembre, por el que se modifica el Reglamento del Impuesto sobre Sociedades, aprobado por el Real Decreto 1777/2004, de 30 de julio.

NORMAS UNE

BOE nº 292 de 04/12/08 p. 48631-5

RESOLUCIÓN de 7 de noviembre de 2008, de la Dirección General de Industria, por la que se publica la relación de normas UNE aprobadas por AENOR durante el mes de octubre de 2008.

PROTECCIÓN Y ETIQUETADO DE PRODUCTOS ECOLÓGICOS

DOUE L-337 de 16/12/08 p. 80-82

REGLAMENTO (CE) Nº 1254/2008 DE LA COMISIÓN de 15 de diciembre de 2008 que modifica el Reglamento (CE) nº 889/2008 por el que se establecen disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) nº 834/2007 del Consejo sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos, con respecto a la producción ecológica, su etiquetado y su control.

DOUE L-340 de 19/12/08 p. 115-116

DECISIÓN DE LA COMISIÓN de 15 de diciembre de 2008 por la que se modifican las Decisiones 2001/405/CE, 2002/255/CE, 2002/371/CE, 2002/740/CE, 2002/741/CE, 2005/341/CE y 2005/343/CE con objeto de prorrogar la vigencia de los criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta ecológica comunitaria a determinados productos. [notificada con el número C(2008) 8442] (2008/962/CE).

SALARIO MÍNIMO INTERPROFESIONAL PARA 2009

BOE nº 314 de 30/12/08 p. 52429-30

REAL DECRETO 2128/2008, de 26 de diciembre, por el que se fija el salario mínimo interprofesional para 2009.

SUSTANCIAS Y PREPARADOS PELIGROSOS

BOE nº 266 de 04/11/08 p. 43712-14

REAL DECRETO 1802/2008, de 3 de noviembre, por el que se modifica el Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas, aprobado por Real Decreto 363/1995, de 10 de marzo, con la finalidad de adaptar sus disposi-

ciones al Reglamento (CE) n.º 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo (Reglamento REACH).

BOE nº 273 de 12/11/08 p. 44825-38

ENMIENDAS de 2006 al Código Marítimo Internacional de Mercancías Peligrosas (Código IMDG) (publicado en el «Boletín Oficial del Estado» número 304, de 21 de diciembre de 2005), adoptadas el 18 de mayo de 2006, mediante Resolución MSC 205(81).

DOUE L-317 de 12/12/08 p. 2

Comunicación de la Comisión relativa a la solicitud de información y al registro, de conformidad con el Reglamento (CE) no 1907/2006 (REACH) de las sustancias puestas en el mercado legalmente antes del 1 de junio de 2008 que no se encuentran en fase transitoria (2008/C 317/02).

DOUE L-345 de 23/12/08 p. 68-74

DIRECTIVA 2008/112/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 que modifica las Directivas 76/768/CEE, 88/378/CEE y 1999/13/CE del Consejo y las Directivas 2000/53/CE, 2002/96/CE y 2004/42/CE del Parlamento Europeo y del Consejo para adaptarlas al Reglamento (CE) nº 1272/2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas.

DOUE L-348 de 24/12/08 p. 108-112

DECISIÓN Nº 1348/2008/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 por la que se modifica la Directiva 76/769/CEE del Consejo en lo que respecta a las restricciones de comercialización y uso de: 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-butoxietoxi)etanol, diisocianato de metilendifenilo, ciclohexano y nitrato amónico.

DOUE L-353 de 31/12/08 p. 1-1355

REGLAMENTO (CE) Nº 1272/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) nº 1907/2006.

(TARIC) CÓDIGO ADUANERO COMUNITARIO

DOUE L-329 de 06/12/08 p. 1-51

REGLAMENTO (CE) Nº 1192/2008 DE LA COMISIÓN de 17 de noviembre de 2008 por el que se modifica el Reglamento (CEE) nº 2454/93, por el que se fijan determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CEE) nº 2913/92 del Consejo por el que se establece el Código Aduanero Comunitario.

Metodología de diseño de proyectos de Ingeniería Química a partir del fomento del aprendizaje cooperativo

Christian Estay Niculcara^{*}, Javier Fernández^b, Santos Gracia Villara^c, Agueda García-Carrillo^c,
Lázaro V. Cremades Oliver^c, Luis Dzul López^{ac}, Margarita González Benítez^c.

^{*}Fundación Universitaria Iberoamericana, Paseo García Faria, 29, CP 08005, Barcelona, España. ^bGestetner. Avda. Vía Augusta, 71-73, 08174, Sant Cugat del Valles, Barcelona, España. ^cDepartament de Projectes d'Enginyeria, Universitat Politècnica de Catalunya, Av. Diagonal, 647, planta 10, C.P. 08028 Barcelona, España.

Chemical Engineering project design methodology based on Cooperative Learning

Metodologia de disseny de projectes d'Enginyeria Química a partir del foment de l'aprenentatge cooperatiu

Recibido: 14 de julio de 2008; aceptado: 12 de agosto de 2008

RESUMEN

Hoy en día la globalización es una realidad. En este sentido, los profesionales químicos (y de otros sectores) deben adaptarse a esta circunstancia que ha alterado las formas de trabajo profesional y ha planteado nuevas formas de educación profesional. Esta realidad se ha materializado finalmente en la elaboración de diversas metodologías de formación docente. Una de ellas es la Metodología de Diseño de Proyectos desarrollada en la Universidad Politécnica de Cataluña. Tal metodología integra y combina en el desarrollo de un proyecto profesional, prácticas de trabajo cooperativas individuales y grupales. Estas prácticas se despliegan en el desarrollo del proyecto a través de tareas presenciales y virtuales desplegadas mediante procedimientos organizacionales y apoyadas con un entorno virtual de trabajo colaborativo (aprovechando las nuevas tecnologías de la información y la comunicación, TIC). Este trabajo expone la adaptación y aplicación de esta metodología en el diseño de proyectos de ingeniería química. Los resultados muestran que se consigue una formación adecuada a los nuevos retos profesionales y formativos de la globalización, fomentando en particular el autoaprendizaje y la formación continua. El documento se concentra en mostrar el aprendizaje a nivel cooperativo en los estudiantes.

Palabras clave: Diseño de proyectos. Metodología Docente de Proyectos. Educación online. Trabajo Colaborativo.

SUMMARY

Today, the globalization is a reality. In this sense, the chemical professionals (and of other sectors) must adapt to this circumstance that has altered the forms of professional work and has raised new forms of professional education. This reality has been materialized finally in the elaboration of diverse methodologies of educational formation. One of them is the Projects Design Methodology developed in the Technical University of Catalonia. Such methodology integrates and combines in a professional project development, individuals and group work practices. These practices are deployed in the project development through brick-and-mortar and virtual tasks

by means of organizational procedures and a software by collaborative work (taking advantage of the new information and communication technologies, ICT). This paper sets out the adaptation and application of this methodology in the projects design of chemical engineering. The results show that a formation adapted to the new professional and formative challenges of the globalization is obtained, fomenting the self-training and the continuous formation. The document is concentrated in showing the learning cooperative level in the students.

Key words: Projects Design. Projects Teaching Methodology. Online Education. Collaborative Work.

RESUM

Avui dia la globalització és una realitat. En aquest sentit, els professionals químics (i d'altres sectors) han d'adaptar-se a aquesta circumstància que ha alterat les formes de treball professional i ha plantejat noves formes d'educació professional. Aquesta realitat s'ha materialitzat finalment en l'elaboració de diverses metodologies de formació docent. Una d'elles és la Metodologia de Disseny de Projectes desenvolupada en la Universitat Politècnica de Catalunya. Tal metodologia integra i combina en el desenvolupament d'un projecte professional, pràctiques de treball cooperatives individuals i en grup. Aquestes pràctiques es despleguen en el desenvolupament del projecte a través de tasques presencials i virtuals desplegadas mitjançant procediments organitzacionals i suportades amb un entorn virtual de treball col·laboratiu (aprofitant les noves tecnologies de la informació i la comunicació, TIC). Aquest treball exposa l'adaptació i aplicació d'aquesta metodologia en el disseny de projectes d'enginyeria química. Els resultats mostren que s'aconsegueix una formació adequada als nous reptes professionals i formatius de la globalització, fomentant en particular l'autoaprenentatge i la formació continua. El document es concentra a mostrar l'aprenentatge a nivell cooperatiu en els estudiants.

Mots clau: Disseny de projectes. Metodologia Docent de Projectes. Educació online. Treball Col·laboratiu.

* Tel: (+34) 934939900,
E-mail: christian.estay@funiber.org

1. INTRODUCCIÓN

Durante varios años el «Departament de Projectes d'Enginyeria» de la «Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona» (ETSEIB) de la «Universitat Politècnica de Catalunya» (UPC) ha estado impartiendo docencia de proyectos basándose en la Metodología de Proyectos de Jaume Blasco i Font de Rubinat, siendo particularmente la especialidad de Organización Industrial donde se aplicaba de forma más clásica (García-Carrillo *et al.*, 2007). Esta «Metodología de enseñanza-aprendizaje colaborativo y cooperativo basada en la resolución de problemas-proyectos con soporte de entornos virtuales de trabajo» (Estay y Blasco, 2000a; 2000b) se sigue utilizando actualmente en la docencia de la asignatura «Projectes d'Organització Industrial» de la UPC. En la asignatura es obligatorio el desarrollo grupal de un proyecto, el cual deciden los mismos alumnos, aplicando dicha metodología, denominada Metodología Docente de Proyectos en la UPC (MDP-UPC).

Los resultados obtenidos hasta el momento han sido muy satisfactorios, especialmente a nivel de trabajo cooperativo, que es donde realmente se produce el refuerzo y mejora del aprendizaje. No obstante, la asignatura «Projectes de Enginyeria Química», tiene un programa que difiere del de la asignatura de la especialidad de Organización Industrial, tanto a nivel de contenidos como de requerimientos del proyecto a realizar por los estudiantes. En este caso se trata de un proyecto donde la aptitud del profesor ante los alumnos es un factor relevante y es irremplazable a nivel presencial. Este trabajo, expone el trabajo realizado en la mencionada asignatura usando MDP-UPC y se organiza de la siguiente manera: la segunda parte expone las características de la metodología docente aplicada; la tercera parte presenta la forma que adquiere la metodología al aplicarla en base a 3 elementos de fomento de la cooperación; y la cuarta parte expone las conclusiones conseguidas.

2. BASE TEÓRICA DE LA MDP-UPC

Las bases teóricas de esta metodología se encuentran en cuatro libros que exponen el pensamiento y la postura de Blasco: *Comentarios al proyecto -De omni re scibibile-* (Blasco, 1966), *Introducción al proyecto. Presentación dinámica por ordenador* (Blasco, 1998), *Los artefactos y sus proyectos* (Blasco, 2000), y *Los proyectos de sistemas artificiales: el proyectar y lo proyectado* (Blasco, 2002).

Cabe añadir que Blasco fue el primero en aplicar una metodología formativa de proyectos que sintetiza varios elementos de su pensamiento, esencialmente sistémicos, semióticos, cognitivos y constructivistas (Estay *et al.*, 2002). La MDP-UPC propone una secuencia ordenada de pasos a seguir por los proyectistas, para asegurar no sólo que la solución propuesta sea adecuada, sino que tanto el problema como los conflictos asociados están bien identificados y delimitados, lo que hará que una vez ejecutado el proyecto que se ha diseñado, el problema se solucione realmente. Una de las cualidades de esta metodología es que es adecuada al diseño de todo tipo de proyectos y aplicable a casos concretos.

2.1. Rasgos esenciales de la MDP-UPC

La metodología combina de forma innovadora una base teórica con fuertes fundamentos metodológicos que la validan, asimismo un trabajo cooperativo estructurado en base a 9 ejercicios que permiten adquirir los conceptos teóricos y esenciales del campo de proyectos y asimilar prácticas de proyectos que interesa interiorizar (tabla 1). Las prácticas son cooperativas y colaborativas, donde las pri-

meras promueven un trabajo en equipo donde se comparten todas las tareas distribuidas de manera equilibrada entre todos los miembros del proyecto; y las segundas usando un entorno virtual de trabajo colaborativo que permite producir y compartir conocimiento como –por ejemplo–, el guardar registros de la fase creativa del proyecto –el llamado diseño–. Los ejercicios se retroalimentan y son un mecanismo para que una persona amplíe su visión acerca del conflicto, el problema y su solución y en lenguaje de proyecto, son una fase o etapa en la resolución de un problema, o en la ejecución de un proyecto.

Los ocho primeros ejercicios corresponden a la resolución de determinados aspectos que permiten precisar el conflicto y determinar el problema que se quiere resolver; el ejercicio restante es una presentación visual de la solución concreta que se propone. Con la elaboración metódica y sistemática de cada uno de los ejercicios, se desarrollan los aspectos más relevantes del proyecto. La idea es que con la realización de estos ejercicios para un caso particular, se generen los conocimientos y capacidades para generalizar y replicar la metodología en el desarrollo de otros proyectos de diferente índole. Para esto se utiliza un lenguaje muy general que pretende ser adecuado a diferentes tipos de proyectos, sin distinción de ámbitos. La filosofía estructural de los ejercicios es cíclica, lo que significa que en la medida que se avanza con el desarrollo de los ejercicios se vuelve a los ejercicios anteriores para mejorar, corregir o complementar información. De este modo se tendrán versiones mejoradas de cada uno, que permitirán obtener un resultado con un mayor valor práctico, fruto de sus múltiples revisiones. De este modo, cada versión final de un ejercicio es un documento que forma parte del diseño del proyecto.

Los enunciados de las tareas que conforman los diferentes ejercicios son en sí la teoría de esta metodología. Se puede añadir que los ejercicios surgieron de muchas horas de conversaciones entre investigadores, profesores, estudiantes y profesionales, en las cuales los ejercicios eran literalmente re-escritos in-situ. De este modo, se ha ordenado el proceso mental de los proyectistas de manera que haya un pensamiento lógico que enlace todos los factores o puntos clave del proyecto y que quede plasmado en los ejercicios. La aplicación de esta metodología a situaciones específicas que simulan el desempeño profesional real ha proporcionado resultados muy satisfactorios, en términos de diseño de proyectos a nivel docente.

2.1.1. Los 9 ejercicios y su proceso de ejecución

El diseño del proyecto comprende un proceso que va de lo general a lo específico. En este proceso, los ejercicios son las etapas que permiten que los proyectistas recorran el camino que va desde el problema y sus conflictos asociados hasta una solución concreta. El proceso aborda primero una perspectiva del entorno y luego, después de un largo análisis que se centra en el servicio a proporcionar por el sistema, se propone la solución específica. Se esquematizará el proceso de diseño del proyecto en función de dos dimensiones. En una de ellas se situará a los ejercicios en función de su cercanía hacia lo real o hacia lo abstracto. La otra dimensión posicionará a los ejercicios en función de su proximidad al problema o a la solución.

En la secuencia de nueve ejercicios, se avanza en forma natural desde el problema hacia la solución; al mismo tiempo, los ejercicios se desarrollan primero en el campo de lo real, posteriormente se centran en aspectos abstractos, donde se modelan los sistemas correspondientes al problema y a la solución escogida; para finalmente volver al ámbito de lo real, donde se finaliza la secuencia con la propuesta real de proyecto final. Esta secuencia a través de las dos dimensiones descritas, se ve en forma gráfica en la figura 1 (Estay *et al.*, 2002).

TABLA I

Los 9 ejercicios de la metodología docente de proyectos (MDP-UPC).

Ejerc.	Tema	Descripción
1	Del conflicto al problema técnico	Identificación del sistema problema real (componentes, fronteras, relaciones, razón de ser) y su conceptualización y abstracción en lenguaje técnico como un sistema problema
2	Personas y cosas involucradas en la resolución del conflicto	Identificación de las entidades humanas y no-humanas del sistema problema ya sea como actores que desempeñan un rol y/o agentes de cambio o alteración (exigencias de los <i>stakeholders</i>)
3	El servicio deseado y las condiciones de prestación	Identificación de lo que el cliente usuario necesita (o exige) en la forma de un servicio deseado y sus condiciones de exigencia, mientras, por contrapartida, identificar lo que se puede ofrecer realmente dado el estado de la técnica y sus limitaciones asociadas, dando lugar así a las condiciones de prestación del servicio. Se relacionan las funciones del servicio deseado con las funciones a prestar, con lo cual se extraen las Funciones del servicio a ofrecer
4	Propuesta de un sistema mental y unidad fáctica capaz de proporcionar el servicio	Identificación del sistema solución toda vez que existe claridad respecto de la factibilidad del <i>matching</i> entre lo que se desea y lo que se puede proveer
5	Los roles de las personas en el sistema propuesto	Identificación y definición de los roles deseados que el sistema solución requiere
6	Unidad de operación: calidad y peligrosidad	Identificación y medición de los riesgos inherentes (en forma de impactos posibles) del sistema solución en tanto composición de elementos humanos y no humanos como por su totalidad respecto de un medio donde va a operar
7	Sistema mental: diseño y especificaciones	Conversión del sistema solución en un sistema solución real, distinguiendo ahora para el sistema humano y el sistema máquina, todos los elementos reales a utilizar y/o su especificación técnica de diseño
8	Petición de Oferta: Ingeniería básica y de detalle	Especificación de la solución como paso previo a su preparación como proyecto técnico a ejecutar con determinadas etapas y recursos económicos y humanos. Esto incluye la conversión de la solución en una propuesta técnicamente sostenible y económicamente rentable
9	Panel de exposición	Presentación pública donde el estudiante expone su proyecto de tal manera que presenta el servicio y problema para un potencial cliente/promotor (financiero, técnico, social, consumidor, etc.)

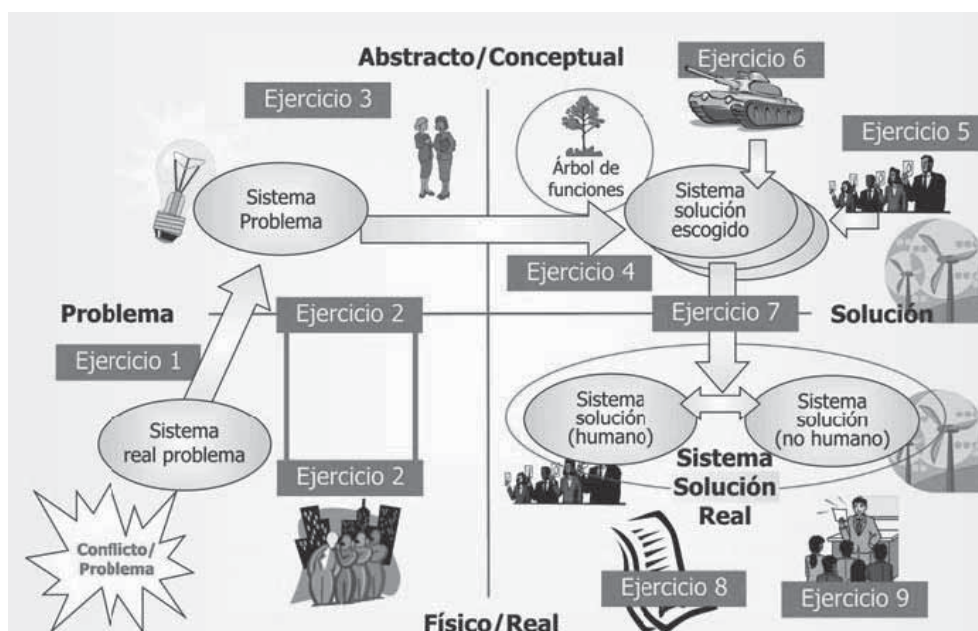


Figura 1. Secuencia de los 9 ejercicios.

En la figura 1 se ve el desarrollo de los ejercicios mediante un modelado de los sistemas que permitirá ir desde el sistema problema (real) hacia un sistema problema (modelo abstracto), luego a un sistema solución (también abstracto); este sistema solución se escoge entre varias opciones y se piensa que es el más apto para dar solución al problema y sus conflictos; finalmente se llega a un sistema solución (real) claramente delimitado y definido en base a especificaciones técnicas que permitirán implementar el proyecto y ejecutarlo con un buen pronóstico de éxito. Cada ejercicio se expresa operacionalmente a través de varios elementos los cuales permiten su realización. Estos elementos son: (i) una descripción del ejercicio que se entrega a cada estudiante que permite comprender el ejercicio y su finalidad e intención; (ii) una guía didáctica que aporta material de estudio al estudiante y que sirve para estudiar la teoría asociada a cada ejercicio; y, (iii) una plantilla que aporta el formato y contenido que debe cumplir el informe del ejercicio y que el estudiante está obligado a seguir y aplicar.

2.2. Trabajo Colaborativo en la MDP-UPC

El trabajo se desarrolla en grupos de alumnos, simulando la experiencia profesional real de llevar a cabo un proyecto. Los grupos los componen entre cuatro y cinco estudiantes, que por medio de técnicas colaborativas realizan el diseño de un proyecto mediante el desarrollo de los nueve ejercicios mencionados en la base teórica. El trabajo en un ejercicio se inicia luego de asignar tareas y no se detiene hasta la aprobación de la versión final. Cada tarea del ejercicio es una llamada a realizar aportaciones, en la forma de comentarios, aclaraciones, peticiones o respuestas. Este mecanismo de respuesta da forma al debate, foro o discusión de los miembros del grupo (Estay *et al.*, 2003). Todo lo anterior conlleva que la organización administrativa de cada grupo contemple la designación de un coordinador, mientras que la organización del trabajo involucra la designación de un responsable para cada ejercicio a resolver. En ambos casos, la finalidad es dirigir la consecución de una solución con animadores (responsables) en los foros del trabajo. La forma de operar pretende garantizar que todos trabajan en todas las etapas del proyecto, como responsables y trabajando en tareas. Este mecanismo garantiza que cada estudiante coopere con sus aportaciones al éxito del grupo y se sensibilice sobre la importancia de trabajar en grupo para conseguir el fin deseado.

2.3. Entorno Virtual de la MDP-UPC

La metodología combina elementos de la comunicación presencial y la comunicación virtual. La comunicación virtual se realiza a través del entorno computacional virtual de trabajo colaborativo BSCW (*Basic Support for Cooperative Working*) que opera como una intranet que permite al estudiante acceder a la oficina de trabajo del grupo (Gracia, 2002), organizando el contenido digital y las acciones virtualizadas en grupos que acceden por invitación a carpetas, documentos, y foros (García-Carrillo, 2004). Eso sí, BSCW no se puede usar sin un marco metodológico que explote su potencial, de lo contrario será simplemente un programa de almacenamiento o repositorio de documentos o mensajes (Estay *et al.*, 2003).

3. METODOLOGÍA PARA PROYECTOS DE INGENIERÍA QUÍMICA

La metodología propuesta para Ingeniería Química se basa en la resolución de 5 de los 9 ejercicios de la original MDP-UPC (figura 2) cuya relación de retroalimentación se muestra en la figura 3.

3.1. Ejercicios adaptados

Los ejercicios son similares a los 9 originales y son (adaptado de Fernández, 2005) –ver Tabla 2–.

3.2. Fomento de la cooperación como eje de una mejora en el aprendizaje.

La cooperación debe construirse y por ello se han ideado diversos mecanismos para hacerla emerger y/o explotarla para conseguir la solución en el proyecto, los cuales se muestran a continuación. Al inicio de cada ejercicio se encuentran unas notas, de una extensión de una página, referentes a los objetivos que se pretenden conseguir con

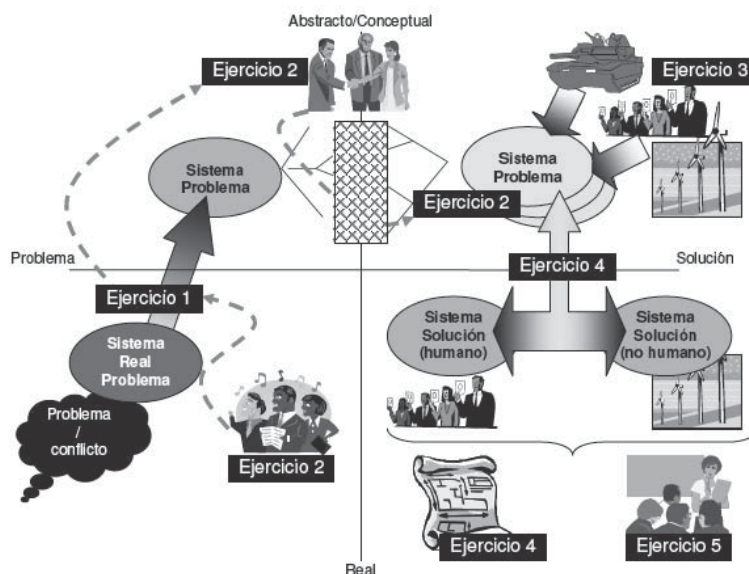


Figura 2. Ejercicios adaptados.

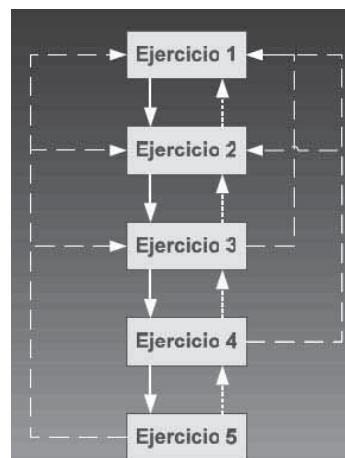


Figura 3. Forma de actuación sobre los ejercicios.

TABLA II

Los 9 ejercicios de la metodología docente de proyectos (MDP-UPC).

Ejerc.	Tema Nuevo	Descripción
1	Del conflicto al problema técnico	Idem al ejercicio 1 original. Se asume que todo problema tiene igual forma de identificarlo y formularlo en base al conflicto.
2	Estudio de alternativas	Funde ejercicios 2 y 3 originales. Se pasa a la identificación de los actores humanos y no humanos en sus diversos roles. El concepto de seguridad es el cambio más importante pues hasta el momento, este concepto sólo se asociaba, en el desarrollo del ejercicio, a la seguridad de los operarios frente a la Unidad Fáctica (Prevención de Riesgos laborales), y en esta nueva versión se induce a considerar situaciones de riesgo, o conjunto de situaciones de riesgo que en conjunto pueden provocar accidentes mayores para, a partir de ello, pensar en el desarrollo del Plan de Emergencia Interior y Exterior. De la experiencia realizada, el elemento de mayor impacto que redundará en una notoria mejoría del aprendizaje del estudiante de ingeniería química es a nivel de la cooperación.
3	Requerimientos y características ambientales y de seguridad del proyecto	Funde ejercicios 4-5-6 originales. Desde la antigua noción de proceso químico, se unifica la identificación del sistema solución como el proceso a abordar junto a los actores en roles concretos que asumirán responsabilidades en la solución, unido esto a los riesgos del puesto (vinculado al nuevo ejercicio 2 en el uso más extendido del concepto de seguridad).
4	Diseño básico del proyecto	Funde ejercicios 7 y 8 originales. Aparece la idea de generar la estructura física del proyecto químico (por ejemplo, la idea planta) lo cual se ve mejor al unir la especificación del sistema con sus referentes materiales.
5	Panel para la presentación de la solución propuesta para el conflicto	Idem al ejercicio 9 original. Se entiende que el proyecto debe presentarse a agentes económicos y financieros.

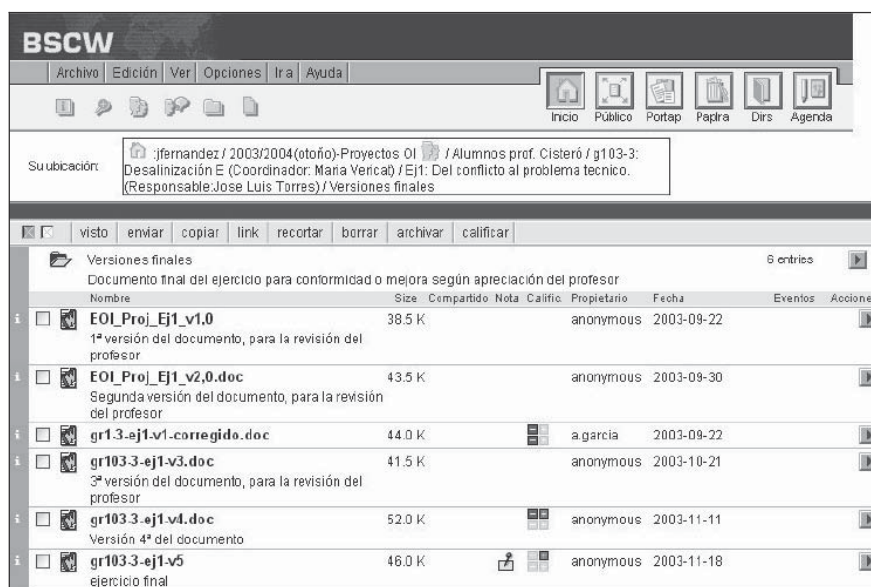


Figura 4. Mejora de la calidad de los ejercicios.

la resolución de dicho ejercicio. Esta información siempre se debe considerar en el proceso de resolución, y permite a los estudiantes establecer discusiones sobre la calidad del documento conseguido y les permite ser más concisos a la hora de realizar consultas a terceras personas referentes a la resolución del ejercicio. Además, les dará la oportunidad de autoevaluarse. Por este motivo se habla de versiones de resolución de un ejercicio, mediante la

generación de versiones de dos tipos de documentos: documentos de trabajo y documentos finales, los cuales coloquialmente se denominan, borrador y versión final, respectivamente. Los borradores se consiguen tras conseguir un acuerdo común respecto a la solución o parte de la solución requerida en el ejercicio. La versión generada da lugar a otra, en caso de necesidad, repitiendo el proceso reiteradamente hasta llegar a un acuerdo de con-

formidad por parte de todos los integrantes del grupo respecto a la calidad conseguida y en el cumplimiento de los objetivos del ejercicio. Una vez conseguida dicha calidad, se aprobará el documento para su publicación como versión final.

En este caso, el responsable genera una copia del documento considerada ahora documento final el cual se remite al profesor para su evaluación. En el caso de la revocación del documento, el profesor lo devuelve comentado con una nota. En este caso, se ha considerado el documento pobre. Cuando esto ocurre, se repite el proceso buscando generar una nueva versión final. Este proceso se repite hasta que el profesor da por aprobado el documento, con lo cual se da por satisfactoria la solución al ejercicio (figura 4 y 5). En este último caso se establece una negociación y un consenso con el profesor, entendido como facilitador, hacia una mejor solución.

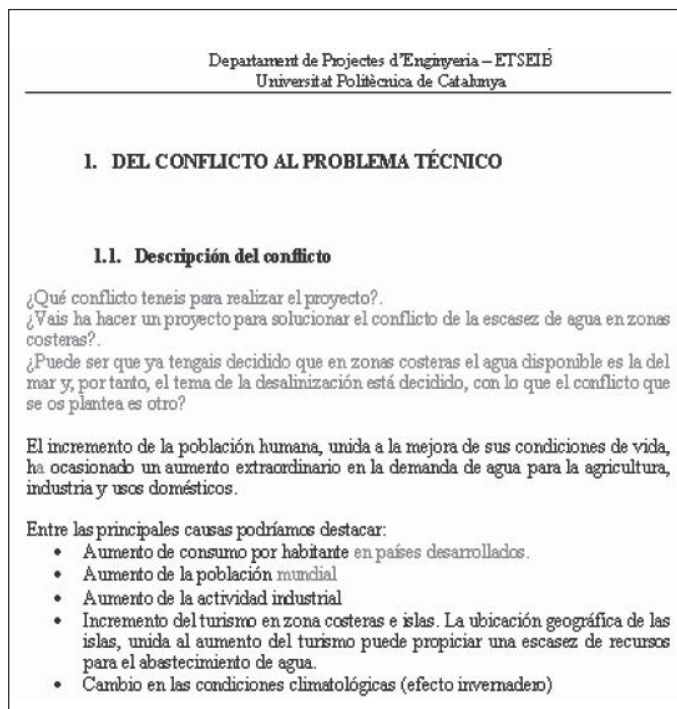


Figura 5. Revisión de un documento por parte del profesor.

3.3. Sinergia creativa

El desarrollo de un ejercicio se inicia con la asignación de tareas, y el trabajo es continuo hasta conseguir un acuerdo común respecto a la versión final. Las diferentes tareas a realizar suponen un enfrentamiento entre los diferentes puntos de vista de los integrantes del grupo que se plasmarán como aportaciones en el foro, comentarios, aclaraciones, peticiones o respuestas. Las aportaciones acostumbran a generarse tras la asignación de tareas, y más particularmente tras conseguir un primer borrador global. Este mecanismo de interacción da forma al debate, foro o discusión de los miembros del grupo. La cadena de aportaciones, sus relaciones causales y sus mejoras dan lugar a la sinergia creativa donde por simple exposición y debate, cada miembro del grupo interioriza conocimientos de forma continua mejorando sus puntos de vista. Este proceso individual de cada miembro del grupo supone a su vez una mejora de la solución grupal buscada, la figura 6 muestra la aportación de este mecanismo en la forma de un foro.

3.4. Trabajo colaborativo

Todo lo anterior conlleva que la organización de cada grupo contemple la designación de un Coordinador, mientras la organización del trabajo involucra la designación de un responsable para cada ejercicio a resolver. En ambos casos, la finalidad es dirigir la consecución de una solución con animadores (responsables) en los foros del trabajo del resto de los integrantes. Todo estudiante ha de ser responsable de al menos un ejercicio, la figura 7 muestra los campos de información sobre coordinadores y responsables. Mientras el coordinador es la representación oficial del grupo ante el profesor, los responsables tienen la función de asignar las tareas del ejercicio a los integrantes del grupo, reunir el trabajo de todos los integrantes en los borradores, y mantener las negociaciones con el profesor hasta conseguir la aprobación de la versión final.

La forma de operar descrita configura el mapa conceptual del proyecto, garantizando que todos trabajan en todas las etapas del proyecto, como responsables y trabajando en tareas. Este mecanismo garantiza que cada estudiante colabore con sus aportaciones al éxito del grupo y se sensibilice sobre

ianzar el grupo de manera presencial.

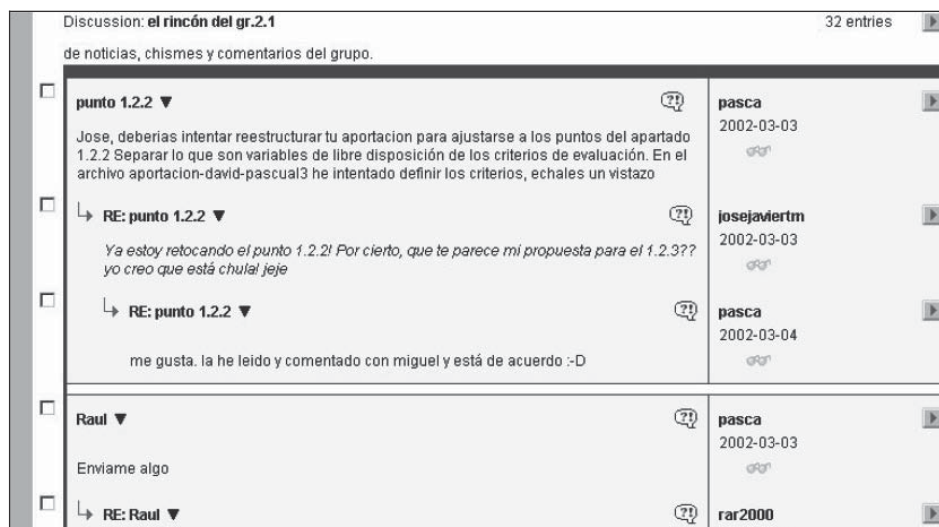


Figura 6. Sinergia creativa a través de un foro.

g01-Q2: Grua-Torre (Coordinador: Jordi Castells) 13 entries									
(P.R: Agata García) (P.C: Santos Gracia) Proyecto Interuniversitari UPC-UAB									
	Nombre	Size	Compartido	Nota	Califio.	Propietario	Fecha	Eventos	Acciones
i	<input type="checkbox"/> Anexos finales de los Ejercicios Anexos comunes a más de un ejercicio.	0				jfernandez	2005-02-14 12:41		
i	<input type="checkbox"/> Ej 1: Del conflicto al problema técnico. (Responsable: Marc) Fecha de término 02/03/05	4				jfernandez	2005-02-25 11:48		
i	<input type="checkbox"/> Ej 2: Personas y cosas involucradas en la resolución del conflicto. (Responsable:Rosa Castañé) Fecha de término 09/03/05	4				jfernandez	2005-03-09 12:22		
i	<input type="checkbox"/> Ej 3: El servicio deseado y las condiciones de prestación(Responsable:Jordi) Fecha de término 30/03/05	4				jfernandez	2005-04-03 23:20		
i	<input type="checkbox"/> Ej 4: Propuesta de un sistema mental y unidad fáctica capaz de proporcionar el servicio.(Responsable:Anna) Fecha de término 06/04/05	4				jfernandez	2005-04-12 13:58		
i	<input type="checkbox"/> Ej 5: Los roles de las personas en el sistema propuesto.(Responsable:*****) Fecha de término 20/04/05	4				jfernandez	2005-02-14 12:41		

Figura 7. Trabajo colaborativo virtual.

la importancia de trabajar en grupo para conseguir el fin deseado. Al final del curso, cada grupo debe cumplir con el ejercicio 5, la confección, presentación y defensa pública del Proyecto, mediante la exposición de un panel. Esta es una actividad de foro, y cada grupo tiene la obligación de defender su solución ante los profesores y compañeros los que constituyen también un tribunal de calificación relativo. Ésta actividad permite afianzar el grupo de manera presencial.

CONCLUSIONES

Formar proyectistas no es una tarea sencilla. Muchos piensan que basta formarlos en materias donde se «realicen proyectos». No obstante, esto es evitar o no entender el problema y reto de la docencia de proyectos. La pretensión de exponer una metodología formativa de proyectos, tal que la enseñanza se estructure a lo largo de ejercicios prácticos que obliguen a desarrollar los aspectos y metodologías de proyecto más relevantes son determinantes en la eficiencia del proyectar. A partir de una idea nueva o de un artefacto existente, se desarrolla una descripción funcional del artefacto, idea o producto que asegurarán la resolución del conflicto que da fundamento al proyecto. La prioridad del desarrollo de ejercicios prácticos que sirven de base y de modelo para un proyecto en el ejercicio profesional permite modificar la exposición de la teoría, de forma que sea una presentación y una ayuda para resolver los ejercicios prácticos. El ritmo y orden de las clases están marcados por estos ejercicios. La utilización de la metodología propuesta, dada la filosofía de trabajo y el modelo conceptual (unir cooperación con colaboración) permite dar una formación en proyectos completa, da valor a la formación que recibe el estudiante. Todo esto aprovechando las nuevas Tecnologías de la Información para aumentar el potencial formativo de estudiantes y profesores.

Se propone una metodología que a utilizar en sus aspectos teóricos y en su referente virtual BSCW. La adaptación de los ejercicios ha permitido detectar una deficiencia en cuanto a los contenidos demandados en temas de seguridad, y esto supondrá una mejora de la metodología clásica utilizada en la especialidad Organización Industrial, sin dejar de mencionar que para formación de Ingenieros Químicos produce no altera su formación original sino que la enriquece especialmente al potenciar el aprendizaje cooperativo. Al introducir este aprendizaje se pueden señalar

varios comentarios sobre el trabajo realizado: (i) La metodología presentada no es definitiva. Tal como plantea la metodología suponen un proceso de mejora continua, pero el camino seguido es el acertado, lo cual se encuentra avalado por el grado de aceptación de la literatura generada a partir de las diversas experiencias con diferentes versiones que buscan mejorar la metodología. Esto se debe a que la formación de un Ingeniero Químico demanda un fuerte dominio de conceptos técnicos muy precisos junto con habilidades personales y organizacionales. Unir todo esto hace revisar cada experiencia y las propias prácticas de aprendizaje cooperativo. (ii) Queda plasmado que utilizando la metodología el trabajo de profesores y estudiantes se ve incrementado por el trabajo que demanda la aplicación de la metodología, en cuanto a la preparación como al seguimiento, pero la contraprestación que se prevé es la consecución que los alumnos adquieran un alto grado de participación y una fuerte sensibilización hacia la adquisición de habilidades para pensar, aprender y trabajar en equipo, aparte de producir y gestionar de manera cooperativa y colaborativa. (iii) Con relación a BSCW, está claro que no tiene sentido utilizarlo sin un marco metodológico. Sin este marco, BSCW no es más que software de almacenamiento o repositorio de documentos o mensajes. La metodología obliga una dinámica que realmente explota el potencial de BSCW y no se ve como un software sino como un instrumento de apoyo al trabajo virtualizado con información digitalizada.

BIBLIOGRAFÍA

- Blasco, J. *Comentarios al proyecto (De omni re scibile)*. Departament de Projectes d'Enginyeria. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España. pp. 326, 1966.
- Blasco, J. *Introducción al proyecto*. Presentación dinámica por ordenador. [CD-ROM]. Departament de Projectes d'Enginyeria. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España, 1998.
- Blasco, J. *Los artefactos y sus proyectos*. Ediciones UPC (1ª ed.). Barcelona, España. pp. 399, 2000.
- Blasco, J. *Los proyectos de sistemas artificiales: el proyectar y lo proyectado*. Ed. UPC. España, 2002.
- Estay, C.; Blasco, J. El universo de proyectos: una epistemología sistémica para proyectos. *Electronic Proceedings V International Congress of Project Engineering, 4-6/10*. España, 2000a.

Estay, C.; Blasco, J. Un planteamiento semiótico-sistémico en proyectos: la trayectoria de diagramas. *Electronic Proceedings V International Congress of Project Engineering*, 4-6/10. España, 2000b.

Estay, C.; Cisteró, J.; García, A. y Gracia, S. *Aportaciones de Jaume Blasco a la docencia de proyectos: bases teóricas, fundamentos metodológicos y extensión / aplicación computacional*. Ponencia presentada en: VI Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos. Barcelona, España, 2002.

Estay, C.; García, A.; Cisteró, J.; Gracia, S. y Fernández, J. Utilización de entorno virtual de trabajo colaborativo BSCW como soporte de docencia cooperativa en proyectos. Ponencia presentada en: III Congreso Internacional Virtual de Educación. España, 2003.

Fernández, J. Metodología de diseño de proyectos de Ingeniería Química. PFC. UPC, 2005.

García-Carrillo, A. *Metodología de enseñanza-aprendizaje colaborativo y cooperativo basada en la resolución de problemas-proyectos con soporte de entornos virtuales de trabajo*. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España. pp. 158, 2004.

García-Carrillo, A.; Gracia, S.; Estay-Niculcar, C.; Cisteró, J.; Fernández-Ros, J.; Álvarez-Larena, A. Metodología de enseñanza-aprendizaje en diseño de proyectos de ingeniería. *Afinidad*, 64 (529), pp. 456-463, 2007.

Gracia, S. *Proyecto docente*. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España, 2002.

A Two-Site Model for Reaction Kinetics in the Immunoradiometric Assay (IRMA) of Skeletal Alkaline Phosphatase (sALP)

García Gómez, J.¹ and Moreno Frígols, J.L.^{1,2*}

¹Radioisotope Service. Valencia Hospital Clínico Universitario.

²Dpt. of Physical Chemistry. Faculty of Pharmacy. Valencia.

Dos sitios de modelos de cinética de reacción en la prueba inmunoradiométrica (IRMA), de Fosfatasa Alcalina Ósea (sALP)

Dos llocs de models de cinètica de reacció en la prova immuno-radiomètrica (IRMA), de Fosfatasa Alcalina Òssia (sALP)

Recibido: 15 de mayo de 2008; revisado: 15 de septiembre de 2008; aceptado: 17 de septiembre de 2008

RESUMEN

Se ha elaborado un modelo matemático para el ajuste de la cinética de la reacción de asociación antígeno-anticuerpo con el fin de distinguir los procesos con uno o varios sitios de unión en las reacciones implicadas en la determinación analítica de la Fosfatasa Alcalina Ósea (sALP) por medio del análisis inmuno-radiométrico (IRMA). El modelo biexponencial dio el mejor ajuste y la más precisa estimación de los parámetros. El análisis de los datos cinéticos explica satisfactoriamente la influencia de las concentraciones de antígeno y anticuerpo admitiendo que el enlace entre ellos tiene lugar a través de dos tipos diferentes de sitios de unión. Esta conclusión no había podido alcanzarse en base al análisis de los datos de equilibrio.

Palabras clave: Cinética. IRMA. sALP. Sitios de unión. Viscosidad. Fuerza iónica.

SUMMARY

A mathematical model was chosen to fit the antigen-antibody association kinetics with a view to distinguishing processes with either one or several binding sites in the reactions involved in the analytical determination of Skeletal Alkaline Phosphatase (sALP) by means of radio-metric immunoassay (IRMA). The biexponential model gave the best fit and the most precise estimation of its parameters. The analysis of the kinetic data conducted satisfactorily explains the influence of the antigen and antibody concentrations, by admitting that the antigen-antibody binding takes place through two different binding site types. This conclusion would have not been reached on the basis of equilibrium data analysis.

Key words: Kinetics. IRMA. sALP. Binding sites. Viscosity. Ionic strength.

RESUM

S'ha elaborat un model matemàtic per a l'ajustament de la cinètica de la reacció d'associació antígen-anticòs per tal de distingir els processos amb un o diversos llocs d'unió en les reaccions implicades en la determinació analítica de la Fosfatasa Alcalina Òssia (sALP) mitjançant l'anàlisi immuno-radiomètric (IRMA). El model biexponencial va donar el millor ajustament i la més precisa estimació dels paràmetres. L'anàlisi de les dades cinètiques explica satisfactòriament la influència de les concentracions d'antigen i anticòs admetent que l'enllaç entre ells té lloc a través de dos tipus diferents de llocs d'unió. Aquesta conclusió no havia pogut aconseguir-se en base a l'anàlisi de les dades d'equilibri.

Mots clau: Cinètica. IRMA. sALP. Llocs d'unió. Viscositat. Força iònica.

* Correspondence address:
Dr. José Luis Moreno Frígols,
Dpto. Química Física, Facultad de Farmacia,
Avda. Vicent Andrés Estellés s/n, 46100 Burjassot
(Valencia) SPAIN,
Tel.: +34 96 3543289, Fax: +34 96 3544892,
e-mail: Jose.L.Moreno@uv.es

SYMBOLS

P = Antibody bound to the bead; Q = Skeletal alkaline phosphatase (sALP); M = ^{125}I -labelled anti-skeletal alkaline phosphatase tracer antibody; PQ = Immunocomplex made of the antibody bound to the tube with the sALP; PQM = Sandwich-type radioactive immunocomplex; [P], [Q], [M], [PQ], [PM] = Mol / L concentrations; P_0 , M_0 , Q_0 = Initial concentrations in arbitrary units; Z = cpm activity measured in each tube after reaction; ($Z = Z_{sp} + Z_0$). A sub-index is added in the tables indicating the experiment number; Z_{sp} = Activity specifically bound to the tube wall, directly proportional to the radioactive immunocomplex concentration; Z_0 = Value of Z obtained at $t = 0$, corresponds to unspecific binding; Z_{∞} = Value of Z obtained at t infinity; Z_e = Value of Z_{sp} at equilibrium ($Z_e = Z_{\infty} - Z_0$); t = Time, in minutes; v_0 = Initial rate k = Rate constant; K = Equilibrium constant, r = Correlation coefficient; SS= addition of residual squares; N = number of points; P = number of parameters.

1. INTRODUCTION

The Tandem-ROstase assay is a solid-phase, two-site immunoradiometric assay. Samples containing sALP are reacted with plastic beads (solid phase) coated with a monoclonal antibody directed towards a site on a site on the sALP molecule and, simultaneously, with a radio-labelled monoclonal antibody directed against a different antigenic site on the same sALP molecule. Following the formation on the solid-phase/sALP/labelled antibody sandwich, the beads are washed to remove any unbound labelled antibody. The radioactivity bound to the solid phase is measured in a gamma counter. The amount of radioactivity measured is directly proportional to the concentration of sALP present in the sample.

The Tandem-ROstase Immunoradiometric assay is a suitable in vitro device for the quantitative measurement of skeletal alkaline phosphatase (sALP), an indicator of osteoblastic activity, in human serum. The device is intended to be used as an aid in the management of post-menopausal osteoporosis and Paget's disease.

Kinetics and equilibrium in antigen-antibody reactions are determining factors in the sensitiveness and accuracy of immunoanalytical techniques⁽¹⁻³⁾. In previous research⁽⁴⁻⁹⁾, different characteristics have been studied in relation with the antigen-antibody reactions used in analytical techniques that employ radioactivity as a measurable magnitude.

Equilibrium data analysis is used to a great extent in determining the capacity of a substance to bind to one or several receptor populations. Nonetheless, as pointed out by Weber⁽¹⁰⁾, detecting two binding sites through such an assay requires the ligand to have very different affinity for the two binding sites.

In their analysis of a hypothetical two-receptor site model, Tomlinson and Hnatowich⁽¹¹⁾ argued that apparent competitive inhibition can be produced in different ways depending on the specificity of the sites and the interactions between them. Ideally, the validation of such a model would include: a) an independent study of the binding of the ligand and the inhibitor in each other's absence, b) saturation and displacement experiments in a ligand and inhibitor concentration range as broad as possible, c) statistical fitting and analysis.

From a kinetic point of view, Giraudi *et al*⁽¹²⁾ characterised the antibody population involved in the binding of testosterone to its anti-serum. To that end, the authors followed up the reaction between tritium-labelled testosterone and a rabbit serum with $\text{pH} = 7.4$, constant ionic strength, a

temperature range from 2 to 37°C, and concentrations of a similar order to those used in the radioimmunoassay. The dissociation process was followed up as from the addition of an excess of unlabelled testosterone. The results point to the existence of two binding site types in the antibody. Drawn from the kinetic data, equilibrium constants were very similar for both binding site types and in line with those obtained through Scatchard representation.

Voss and Mummert⁽¹³⁾ revised relationships between anti-metatype antibody reactivity and the ligand-induced conformational state of monoclonal antibodies on the fluorescein hapten as a small molecule model system. One characteristic result of the interaction of anti-metatype antibodies with liganded antibodies is a significant delay in the dissociation rate (k_2) of the ligand bound within the primary immune complex. Incorporation of principles inherent in the anti-metatype concept and their application to assay development were summarized.

Our research is aimed at applying a previously described kinetic model^(7,8) to the reaction between sALP and its specific antibodies. Such a model should be able to account for the influence of the concentration of the reagents for both the global reaction and its stages.

The ultimate goal is to distinguish between single-site and two-site binding models by analysing kinetic data, as proposed by Motulsky and Mahan⁽¹⁴⁾ and later by Karlsson and Neil⁽¹⁵⁾. These authors noticed that the distinction between single-site binding and two-site binding models was in many cases impossible through equilibrium analysis, while at the same time it was indeed feasible on the basis of kinetic experiments. The latter authors proposed a method which was applied to the study of the binding of triade Noscapine (antitussive) to guinea pig brain homogenate which can have a general application for single and double site binding model receptor populations with ligand excess. This would allow for the discrimination between binding models and the study of binding parameters by using kinetic data only.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Reagents

Anti-Skeletal Alkaline Phosphatase Tracer Antibody: Solution of mouse monoclonal IgG labelled with ^{125}I in a bovine/mouse/horse protein matrix.

Anti-Skeletal Alkaline Phosphatase Coated Beads: Mouse monoclonal IgG coated on plastic beads in a buffer containing 0.1% sodium azide as a preservative.

Skeletal Alkaline Phosphatase standard solutions.

All the reagents used were included in the Tandem[®], -Ostase[®], immunoradiometric assay kit manufactured by Hybritech.

2.2. Instruments

LKB Gammamaster Automatic Gamma Counter. Brookfield DV-II digital viscosimeter. Brookfield Digital Viscometer DV-II. Viscosity measurements were performed at 60 rpm with a UL ADAPTER at room temperature.

Beads washing systems.

2.3. Experimental Procedure

Reaction kinetics were studied by placing the reagents in the plastic tubes and letting them react at different times and at 48 hours, this being considered infinite time. Each bead is washed to remove any unbound labelled antibody. Any radioactivity present in the remaining bound labelled antibody is then measured using a gamma counter.

All experiments were conducted at 5°C, since sALP changes above 9°C. 15 experiments were performed, arranged as follows:

Experiments 1-9

Study of the influence of sALP (Q) and tracer (M) concentrations upon the global reaction. P and 100 µl of Q and 100 µl of M from different concentrations were left to react.

Experiments 10-12

Study of the influence of the concentrations of the previously mentioned factors upon the first process stage, i.e. the binding of Q to the antibody bound to the bead (P). Q-coated beads were incubated at different times; later on and once washed, M was added and left to react for 24 hours.

Experiments 13-15

Study of the influence of the same factors upon the second process stage, namely the binding of M to the PQ immunocomplex. Beads and Q were left to react for 24 hours, and once washed M was added and left to react at different times.

2.4. Data Analysis

The Statistica programme (Copyright StatSoft, Inc., 1993) was used with specific non-linear regression equations. As the statistical criterion^(16, 17) that allows a choice from different equations, SS and Corrected Akaike's Information Criterion (AIC_c) was used, expressed as

$$AIC_c = N \cdot \ln \left(\frac{SS}{N} \right) + 2P + \frac{2P(P+1)}{N-P-1}$$

where N is the number of points, SS the addition of residual squares, and P the number of parameters in the equation. The fitting with the lowest AIC_c must be chosen. In order to distinguish equations from monoexponential and biexponential models, AIC_c and ANOVA (F test) were used.

2.5. Determination Of Initial Rate

Z values obtained depending on time were fitted to the equation in all cases:

$$Z = a + b \cdot t + c \cdot t^2$$

Since Z was initially assumed to be proportional to the immunocomplex concentration, the following could be written:

$$Z = \alpha \cdot [PM] + Z_0 = a + b \cdot t + c \cdot t^2 \quad \alpha = \text{Proportionality constant}$$

$$v = \frac{dZ}{dt} = \alpha \cdot \frac{d[PM]}{dt} = b + 2c \cdot t$$

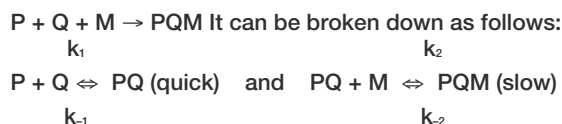
$$v_0 = \left(\frac{dZ}{dt} \right)_{t=0} = \alpha \cdot \left(\frac{d[PM]}{dt} \right)_{t=0} = b$$

Based on the above, coefficient b could be identified to the process initial rate, provided the immunocomplex activity in cpm is accepted as a concentration measurement in arbitrary units. Conversion into mol·l⁻¹ would demand the knowledge of constant α.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Influence of M and Q concentration. Global reaction and stages.

This is the global process:



The second stage is slower, as can be seen in Table II; the initial rates of this stage are quite close to those in the global process at equal concentrations (Table I).

The rate equation for this process is:

$$Z = \frac{a \cdot M_0 \cdot Q_0}{(M_0 + b) \cdot (Q_0 + c)} \cdot \{1 - \exp[-(d \cdot M_0 - e \cdot Q_0 + f) \cdot t]\} + g \quad (\text{Eq. 01})$$

TABLE I

Z and v₀ values as a function of time for various concentrations of M and Q (Global Reaction).

	t(min)							v ₀
	0	15	60	120	180	300	∞	
M ₀ = 100, Q ₀ = 100	165.6	549.9	1237.0	1565.0	1658.3	2872.4	7697.3	9.90
M ₀ = 80, Q ₀ = 100	376.5	906.5	1423.8	2132.6	2790.4	4120.3	11479.6	14.31
M ₀ = 60, Q ₀ = 100	409.6	1290.5	1958.8	3075.2	3450.1	6452.4	13334.0	15.50
M ₀ = 40, Q ₀ = 100	396.9	1690.7	2203.0	3914.0	5085.0	5960.6	14604.2	33.16
M ₀ = 20, Q ₀ = 100	668.0	1693.0	2366.6	4368.3	5561.4	7673.3	12962.9	31.56
M ₀ = 100, Q ₀ = 14,9	479.9	748.7	679.6	1339.7	1679.8	1494.0	3329.0	9.57
M ₀ = 100, Q ₀ = 31,3	706.7	1017.6	1122.3	2055.9	2184.9	2216.9	5032.5	13.09
M ₀ = 100, Q ₀ = 44,8	856.0	1147.0	1373.5	2246.6	2776.6	3200.6	7132.7	13.73
M ₀ = 100, Q ₀ = 60,3	499.1	1104.5	1515.2	2870.1	3379.0	4285.5	8959.0	21.08

The detailed deduction and validation of this equation can be seen in previous papers^(7,8). Which can be written as follows:

$$Z = \frac{a_1 \cdot M_0 \cdot Q_0}{(M_0 + b_1) \cdot (Q_0 + c_1)} \cdot \{1 - \exp[-t \cdot d_1 \cdot (M_0 + e_1 \cdot Q_0 + f_1)]\} + g_1 \quad (\text{Eq. 1})$$

(Mono-exponential equation)

And for two binding sites, we have:

$$Z = \frac{a_1 \cdot M_0 \cdot Q_0}{(M_0 + b_1) \cdot (Q_0 + c_1)} \cdot \{1 - \exp[-t \cdot d_1 \cdot (M_0 + e_1 \cdot Q_0 + f_1)]\} + \frac{g_1 \cdot M_0 \cdot Q_0}{(M_0 + h_1) \cdot (Q_0 + j_1)} \cdot \{1 - \exp[-t \cdot k_1 \cdot (M_0 + m_1 \cdot Q_0 + n_1)]\} + p_1$$

If in this equation we make the approximations $Q_0 \lll j_1$ and $m_1 \cdot Q_0 \lll m_1$, there results:

$$Z = \frac{a_2 \cdot M_0 \cdot Q_0}{(M_0 + b_2) \cdot (Q_0 + c_2)} \cdot \{1 - \exp[-t \cdot d_2 \cdot (M_0 + e_2 \cdot Q_0 + f_2)]\} + \frac{g_2 \cdot M_0 \cdot Q_0}{(M_0 + h_2)} \cdot \{1 - \exp[-t \cdot j_2 \cdot (M_0 + k_2)]\} + m_2 \quad (\text{Eq. 2})$$

(Bi-exponential equation)

The results obtained in the global reaction for different M and Q concentrations were studied in experiments 1-9, whose results and correlation equations are shown in Table I. Globally, the values fit with the equation:

$$Z = \frac{a_1 \cdot M_0 \cdot Q_0}{(M_0 + b_1) \cdot (Q_0 + c_1)} \cdot \{1 - \exp[-t \cdot d_1 \cdot (M_0 + e_1 \cdot Q_0 + f_1)]\} + g_1 \quad (\text{Eq. 1})$$

Its parameters, coefficient of correlation (r), sum of squares of residuals (ss) and AICc are:

$$a_1 = 172618 \quad b_1 = 16.98 \quad c_1 = 1007 \quad d_1 = 0.223 \cdot 10^{-4} \quad e_1 = 0.51 \\ f_1 = -37.70 \quad g_1 = 758 \quad r = 0.994 \quad ss = 8.15 \cdot 10^6 \quad AIC_c = 760.20$$

Or with:

$$Z = \frac{a_2 \cdot M_0 \cdot Q_0}{(M_0 + b_2) \cdot (Q_0 + c_2)} \cdot \{1 - \exp[-t \cdot d_2 \cdot (M_0 + e_2 \cdot Q_0 + f_2)]\} + \frac{g_2 \cdot M_0 \cdot Q_0}{(M_0 + h_2)} \cdot \{1 - \exp[-t \cdot j_2 \cdot (M_0 + k_2)]\} + m_2 \quad (\text{Eq. 2})$$

Its parameters, coefficient of correlation (r), sum of squares of residuals (ss) and AICc are:

$$a_2 = 19226 \quad b_2 = -16.39 \quad c_2 = 165 \quad d_2 = 0.1898 \cdot 10^{-4} \quad e_2 = 0.434 \quad f_2 = -76.7 \quad g_2 = 34.84 \\ h_2 = -19.97 \quad j_2 = 0.0915 \quad m_2 = 650 \quad r = 0.996 \quad ss = 5.53 \cdot 10^5 \quad AIC_c = 747.34$$

The results of the two stages in which the global reaction can be divided were studied in experiments 10-15, whose results are shown in Table II.

Comparison of Mono and Bi-Exponential Models

For the comparison of mono- and bi-exponential models, AICc and ANOVA (F test) were used^(15,16).

Calculations were completed with the online calculator GraphPad Quickcalcs[®].

Model 1 corresponds to the monoexponential model, and model 2 corresponds to the biexponential one.

Note that the F test assumes Model 2 to be a simpler case than Model 1.

Model 2 (biexponential) has a lower AICc than Model 1 (monoexponential) and is more likely to be the correct model for all cases. In the global reaction, Model 2 is 620.2 times more likely to be correct than Model 1.

Since the P value is below the traditional significance level of 5% ($p < 0.005$), we can conclude that the data fit significantly better to Model 2 (Biexponential) than to Model 1 (Monoexponential).

4. CONCLUSION

The analysis of the kinetic data satisfactorily explains the influence of the antigen and antibody concentrations. The bi-exponential model fits better than the mono-exponential one as far as the obtained results are concerned, this justifying the influence of Q and M concentrations. Therefore, the conclusion could be drawn that experimental results are better explained by admitting that two different processes occur –corresponding to the two-site binding reactions– in the interaction between sALP and its antibody immobilised on a spherical surface.

TABLE II

Z and v₀ values as a function of time for various concentrations of M and Q (Stages).

	t(min)							v ₀
	0	15	60	120	180	300	∞	
Stage 1								
M ₀ = 100, Q ₀ = 100	902.0	1631.0	1958.8	2455.8	3494.0	3673.6	3983.8	16.24
M ₀ = 40, Q ₀ = 100	601.9	783.1	1265.3	2004.0	2549.5	2335.2	2710.6	16.99
M ₀ = 100, Q ₀ = 44,8	947.9	943.3	1272.9	1409.4	1759.4	2038.5	2797.5	5.37
Stage 2								
M ₀ = 100, Q ₀ = 100	735.5	1625.3	1592.8	1831.1	2640.5	4133.4	6094.5	5.69
M ₀ = 40, Q ₀ = 100	414.5	790.9	1178.5	1500.0	1459.6	1599.9	4091.2	9.76
M ₀ = 100, Q ₀ = 44,8	603.5	984.0	926.8	1156.4	1948.4	2034.5	2637.5	5.70

Stage 2 is the slowest and so limits the process rate.

BIBLIOGRAPHY

- ⁽¹⁾. Zuber, E.; Mathis, G.; Flandrois, J.-P. Homogeneous Two-Site Immunometric Assay Kinetics as a Theoretical Tool for Data Analysis. *Anal. Biochemistry*, **25**: 79-88, 1997.
- ⁽²⁾. Zuber, E.; Rosso, L.; Darbouret, B.; Socquet, F.; Mathis, G.; Flandrois, J.P. A descriptive model for the kinetics of a homogeneous fluorometric immunoassay. *J. Immunoassay*, **18** (1), 21-47, 1997.
- ⁽³⁾. Rabbany, S.Y.; Piervicenzi, R.T.; Kusterbeck, A.W.; Bredehorst, R.; Ligler, F. Dissociation rate kinetics in a solid-phase flow immunoassay. *Anal. Letters*, **31**(10): 1663-1675, 1998.
- ⁽⁴⁾. C. Olivas Arroyo, C.; Moreno Frigols, J.L. Influence of viscosity and ionic strength on the reaction kinetics of aldosterone and androstendione and their specific antibodies. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **26**(4): 547-562, 2001.
- ⁽⁵⁾. Olivas Arroyo, C.; Duart Duart, M.J.; Moreno Frigols, J.L. Kinetics and equilibrium in insulin radioimmunoassay. *Journal of Immunoassay and Immunochemistry*, **23**(4): 407-428, 2002.
- ⁽⁶⁾. Duart Duart, M.J.; Olivas Arroyo, C.; Moreno Frigols, J.L. Validation of a kinetic model for the reactions in RIA. *Clin. Chem. Lab. Med.*, **40**(11): 1161-1167, 2002.
- ⁽⁷⁾. García Gómez, J.; Porcar Pons, M.; Moreno Frigols, J.L. Some kinetic aspects in the immunoradiometric assay of insulin-like growth factor binding protein-3, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **29**: 307-315, 2002.
- ⁽⁸⁾. García Gómez, J.; Moreno Frigols, J.L. Kinetics and equilibrium in the immunoradiometric assay (IRMA) of Thyroglobuline. *Journal of Immunoassay and Immunochemistry*, **23**(3): 347-367, 2002.
- ⁽⁹⁾. García Gómez, J.; Moreno Frigols, J.L. Comparison between mono- and bi-exponential models for reaction kinetics in the immunoradiometric assay of neuron-specific enolase. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **33**: 891-901, 2003.
- ⁽¹⁰⁾. Weberg, G. The binding of small to proteines. *Molecular Biophysics*; Pullman, B. and Weissblut, M., Eds.; Academic Press: New York, 1965.
- ⁽¹¹⁾. Tomlinson, G.; Hnatowich, M.R. Aparent competitive inhibition of radioligand binding to receptors: experimental and theoretical considerations in the analysis of equilibrium binding data. *J. Recept. Res.*, **8** (6): 257-283, 1988.
- ⁽¹²⁾. Giraudi, G.; Cenderelli, G.; Patrito, G. Kinetics of the reaction between testosterone and anti-testosterone antiserum. *Steroids*, **42**(5): 475-491, 1983.
- ⁽¹³⁾. Voss, E.Jr.; Mummert, M.E. Anti-metatype antibodies in immunoassays. *Microchim. Acta.*, **126**: 193-202, 1997.
- ⁽¹⁴⁾. Motulsky, H.J.; Mahan, L.C. The kinetics of competitive radioligand binding predicted by the law of mass action. *Mol. Pharmacol.*, **25**: 1-9, 1984.
- ⁽¹⁵⁾. Karlsson, M.; Neil, A. Estimation of binding parameters by kinetic data analysis: Differentiation between one and two binding sites. *Eur. J. of Pharm.*, **148**: 115-125, 1988.
- ⁽¹⁶⁾. Motulsky, H.J. and Cristopoulos, A. Fitting models to biological data using lineal and nonlinear regresion. *A practical guide to curve fitting*. GraphPad Software Inc: San Diego CA, 2003. www.graphpad.com
- ⁽¹⁷⁾. Burnham, K.P. and Anderson, D.R. Model selection and multimodel interference. A practical information- theoretic approach by, 2002; second edition, Springer.

Use of Diethanolamine to Obtain Cellulosic Pulp from Solid Fraction of Hydrothermal Treatment of Rice Straw

Rodríguez, A.*; Moral, A.; Sánchez, R.; Jiménez, L.
Chemical Engineering Department. University of Córdoba. Córdoba. Spain.

Uso de dietanolamina para obtener pastas celulósicas de la fracción sólida de un tratamiento hidrotérmico de la paja de arroz

Ús de dietanolamina per obtenir pastes cel·lulòsiques de la fracció sòlida d'un tractament hidrotèrmic de la palla d'arròs

Recibido: 26 de septiembre de 2008; aceptado: 26 de octubre de 2008

RESUMEN

Se investiga el potencial del residuo sólido de un tratamiento hidrotérmico de la paja de arroz como materia prima alternativa para la producción de pastas celulósicas. Se estudia la influencia de las variables de operación en el pasteado con dietanolamina de la fracción sólida de un tratamiento hidrotérmico de la paja de arroz, sobre las propiedades de las pastas celulósicas resultantes y de las hojas de papel hechas a partir de éstas. Utilizando un diseño de experimentos de composición central y ajustando los resultados a un modelo polinómico se obtienen ecuaciones que relacionan las variables dependientes con las independientes con errores menores al 8 % en todos los casos excepto para el índice de estallido (27 %).

Las condiciones óptimas de operación que permiten ahorrar reactivos, energía para el calentamiento y capital inmovilizado resultan ser una concentración de dietanolamina del 70 %, una temperatura de 162,5°C, un tiempo de reacción de 60 minutos y una relación líquido/sólido de 8. Estas condiciones proporcionan hojas de papel con propiedades físicas que se desvían poco de las óptimas (menos del 8 % en el peor de los casos) así como valores de rendimiento y número Kappa que se desvían menos del 14 % respecto de los valores óptimos.

Se compara los resultados obtenidos en el pasteo con dietanolamina de la fracción sólida de un tratamiento hidrotérmico de la paja de arroz con los de pastas de eucalipto y pino obtenidas con reactivo Kraft y con dietanolamina, observándose que las propiedades se sitúan a medio camino entre las de eucalipto y pino.

Palabras clave: Paja de arroz. Dietanolamina. Alto punto de ebullición. Hidrotérmico. Pasta.

SUMMARY

We assessed the potential of the solid residue from a hydrothermal treatment of rice straw as an alternative

raw material for obtaining cellulose pulp. To this end, we examined the influence of operational variables in the diethanolamine pulping of this material on the properties of the cellulose pulp obtained and of paper sheets made from it.

Using a central composite factor design and fitting the results to a polynomial model allowed us to establish equations relating the dependent variables to the independent ones with errors less than 8% in all cases except for burst index (27%).

The optimum conditions with a view to saving reagents, heating energy and immobilized capital were found to be a diethanolamine concentration of 70%, a temperature of 162.5 °C, a cooking time of 60 min and a liquid/solid ratio of 8. These conditions provide paper sheets with physical properties that depart by less than 8% from their optimum values, and a pulp yield and Kappa number differing by less than 14% from their best levels.

We compared the results obtained in the diethanolamine pulping of the solid fraction from the hydrothermal treatment of rice straw with those for kraft and diethanolamine pulp from eucalyptus and pine wood, and found the properties of the former to fall in between those for the latter two.

Key words: Rice straw. Diethanolamine. High boiling point. Hydrothermal. Pulp.

* Corresponding author. Alejandro Rodríguez.
Chemical Engineering Department.
Campus de Rabanales, C-3.
Universidad de Córdoba. Córdoba. Spain.
Tlf: +34 957 21 85 86 Fax: +34 957 21 86 25
E-mail: q42ropaa@uco.es

RESUM

S'investiga el potencial del residu sòlid d'un tractament hidrotèrmic de la palla d'arròs com a matèria primera alternativa per a la producció de pastes cel·lulòsiques. S'estudia la influència de les variables d'operació en el pastament amb dietanolamina de la fracció sòlida d'un tractament hidrotèrmic de la palla d'arròs sobre les propietats de les pastes cel·lulòsiques resultants i dels fulls de paper fets a partir d'aquestes.

Utilitzant un disseny d'experiments de composició central i ajustant els resultats a un model polinòmic, s'obtenen equacions que relacionen les variables dependents amb les independents amb errors inferiors al 8% en tots els casos, excepte per a l'índex d'esclat (27%).

Les condicions òptimes d'operació que permeten estalviar reactius, energia per a l'escalfament i capital immobilitzat resulten ser una concentració de dietanolamina del 70%, una temperatura de 162,5°C, un temps de reacció de 60 minuts i una relació líquid/sòlid de 8. Aquestes condicions proporcionen fulls de paper amb propietats físiques que es desvien poc de les òptimes (menys del 8% en el pitjor dels casos), així com valors de rendiment i número Kappa que es desvien menys del 14% respecte dels valors òptims.

Es compara els resultats obtinguts amb el pastament amb dietanolamina de la fracció sòlida d'un tractament hidrotèrmic de la palla d'arròs amb els de pastes d'eucaliptus i pi obtingudes amb reactiu Kraft i amb dietanolamina, observant-se que les propietats se situen a mig camí entre les d'eucaliptus i les de pi.

Mots clau: Palla d'arròs. Dietanolamina. Alt punt d'ebullició. Hidrotèrmic. Pasta.

INTRODUCTION

The advent of new information and communication technologies, and the growing use of computers in developed countries, were in its day anticipated to lead to a decreased use of paper worldwide. However, the Spanish production of writing and printing paper grew from 1.090 million tons in the year 2000 to 1.593 million tons in 2006 (FAO).

Wood species have provided 95% of all raw materials for making cellulose pulp for a little over a century. However, the production of cellulose pulp from non-wood fibre has risen dramatically in recent years: from 12 000 tons in 2003 to 850 000 tons in 2006 (FAO, 2008; EUROSTAT, 2008). In parallel, the production of pulp from wood fibre rose much less markedly: from 1.894 million tons in 2003 to 2.104 million tons in 2006 (FAO, 2008; EUROSTAT, 2008). The greater relative increase in the use of non-wood fibre has been a result of the need for alternative, non-wood raw materials raised by economic and environmental problems. In addition, non-wood raw materials are the sole effective source of cellulose fibre in some world regions. This has boosted research into the pulp making potential of non-wood raw materials such as rice straw, pauwlonia, tagasaste or abaca, among others (Navae-Ardeh *et al.*, 2004; Roliadi *et al.*, 2003; Peralta, 1996; López *et al.*, 2004; Jiménez *et al.*, 2002a, 2005).

Using non-wood fibre for pulp and paper production purposes can have major advantages such as the following:

- Valorizing some agricultural and agrifood residues, thereby increasing the profitability of agrarian holdings.

- Reducing wood and cellulose pulp imports in countries with deficient wood resources capable of producing large amounts of alternative raw materials such as agricultural residues and non-wood plants.

- Boosting consumers' interest in paper obtained with clean technologies or from recycled fibre or alternative raw materials.

Rice wood is an abundant non-wood raw material. A total area of 101 700 ha was cropped with rice in Spain in 2007; also, the Spanish production of rice that year was 713 000 ton (EUROSTAT, 2008). Therefore, the country produces a large amount of rice straw disposal of which poses serious problems to farmers. Although the straw is partly used as an agricultural amendment, most has to be disposed of. Traditionally, straw has been burnt on site, this practice generates heavy smoke frequently resulting in breathing, cardiorespiratory and allergic problems in nearby populations, and also in the release of large amounts of carbon dioxide to the environment.

However, rice straw can be processed differently in order to facilitate its valorization. One way is by using it as animal feed; however, advocates and opposers of this use disagree on the actual protein value and digestibility of the material (Srinivasan *et al.*, 1983; Misra, 1993). One other way is by using straw ash or husk ash, which is similar in composition to extract silicon (Souza *et al.*, 2000, 2002). This element can also be obtained from the liquors of alkaline (Kalapathy *et al.*, 2000) and acid treatments (Lam *et al.*, 2001). In any case, using rice straw to produce cellulose pulp (Johan *et al.*, 2005; Bhardwaj *et al.*, 2005) and the resulting liquors to obtain silicon appears to be the most attractive choice.

Also, the growing concern with the preservation of the environment in developed societies must be reconciled with the increasing demand for paper and board pulp worldwide. This has led to research being refocused on the use of alternative raw materials and the development of new pulping processes based on less polluting, more easily recovered reagents such as organic solvents. In addition, so-called organosolv processes only require modest investments in low-output industrial facilities, feature also low production costs, provide high-quality products and make highly efficient use of the raw materials; this results in high pulp yields and provides a number of by-products that ensure integral exploitation of the raw materials. Some recent studies have explored the pulping potential of various raw materials including beech, pine, olive prunings, jute and cotton (Claus *et al.*, 2004; Jahan 2001; Jahan and Farouqui, 2000, 2003; Jahan *et al.*, 2001; Jiménez *et al.*, 2002b, 2004; Sarwar *et al.*, 2002).

In this work it was studied, by means of the use of a factorial design of experiments, the influence of the operating variables of the pulping using diethanolamine (temperature, time and concentration of diethanolamine), on the yield, viscosity, Kappa index and drainage index of pulps, and the breaking length, stretch index, burst index, tensile index and brightness of the paper sheets made from pulps.

METHODS

Raw material

In this work a rice straw solid residual fraction of a hydrothermal treatment is used, under the following conditions: temperature of 190°C, time of 0 minutes (after reaching the 190°C) and liquid-solid relationship of 8. This solid fraction has a pulp yield of 96.78%, a content of holocellulose, α -cellulose and lignin of 64.4%, 39.5% and 24.7%, respectively.

Pulp production

Pulps were obtained by using a 15-L batch cylindrical reactor that was heated by means of electrical resistances and was linked through an axle to a control unit including a motor actuating the reactor and the required instruments for measurement and control of the pressure and temperature.

Rice straw was cooked in the reactor. Next, the cooked material was unloaded into a washer in order to remove residual cooking liquor and then fiberized in a disintegrator at 1200 rpm for 30 min, after which the pulp was beaten in a Sprout-Bauer refiner and the fiberized material passed through a screen of 0.16 mm mesh size in order to remove uncooked particles.

Experimental design

Pulping processes have been modelled in a variety of ways with a view to establishing equations for estimating pulp quality in terms of process variables and optimizing the operating conditions accordingly. Most such models consist of kinetic expressions for estimating the extent of delignification of the raw material, but fail to consider the effect of process variables on the properties of the resulting pulp and paper.

In this work a factorial design is used that allows the development of empiric models with several independent variables, to examine the yield, Kappa index, viscosity and drainage index of the pulps as well as the breaking length, stretch, burst index, tear index and brightness of the paper sheets of the pulps obtained with diethanolamine.

The experimental design used consisted of a series of points (tests) around a central composition point (central test) and several additional points (additional tests) that were used to estimate the quadratic terms of a polynomial model. The design met the general requirement that it allowed all parameters in the mathematical model to be estimated with a relatively small number of tests (Montgomery, 2001).

The total number of tests required for the three independent variables studied [*viz.*, temperature (*T*), time (*t*) and diethanolamine concentration (*D*)] was found to be 15.

The values of the independent variables were normalized to -1, 0 or +1 by using equation [1] in order to facilitate

direct comparison of coefficients and expose the individual effects of the independent variables on each dependent variable:

$$X_n = 2 \frac{X - \bar{X}}{X_{max} - X_{min}} \quad [\text{Eq. 1}]$$

where X_n is the normalized value of *T*, *t* or *D*.

Experimental data were fitted to the following second-order polynomial

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_{ni} + \sum_{i=1}^n c_i X_{ni}^2 + \sum_{i=1, j=1}^n d_{ij} X_{ni} X_{nj} \quad i < j \quad [\text{Eq. 2}]$$

where *Y* denotes a characteristic or property of the pulp (yield, Kappa number, viscosity or drainage index) or paper sheets (breaking length, stretch, burst index, tear index or brightness), and coefficients a_0 , b_i , c_i and d_{ij} are unknown characteristic constants estimated from the experimental data.

RESULTS AND DISCUSSION

We used three different levels of each of the three independent variables considered (*viz.* *T*, *t* and *D*) to examine their influence on the characteristics of the resulting pulp (yield, Kappa number, viscosity and drainage index) and paper sheets (breaking length, stretch, burst index, tear index and brightness). Table 1 gives the values of the operational variables and their normalized levels. Table 2 show the average results for each dependent variable for the pulp and paper sheets as a obtained in each test of the experimental design.

TABLE I

Operating conditions used in the diethanolamine pulping of solid fraction from hydrothermal treatment applied to rice straw.

Experiment	T, °C	t, min	Diethanolamine, %	XT	Xt	XD
1	170	60	70	0	0	0
2	180	90	80	1	1	1
3	160	90	80	-1	1	1
4	180	90	60	1	1	-1
5	160	90	60	-1	1	-1
6	180	30	80	1	-1	1
7	160	30	80	-1	-1	1
8	180	30	60	1	-1	-1
9	160	30	60	-1	-1	-1
10	170	90	70	0	1	0
11	170	30	70	0	-1	0
12	170	60	80	0	0	1
13	170	60	60	0	0	-1
14	180	60	70	1	0	0
15	160	60	70	-1	0	0

X_T, X_t, X_D = Normalized values of temperature, time and diethanolamine concentration, respectively

TABLE II

Experimental results of the characterization of pulp and paper sheets properties of the pulps obtained with diethanolamine.

Experiment	Yield, %	Kappa index	Viscosity, mL/g	Drainage index, °SR	Breaking length, m	Stretch index, %	Burst index, kN/g	Tear index, mNm ² /g	Brightness, %
1	64.3	59.1	735	19.0	2187	2.66	1.11	0.40	40.2
2	54.7	53.8	677	19.0	1080	1.67	0.23	0.41	42.2
3	59.1	54.2	702	18.0	1085	1.70	0.24	0.39	40.5
4	69.9	62.7	770	24.5	1125	1.78	0.25	0.38	39.5
5	76.2	65.8	795	22.0	1203	1.84	0.27	0.42	38.0
6	55.8	53.9	680	18.5	1208	1.85	0.36	0.41	41.4
7	59.4	54.5	704	18.0	1208	1.85	0.31	0.41	40.4
8	70.0	63.1	772	23.0	1212	1.90	0.43	0.40	39.5
9	76.4	67.0	797	22.0	1420	2.06	0.62	0.39	37.0
10	64.1	58.8	733	20.0	1595	2.12	0.72	0.41	40.4
11	64.5	59.2	739	19.0	1708	2.29	0.74	0.41	39.9
12	57.1	54.0	690	18.0	1764	2.31	0.85	0.38	40.9
13	73.1	64.3	783	22.5	1897	2.44	0.87	0.39	39.2
14	62.7	58.7	723	20.0	1982	2.50	0.94	0.41	40.4
15	66.0	59.5	750	19.0	2303	2.72	1.01	0.42	39.8

A multiple regression analysis of the experimental data of Table 2 for each independent variable of the pulping process as obtained in the different tests of the experimental design was used to establish equations relating the dependent variables to the independent ones with a confidence interval of 95% (Draper and Smith, 1998). The analysis was performed with the software BMDP[®] (Dixon, 1988), initially using all terms in equation [2] and then suppressing those with Snedecor's *F* and Student's *t* values smaller than 4 and 2, respectively. The statistics for each equation are shown in brackets.

$$YI = 64.3 + 0.8X_D^2 + 0.6X_T X_D - 2.4X_T - 8.0X_D \quad [\text{Eq. 3}]$$

(multiple-R=0.99; R²=0.99; fitted-R²=0.99; p<0.009; t>3.21)

$$KA = 59.2 - 0.2X_t + 0.7X_T X_D - 0.9X_T - 5.3X_D \quad [\text{Eq. 4}]$$

(multiple-R=0.99; R²=0.99; fitted-R²=0.99; p<0.063; t>2.09)

$$VI = 737 - 2X_t - 13X_T - 46X_D \quad [\text{Eq. 5}]$$

(multiple-R=0.99; R²=0.99; fitted-R²=0.99; p<0.001; t>4.60)

$$SR = 19.4 + 0.3X_T X_t - 0.3X_T X_D + 0.3X_t + 0.6X_T + 1.2X_D^2 - 2.3X_D \quad [\text{Eq. 6}]$$

(multiple-R=0.99; R²=0.99; fitted-R²=0.98; p<0.055; t>2.24)

$$BL = 2188 - 52X_D - 61X_T - 67X_t - 402X_D^2 - 582X_t^2 \quad [\text{Eq. 7}]$$

(multiple-R=0.99; R²=0.98; fitted-R²=0.97; p<0.064; t>2.11)

$$ST = 2.67 + 0.07X_T^2 - 0.05X_T + 0.06X_D - 0.08X_t - 0.3X_D^2 - 0.5X_t^2 \quad [\text{Eq. 8}]$$

(multiple-R=0.99; R²=0.99; fitted-R²=0.98; p<0.043; t>2.40)

$$BI = 1.11 - 0.05X_D - 0.14X_T^2 - 0.08X_t - 0.25X_D^2 - 0.39X_t^2 \quad [\text{Eq. 9}]$$

(multiple-R=0.98; R²=0.96; fitted-R²=0.94; p<0.087; t>1.92)

$$TI = 0.40 + 0.01X_T X_D + 0.01X_T^2 - 0.01X_D^2 \quad [\text{Eq. 10}]$$

(multiple-R=0.71; R²=0.50; fitted-R²=0.37; p<0.089; t>1.87)

$$BR = 40.0 + 0.7X_T + 1.2X_D \quad [\text{Eq. 11}]$$

(multiple-R=0.95; R²=0.90; fitted-R²=0.88; p<0.000; t>5.25)

In these expressions, YI, KA, VI, SR, BL, ST, BI, TI and BR denote yield, Kappa number, viscosity, drainage index, breaking length, stretch, burst index, tear index and brightness, respectively; and X_T, X_t and X_D the normalized values of T, t and D, respectively.

The previous equations reproduced the experimental results of the dependent variables with errors less than 2, 2, 1, 3, 8, 3, 27, 5 and 3% for yield, Kappa number, viscosity, drainage index, breaking length, stretch, burst index, tear index and brightness, respectively. It can be observed that the equation found for the burst index [eq. 9] does not seem to be adapted to predict the experimental results.

The experimental results fitted the polynomial model used quite well, as reflected in the statistics multiple-R, R², fitted-R², *p*, Student's *t* and Snedecor's *F*. As it can be observed, the burst index equation doesn't seem to be adapted to predict the experimental results because the errors made in the estimates are high as well as to the values of multiple-R, R², fitted-R².

The multiple programming method of More and Toraldo (1989) was used to identify the specific values of the independent variables providing the optimum levels of the dependent variables for the pulp and paper sheets (Table 3). Equation (3) allows one to predict the variation of pulp yield with each independent variable on constancy of all others. Thus, the highest yield change (22.47%) would be obtained by varying the diethanolamine concentration at constant temperature and soda concentration (normalized value -1 for both). On the other hand, changing the temperature can be expected to alter pulp yield by 7.88% at most. Figure 1 shows these estimations in graphical form.

Table 3 shows the results obtained by using the above-described procedure with the different dependent variables. As can be seen, obtaining the optimum Kappa number and brightness entails using high temperature, time and diethanolamine concentration values (1 for the three); however, pulp brightness is not influenced by the treatment time. On the other hand, obtaining the optimum vis-

TABLE III

Values of the independent variables providing the optimum levels of the dependent variables for the pulp and paper sheets.

Dependent variable	Optimum value of the dependent variable (maximum or minimum*)	Values of the independent variables to obtain optimum values for the dependent variables.			Maxim variations in the dependent variables (in brackets % error vs optimum values).		
		X _r	X _t	X _o	Temperature	Time	Diethanolamine concentration
Yield, %	76.1 55.4*	-1 1	- -	-1 1	70.1 (7.88%)	-	59.0 (22.47%)
Kappa index	53.6	1	1	1	53.9 (0.56%)	54.1 (0.93%)	62.6 (17.79%)
Viscosity, mL/g	798	-1	-1	-1	772 (3.26%)	795 (0.38%)	705 (11.65%)
Drainage index, °SR	24.4	1	1	-1	22 (9.84%)	23.2 (4.91%)	19.2 (21.31%)
Breaking length, m	2250	-1	-0.1	-0.1	2128 (5.42%)	1601 (28.84%)	1796 (20.18%)
Stretch index, %	2.70	-0.35	-0.1	-0.1	2.57 (4.81%)	2.14 (20.74%)	2.33 (13.70%)
Burst index, kN/g	1.12	0	-0.1	-0.1	0.98 (12.5%)	0.65 (41.96%)	0.81 (27.68%)
Tear index, mNm ² /g	0.42	±1	-	±0.2	0.40 (4.76%)	-	0.39 (7.14%)
Brightness, %	41.8	1	-	1	40.4 (3.34%)	-	41.8 (5.74%)

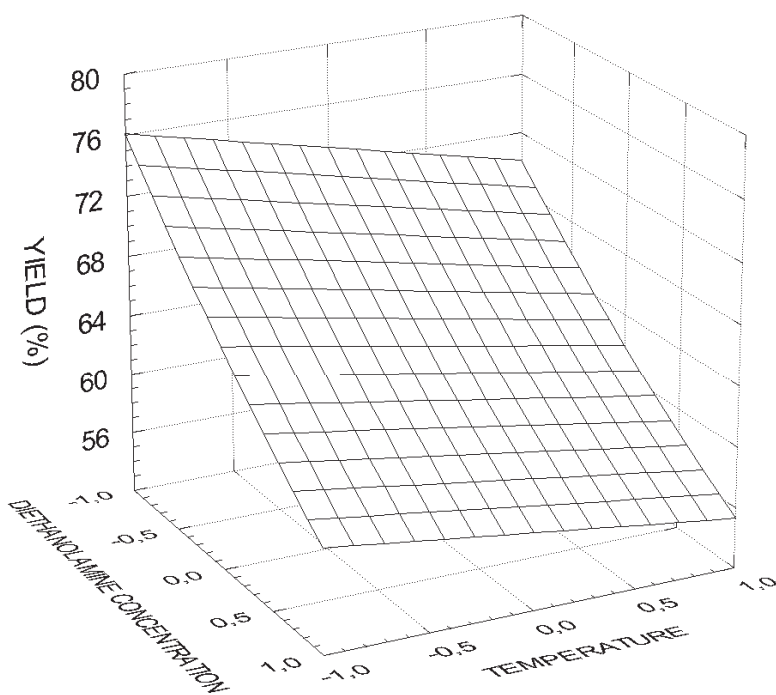


Figure 1. Variation of the pulp yield with diethanolamine concentration and temperature.

osity entails using low values (+1) for the three variables. Finally, ensuring optimal breaking length, stretch and burst index entails using a medium time and diethanolamine con-

centration in addition to a different temperature level for each property.

Equations (3) to (11) can be used to simulate the outcome of using non-optimal values for the operational values (Table 4) in order to obtain pulp and paper sheets with near-optimal values while saving energy, reagents and immobilized capital for industrial facilities by effect of using a lower temperature, time and diethanolamine concentration than those required for optimal results. We found the following combinations to be effective alternatives:

- (a) A medium time (60 min) and diethanolamine concentration (70%) with a low temperature (160 °C).
- (b) A low temperature (160 °C) and time (30 min) with a medium diethanolamine concentration (70%).
- (c) A low temperature (160 °C), medium-low time (45 min) and medium diethanolamine concentration (70%).
- (d) A medium-low temperature (162.5 °C), and a medium time (60 min) and diethanolamine concentration (70%).
- (e) A medium-low temperature (162.5 °C) and time (45 min) with a medium diethanolamine concentration (70%).
- (f) A medium-high temperature (177.5 °C), medium-low time (45 min) and medium diethanolamine concentration (70%).

As can be seen from Table 4, the conditions in (d) appear to be the most suitable as they involve a medium-low temperature (162.5 °C), and a medium time (60 min) and diethanolamine concentration (70%). In fact,

they should provide paper sheets departing by 8% at most from their optimum values while saving reagents, heating energy and immobilized capital for industrial facilities. In addition, the resulting pulp yield and Kappa number should differ by less than 14% from their optimum values.

Table 5 shows the results obtained in the characterization of diethanolamine pulp and paper sheets from *Eucalyptus globulus*, *Pinus pinaster* and a solid residue from the hydrothermal treatment of rice straw at 190 °C for 0 min after the target temperature was reached and a liquid/solid ratio of 8. The three raw materials were processed under the same conditions, namely: a 70% diethanolamine concentration at 162.5 °C for 60 min. The table also gives the results of the characterization of two pulp samples and paper sheets from *E. globulus* and *P. pinaster* obtained by kraft pulping under temperature, time, active alkali and sulphidity conditions similar to those used at an industrial level. The results allow us to draw the following conclusions.

- The pulp yield and beating grade of the pulp obtained by diethanolamine pulping of the solid fraction from a hydrothermal treatment of the rice straw exceeds those for the other pulp types.
- The Kappa number of the rice pulp is greater than those for kraft pulp from eucalyptus and pine, but smaller than those for diethanolamine pulp from these two materials.
- The viscosity of the rice pulp is lower than that of kraft pulp from eucalyptus, but higher than those of the other types of pulp.
- The breaking length of paper sheets obtained from the rice pulp is lower than that for kraft paper from pine, similar to those for kraft and diethanolamine paper from eucalyptus, and higher than that for diethanolamine paper from pine.
- The stretch and burst index of the rice paper are higher than those for all other types of paper except that from kraft pine pulp.

TABLE IV

Values of the dependent variables related to pulps and the obtained paper sheets in the pulping with diethanolamine of the solid fraction of the hydrothermal treatment of the rice straw, when operating under the conditions that are specified.

Dependent variable	Optimum value of the dependent variable	Value of the dependent variable					
		A	B	C	D	E	F
Yield, %	76.1	66.7	66.7	66.7	66.1	66.1	62.5
Kappa index	53.6	60.1	60.4	60.2	59.9	60.0	58.7
Viscosity, mL/g	798	724	751	750	746	747	728
Drainage index, °SR	24.4	18.8	18.8	18.8	19.0	18.9	19.6
Breaking length, m	2250	2249	1734	2137	2233	2121	2030
Stretch index, %	2.70	2.66	2.27	2.58	2.68	2.60	2.53
Burst index, kN/g	1.12	0.98	0.66	0.92	1.04	0.98	0.98
Tear index, mNm ² /g	0.42	0.42	0.42	0.42	0.41	0.41	0.41
Brightness, %	41.8	39.2	39.2	39.2	39.4	39.4	40.5

TABLE V

Comparison of the properties of the pulps obtained with diethanolamine and of the corresponding paper sheets, of rice straw and of the solid fraction of a hydrothermal treatment.

Dependent variable	Pulp with diethanolamine* of solid fraction of rice straw hydrothermal treatment	<i>Eucalyptus globulus</i> Kraft**	<i>Pinus pinaster</i> Kraft**	<i>Eucalyptus globulus</i> diethanolamine*	<i>Pinus pinaster</i> diethanolamine*
Yield, %	66.1	51.5	40.9	55.3	38.4
Drainage index, °SR	19.0	12.3	12.8	11.5	13
Kappa index	59.9	15.5	28.0	87.6	176.6
Viscosity, mL/g	746	832	575	259	135
Breaking length, m	2233	2399	3878	2504	1771
Stretch index, %	2.68	0.70	2.87	0.71	0.89
Burst index, kN/g	1.04	0.22	3.23	0.19	0.55
Tear index, mNm ² /g	0.41	0.24	1.32	0.24	0.55
Brightness, %	39.4	59.4	54.9	46.2	42.3

* = 70% diethanolamine, 162.5°C, 60 minutes and 8 liquid-solid ratio. ** = 16% active alkali 25% sulphidity, 170°C, 40 minutes and 4 liquid-solid ratio. *** = 20% active alkali 30% sulphidity, 170°C, 40 minutes and 4 liquid-solid ratio.

- The tear index of the rice paper is higher than those for kraft and diethanolamine paper from eucalyptus, but lower than those for kraft and diethanolamine paper from pine.
- The brightness of the rice pulp is lower than those of all other types of pulp.

CONCLUSIONS

Based on the results of the chemical properties of pulps and paper sheets made from it, diethanolamine pulping of solid fraction residual of a hydrothermal treatment of rice straw provides an effective choice with a view to valorizing the agricultural residues produced by rice crops. In fact, pulp and paper sheets from solid fraction residual of a hydrothermal treatment of rice straw possess acceptable properties relative to *Eucalyptus globulus* and *Pine pinaster* pulps obtained with Kraft reagent and diethanolamine. Rice straw therefore constitute an effective alternative pulping raw material in as much as they provide pulp and paper sheets with acceptable properties and allow an agricultural residue from a major economic activity (*viz.* rice production) to be exploited.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge funding of Projects CTQ 2006-10329/PPQ and CTQ 2007-65074-C02-01/PPQ by Spain's Ministry of Education and Science. Alejandro Rodríguez is also grateful to the Ministry for award of a Ramón and Cajal contract.

BIBLIOGRAPHY

Bhardwaj, N.K.; Goyal, S.K.; Gupta, A.; Upadhyaya, J.S.; Ray, A.K. Soda and soda-anthraquinone pulping of rice straw. *Appita J.*, **58** (3), 180-185, 2005.

Claus, I.; Kordsachia, O.; Schroeder, N.; Karstens, T. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. *Holzforschung*, **58** (6), 573-580, 2004.

Dixon, J.P. BMDP Statal Software Manual. University of California. Berkeley, 1988.

Draper, N.; Smith, H. Applied regression analysis. 3rd ed. Ed Wiley, 1998.

EUROSTAT. <http://epp.eurostat.ec>

FAO. Faostat-forestry. <http://fao.org>

Jahan, M.S.; Farouqui, F.I. Pulping of whole jute plant (*Corchorus capsularis*) by soda-amine process. *Holzforschung*, **54** (6), 625-630, 2000.

Jahan, M.S. Soda-amine pulping of cotton stalk. Pulping Conference Proceedings. United States, 1175-1183, 2001.

Jahan, M.S.; Farouqui, F.I.; Hasan, A.J.M. Kinetics of jute pulping by soda-amine process. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, **36**, 1/4, 25-31, 2001.

Jahan, M.S.; Farouqui, F.I. Kinetics of jute pulping by soda-amine processes. *Cell. Chem. Technol.*, **36**, 3/4, 357-366, 2003.

Jiménez, L.; Rodríguez, A.; Eugenio, M.E.; Alfaro, A.; González-Duque, J.A. Plant fibers as alternatives for paper-making: characterization of tagasaste. *Ingeniería Química*, **34** (389), 107-114, 2002a.

Jiménez, L.; Villar, J.C.; Rodríguez, A.; Jiménez, R.M.; Calero, A. Influence of pulping parameters of olive prunings with ethanolamine and soda on pulp characteristics. *Afinidad*, **59** (500), 399-408, 2002b.

Jiménez, L.; Rodríguez, A.; Calero, A.; Eugenio, M.E. Use of ethanolamine-soda-water mixtures for pulping olive wood trimmings. *Chem. Eng. Res. Design*, **82** (A8) 1037-1042, 2004.

Jiménez, L.; Rodríguez, A.; Ferrer, J.L.; Pérez, A.; Angulo, V. La Paulownia: una planta de rápido crecimiento como materia prima para la fabricación de papel. *Afinidad*, **62** (516), 100-105, 2005. In Spanish with English abstract.

Johan, M.S.; Lee, Z.Z.; Jin, Y. Organic and pulping of rice straw II. Bleaching and beating. *Cell. Chem. Technol.*, **39** (1-2), 85-94, 2005.

Kalpathy, U.; Proctor, A.; Shultz, J. Production and properties of flexible sodium silicate films from rice hull ash silica. *Bioresource Technol.*, **72**, 99-106, 2000.

Lam, H.Q.; Le Bigot, Y.; Delmas, M.; Avignon, G. Formic acid pulping of rice straw. *Ind. Crop. Prod.*, **14**, 65-71, 2001.

López, F.; Alfaro, A.; García, M.M.; Díaz, M.J.; Calero, A.; Ariza, J. Pulp and paper from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp. *Palmensis*). *Chem. Eng. Res. Design.*, **82** (A8), 1029-1036, 2004.

Misra, D.K. Cereal straw. In: Pulp and paper manufacture. Hamilton, F.; Leopold, B. (ed) 3, Secondary fibers and non-wood pulping, pp. 82-93, 1993.

Montgomery, D.C. Design and analysis of experiments. 5th Edition. Ed Wiley, 2001.

More, A.; Toraldo, A. Algorithms for Bound Constrained Quadratic Programming Problem. *Numer. Math.*, **55**, 377-400, 1989.

Navaee-Ardeh, S.; Mohammadi-Rovshandeh, J.; Pourjoozi, M. Influence of rice straw cooking conditions in the soda-ethanol-water pulping on the mechanical properties of produced paper sheets. *Bioresource Technol.*, **92**, 65-69, 2004.

Peralta, A. Pulp produced from decorticated abaca fiber. Congress Workshop on High Grade Pulp, Alkaline Paper Making and Waste Paper Recycling, Laguna, Philippines, *Tappi J.*, **79** (3), 263-266, 1996.

Roliadi, H.; Siagian, R.M.; Mas'Ud, A.; Gintings, A. The possible utilization of old newsprint, sludge waste, and abaca fibers as raw material for pulp/paper manufacture with satisfactory qualities / results: an attempt to reduce heavy dependency on the conventional wood. Appita Annual Conference and Exhibition. 57th 75-81, 2003.

Sarwar, M.J.; Farouqui, F.I.; Abdullah, I.S. Pulping of jute with amines. *Cell. Chem. Technol.*, **35**, 1/2, 177-187, 2002.

Souza, M.F.; Batista, P.S.; Regiani, I.; Liborio, J.B.L.; de Souza, D.P.F. Rice hull-derived silica: applications in Portland cement and mullize whiskers. *J. Mater. Research.*, vol. 3-2, 25-30, 2000.

Souza, M.F.; Magalhaes, W.L.E.; Peregil, M.C. Silica derived from burned rice hulls. *J. Mater. Research.*, vol. 5-4, 467-474, 2002.

Srinivasan, M.C.; Ramarao, R.; Deshmuckh, S.S.; Sahasrabudhe, N.A. Microbial biomass production from rice straw by fermentation with *Pinicillium janthinelum*. *Enzyme Microb. Tech.*, **5**, 269-272, 1983.

La electrocoagulación, una alternativa al proceso convencional de coagulación de aguas residuales

Pablo Cañizares, Fabiola Martínez, Cristina Sáez, Manuel Andrés Rodrigo*
Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. Edificio Enrique Costa Novella.
Universidad de Castilla La Mancha. Campus Universitario s/n. 13071 Ciudad Real. Spain.

The electrocoagulation, an alternative to the conventional coagulation process of wastewater

La electrocoagulació, una alternativa al procés convencional de coagulació d'aigües residuals

Recibido: 30 de septiembre de 2008; aceptado: 30 de octubre de 2008

RESUMEN

El tratamiento de residuos consistentes en dispersiones acuosas coloidales, o en emulsiones de aceite en agua, se suele realizar mediante la adición de reactivos al residuo, normalmente disoluciones que contienen sales de hierro y aluminio. Una alternativa a la dosificación de estas disoluciones es la generación por vía electroquímica de los iones necesarios para desestabilizar los coloides de la dispersión, o las microgotas de la emulsión, mediante la utilización de planchas de hierro o aluminio como ánodos de celdas electroquímicas. Esta alternativa se conoce como electrocoagulación, e implica cambios importantes con respecto al proceso convencional, en especial la generación de microburbujas procedentes de los procesos de oxidación y reducción del agua. Estas microburbujas tienen un doble efecto sobre el agua en tratamiento. Por una parte provocan una turbulencia suave que favorece los procesos de agregación de los contaminantes. Por otra, favorecen los procesos de separación de los contaminantes por flotación, al adherirse a los mismos y disminuir su densidad aparente. En este trabajo se revisan los aspectos más importantes de esta novedosa tecnología electroquímica.

Palabras clave: Electrocoagulación. Dispersión coloidal. Emulsión aceite/agua.

SUMMARY

The treatment of wastes consisting of colloidal dispersions (or in O/W emulsions) is oftenly carried out dosing reagents to the wastes, typically iron or aluminium salts solutions. An alternative to the dosing of these solutions is the electrochemical production of the ionic reagents required to desestabilize the colloids, or the microdrops of the emulsion, by dissolving iron or aluminium sheets as a consequence of their use as anodes in electrochemical cells. This type of technology is known as electrocoagulation and it shows important differences if com-

pared with the conventional technology, especially the production of microbubbles coming from the water oxidation and reduction. These microbubbles have a double effect on the treatment. On one hand, they cause a soft mixing that favour the aggregation of pollutants. On the other hand, they improve the separation of pollutant by flotation, because the microbubbles link the pollutant particles and decrease their apparent density. In this work, a review of the more significant points of this novel technology is carried out.

Key words: Electrocoagulation. Colloids dispersion. O/W emulsion.

RESUM

El tractament de residus consistents en dispersiones aquoses col·loïdals o bé en emulsions d'oli en aigua, s'acostuma a realitzar mitjançant l'addició de reactius al residu, normalment dissolucions que contenen sals de ferro i alumini. Una alternativa a la dosificació d'aquestes dissolucions és la generació per via electroquímica dels ions necessaris per desestabilitzar els col·loïdes de la dispersió, o les microgotetes de l'emulsió, mitjançant la utilització de planxes de ferro o alumini com a ànodes de cel·les electroquímiques. Aquesta alternativa es coneix com electrocoagulació i implica canvis importants respecte al procés convencional, en especial la generació de microbombolles procedents dels processos d'oxidació i reducció de l'aigua. Aquestes microbombolles tenen un doble efecte sobre l'aigua en tractament. D'una banda, provoquen una turbulència suau que afavoreix els processos d'agregació dels contaminants. D'altra banda, afavoreixen els processos de separació dels contaminants pe flotació, en adherir-se a aquests i disminuir la seva densitat aparent. En aquest treball, es revisen els aspectes més importants d'aquesta nova tecnologia electroquímica.

Mots clau: Electrocoagulació. Dispersió col·loïdal. Emulsió oli/aigua.

1. LA COAGULACIÓN COMO TECNOLOGÍA DE TRATAMIENTO DE AGUAS DE ABASTECIMIENTO Y RESIDUALES

El tratamiento de las aguas residuales, previo a su vertido en medios acuáticos naturales, consiste en la aplicación de una secuencia de operaciones unitarias, que tiene por objetivo eliminar los contaminantes del modo más económico y efectivo posible. Son comunes en el tratamiento de las aguas procesos unitarios físicos, tales como la sedimentación y la filtración; químicos, como la precipitación y la oxidación; y biológicos, tales como la bio-oxidación y la fermentación anaerobia.

Una de las formas en que se pueden encontrar las especies contaminantes en las aguas residuales es en forma de coloides, partículas caracterizadas por poseer un tamaño comprendido entre los 1 y 1000 nm^(1,2), y una composición muy variada, que puede ser de naturaleza tanto orgánica (alimentos, productos de degradación natural de vegetales, etc.) como inorgánica (minerales pulverulentos contenidos en las aguas, etc.). Los coloides están presentes en efluentes urbanos y en numerosos efluentes industriales, tales como los procedentes de las industrias alimentarias y petroquímicas. También son materiales a eliminar en el tratamiento de potabilización de las aguas de abastecimiento procedentes de reservorios superficiales.

Dado su pequeño tamaño, estos contaminantes no pueden ser eliminados directamente por técnicas de separación sólido-líquido (decantación, flotación), y requieren de una etapa previa en la que, mediante la adición de reactivos, se formen sólidos de mayor tamaño (proceso de coagulación-floculación). En este contexto, es conveniente tener en cuenta que en algunos tipos de industrias (fundición y mecanizado de metales, refinarias, etc.) se generan efluentes acuosos consistentes en emulsiones de aceite en agua (emulsiones O/W). La separación de las dos fases de las que consta la emulsión se realiza también mediante decantación o flotación, previa ruptura de la emulsión por adición de reactivos, pudiendo considerarse este proceso como un caso especial de los anteriores. En ambos casos (desestabilización de coloides o ruptura de emulsiones), los reactivos más utilizados suelen ser sales de Fe(III) y de Al(III) tales como los cloruros o los sulfatos, dada la elevada carga de estos cationes, que favorece los procesos de desestabilización mediante la disminución de las fuerzas electrostáticas de repulsión entre partículas.

Además de su utilidad con estas corrientes, otro caso en el que la adición de sales de hierro o aluminio puede conseguir la descontaminación de un agua es aquel en el que ésta está contaminada con materia orgánica soluble susceptible de generar sólidos, bien por formación de nuevas especies de solubilidad reducida, o bien por adsorción de los propios contaminantes en los precipitados de hidróxidos metálicos que se forman durante el tratamiento. Aunque los tres procesos de descontaminación descritos son muy diferentes en cuanto a su fundamento, el modo de aplicación práctica de la tecnología es muy similar, por cuanto simplemente consiste en la adición de sales de aluminio o de hierro en unas condiciones de mezcla adecuadas. Por este motivo, y aunque pueden ser denominados de forma diferente, genéricamente todas estas tecnologías se conocen como procesos de coagulación.

Una alternativa a la adición de sales de Fe(III) y de Al(III) al agua a tratar, es la generación de estos compuestos in situ, mediante la disolución de láminas metálicas de hierro o aluminio. Para ello, se utilizan las planchas de estos metales como ánodos de una celda electroquímica, y se controla la velocidad de aparición de estos componentes modificando la intensidad de corriente que se hace circular por la celda. Este proceso se conoce como coagulación asistida electroquímicamente o electrocoagulación y,

en principio, permite un mejor control en la dosificación de reactivos y un ahorro significativo en los costes de operación. Otra ventaja adicional que presenta esta tecnología es que la generación de gases en las superficies electrónicas puede ser utilizada para favorecer la mezcla del sistema (electrofloculación) y la separación de los contaminantes por flotación (electroflotación).

Este trabajo está centrado en la descripción de estos procesos electroquímicos de desestabilización de contaminantes. Sin embargo, para detallar el estado actual de conocimientos acerca de la electrocoagulación, se considera necesario realizar previamente una descripción del proceso de coagulación química, por ser la base sobre la que se fundamenta la electrocoagulación.

2. LA DESESTABILIZACIÓN DE CONTAMINANTES COLOIDALES Y DE EMULSIONES

En una suspensión coloidal no se puede conseguir, de forma efectiva, la separación de las partículas directamente por técnicas de separación sólido-líquido (decantación, flotación), como consecuencia del pequeño tamaño de las mismas, que se traduce en una muy pequeña velocidad de sedimentación y/o flotación. Tampoco se produce la agregación de las partículas, debido a la existencia de cargas eléctricas en la superficie de las partículas coloidales. Estas cargas son normalmente negativas, y están asociadas a la existencia de grupos carboxilo o hidroxilo en la superficie de las partículas orgánicas, y al intercambio de aluminio y silicio por cationes monovalentes (tales como el K⁺, el Na⁺ o los H⁺) en el caso de los minerales.

Esta carga superficial origina la atracción de iones de signo contrario presentes en el seno de la disolución, que se concentran alrededor de las partículas, dando lugar a la formación de una capa difusa de iones, que provoca que las fuerzas de repulsión entre las partículas predominen sobre las fuerzas de atracción másica que existen entre las mismas. Por este motivo, una suspensión coloidal es un sistema estable (Figura 1), es decir, sin tendencia a cambios que posibiliten la agregación de las partículas.

En principio, la coagulación puede ser definida como la desestabilización de las partículas para conseguir que las fuerzas de atracción tipo Van der Waals que existen entre dos partículas predominen sobre las de repulsión electrostática, de manera que las partículas se unan y den lugar a la formación de sólidos de mayor tamaño. Como consecuencia del mayor tamaño, la velocidad de sedimenta-

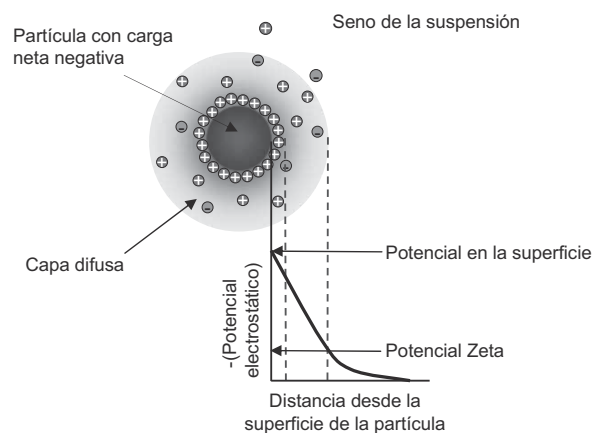


Figura 1. Esquema de las fuerzas de interacción que actúan sobre una partícula coloidal.

ción de las partículas se incrementa, posibilitando el uso de la decantación como tecnología de tratamiento. La coagulación es un proceso químico complejo que implica la combinación de numerosos procesos sencillos. Comienza con la adición a una dispersión coloidal de un reactivo químico (normalmente una sal de catión polivalente) que activa simultáneamente varios mecanismos de desestabilización coloidal, siendo los más importantes (Figura 2) la compresión de la doble capa eléctrica (como consecuencia del aumento en la fuerza iónica del medio que provoca este nuevo reactivo) y la neutralización de la carga superficial de las partículas coloidales (que está asociada a la adsorción de iones sobre la superficie de las partículas coloidales).

Además de estos procesos, la adición de sales de aluminio o hierro puede dar lugar también a la formación de precipitados a partir de sus hidróxidos, que atrapan en su interior a las partículas coloidales. La inmersión de los coloides dentro de un precipitado es un mecanismo muy efectivo de eliminación de la materia coloidal conocido como coagulación o floculación de barrido. Asimismo, la adsorción de grupos activos de un mismo agente coagulante sobre diferentes partículas coloidales permite la formación de enlaces tipo puente entre partículas. Este mecanismo puede ser conseguido por polímeros formados de forma natural tras la hidrólisis de sales de aluminio o hierro, pero su eficacia aumenta notablemente si se añaden polímeros orgánicos especiales (iónicos o no) con una cadena de gran tamaño.

Como consecuencia del proceso de coagulación por aumento de la fuerza iónica o por neutralización, las fuerzas de repulsión electrostáticas se hacen menores que las correspondientes fuerzas de atracción de Van der Waals, y cuando las partículas coloidales chocan se unen para formar partículas de mayor tamaño. Al proceso físico mediante el que se favorece que estas partículas choquen se le denomina floculación. Normalmente, en el tratamiento de un agua el proceso de floculación se consigue agitando suavemente el agua residual para favorecer el movimiento interno de las partículas coloidales. En este sentido, la coagulación o floculación de barrido, y la resultante de la formación de enlaces interpartículas, son mecanismos que no están claramente englobados en el concepto de coagulación y/o floculación, sino en ambos simultáneamente, y como tal aparecen mezclados en la bibliografía (a veces, incluso, de forma incorrecta).

El mayor tamaño de los sólidos generados tras el proceso conjunto de coagulación-floculación hace que estos sean susceptibles de ser separados mediante técnicas convencionales de separación sólido-líquido. De esta forma, el mayor peso hace que su velocidad de sedimentación sea la adecuada para ser eliminados en decantadores convencionales, y su tamaño los hace adecuados para que las microburbujas de aire generadas en un proceso de flotación por aire disuelto (FAD) se adhieran a su superficie y se posibilite su eliminación. Por tanto, los procesos de coagulación-floculación permiten tratar, combinadamente con la sedimentación o la flotación, efluentes con materia coloidal (Figura 3). Ejemplos de aguas residuales contaminadas con materia coloidal, y que pueden ser sometidas a

este tratamiento, son las aguas residuales urbanas y los efluentes residuales procedentes de industrias del sector textil y agroalimentario⁽³⁻¹²⁾.

El proceso de coagulación es muy similar al de ruptura de emulsiones de aceite en agua (emulsiones O/W). Una emulsión O/W es un sistema líquido disperso conformado a nivel microscópico por dos fases inmiscibles, por lo que la apariencia macroscópica (a simple vista) es la de un líquido homogéneo. El líquido que se presenta en mayor proporción dentro de este sistema se denomina fase externa y el que se presenta en menor proporción fase interna. El sistema emulsionado es estable por la existencia de una diferencia de potencial entre las fases, dado que la superficie de las microgotas de la fase interna se carga eléctricamente. Esta carga impide, por repulsión electrostática, que las microgotas se unan.

La ruptura de la emulsión consiste en separar las dos fases de las que consta el líquido, mediante la coalescencia irreversible de las gotas. Para romper la emulsión es necesario desestabilizar las cargas de las microgotas de la fase interna, y esto se puede conseguir mediante la adición de reactivos. Posteriormente a la adición de reactivos, hay que posibilitar el reagrupamiento de las fases. Este proceso (coalescencia), similar a la floculación explicada en el tratamiento de efluentes coloidales, se favorece por una agitación suave que posibilite el choque entre las microgotas ya desestabilizadas. La separación de las dos fases de las que consta la emulsión se puede realizar posterior-

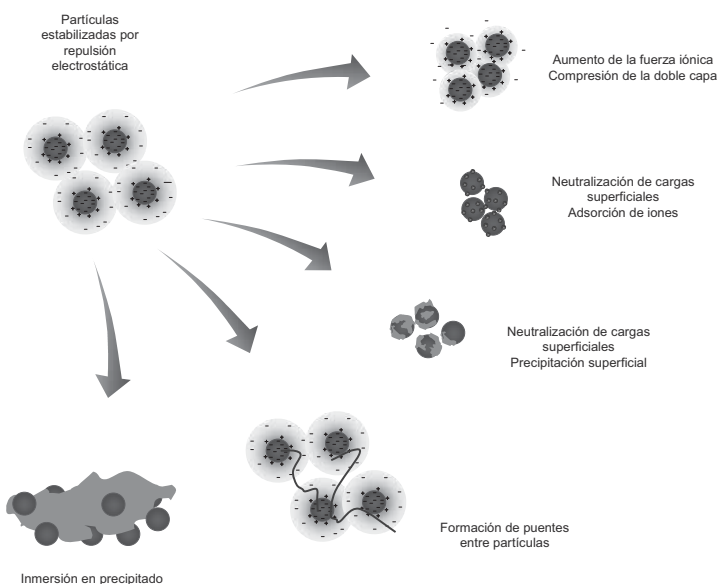


Figura 2. Mecanismos de coagulación de partículas coloidales.

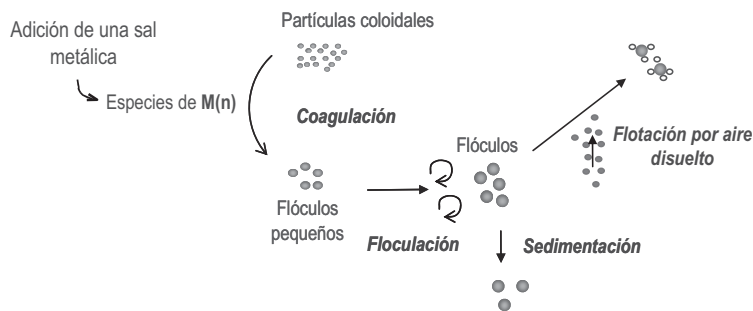


Figura 3. Procesos involucrados en la coagulación - floculación - separación de partículas coloidales.

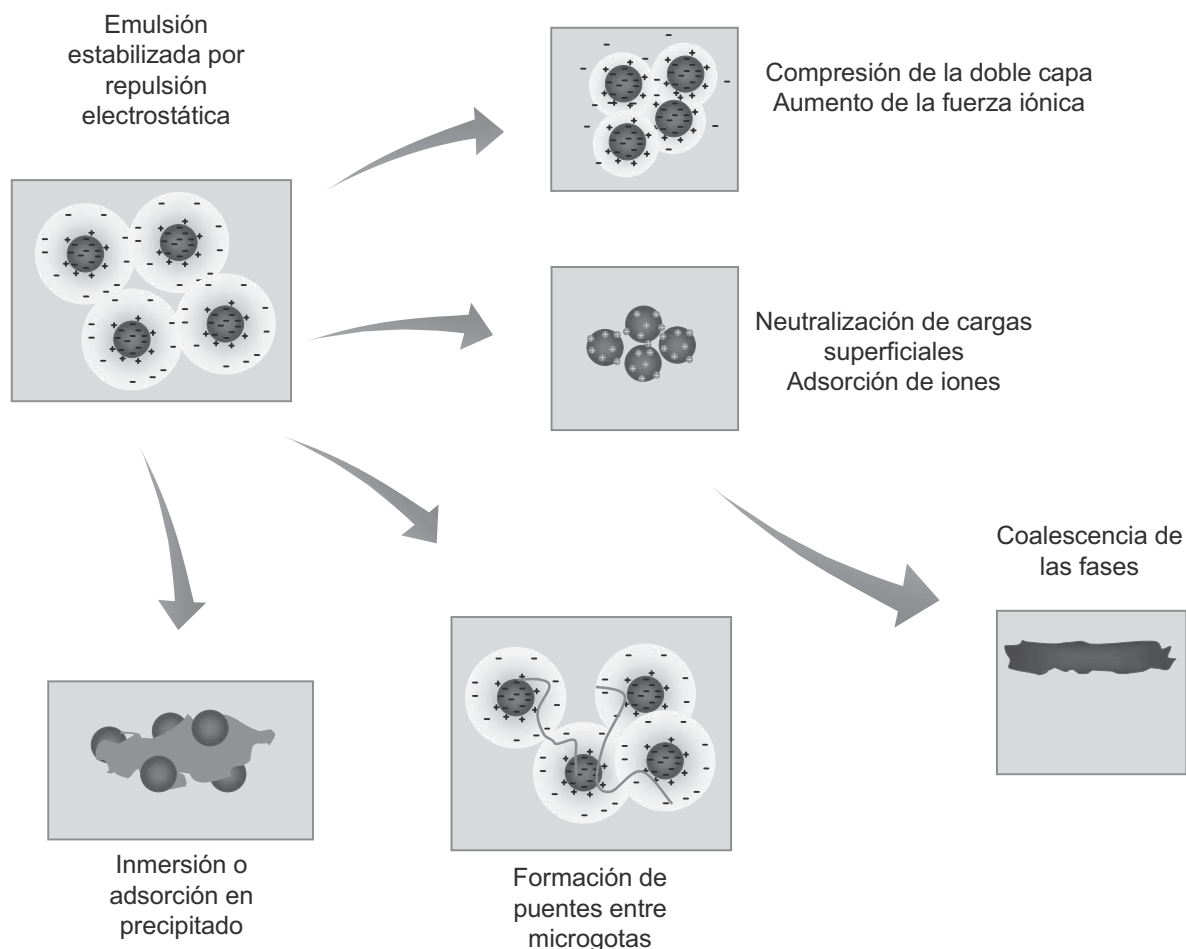


Figura 4. Mecanismos de desestabilización de emulsiones.

mente por decantación o flotación (Figura 4). Ejemplos de aguas residuales consistentes en emulsiones O/W, y que han sido tratadas con éxito mediante esta tecnología, son los efluentes de la industria de mecanizado de metales y los procedentes del lavado de cisternas utilizadas para el transporte de hidrocarburos⁽¹³⁻¹⁹⁾.

El proceso de coagulación de las partículas coloidales y el de desestabilización de emulsiones están también muy relacionados con el de eliminación de contaminantes orgánicos solubles por formación de especies de solubilidad reducida, o por inmersión de estas especies en precipitados de hidróxidos metálicos, ya que este último proceso tan sólo se diferencia en las etapas iniciales, o de formación de las partículas insolubles (Figura 5). Este proceso ha sido ampliamente aplicado al tratamiento de colorantes industriales⁽²⁰⁻²⁶⁾, pero también existen aplicaciones a moléculas mucho más simples, tales como el fenol^(27, 28).

En todos los casos, disoluciones acuosas de sales de Fe(III) y de Al(III), tales como los cloruros o los sulfatos, suelen ser los reactivos más utilizados, dada la elevada carga de estos cationes, que favorecen los procesos de desestabilización coloidal (y de desestabilización de las microgotas de las emulsiones) mediante la disminución de las fuerzas electrostáticas de repulsión entre partículas. A nivel industrial las operaciones

de coagulación-floculación se llevan a cabo en depósitos agitados en los que se adicionan reactivos mediante bombas dosificadoras siendo un esquema de funcionamiento típico el mostrado en la Figura 6.

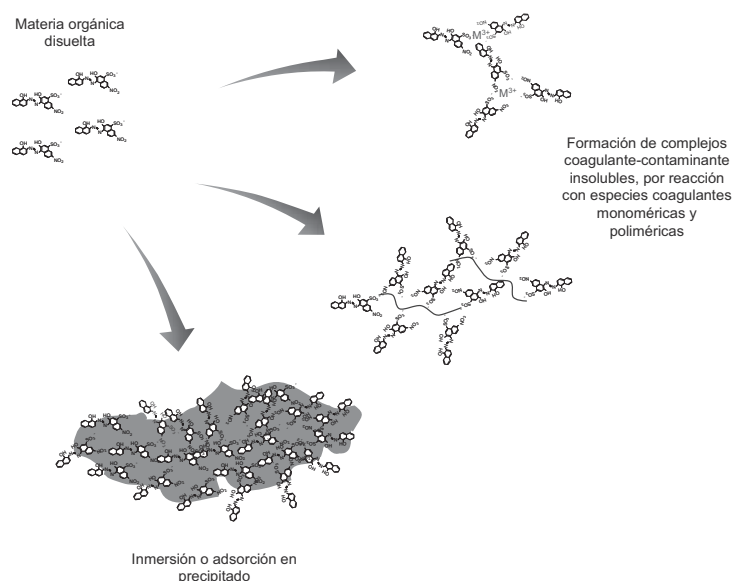


Figura 5. Formación de compuestos insolubles a partir de materia orgánica soluble.

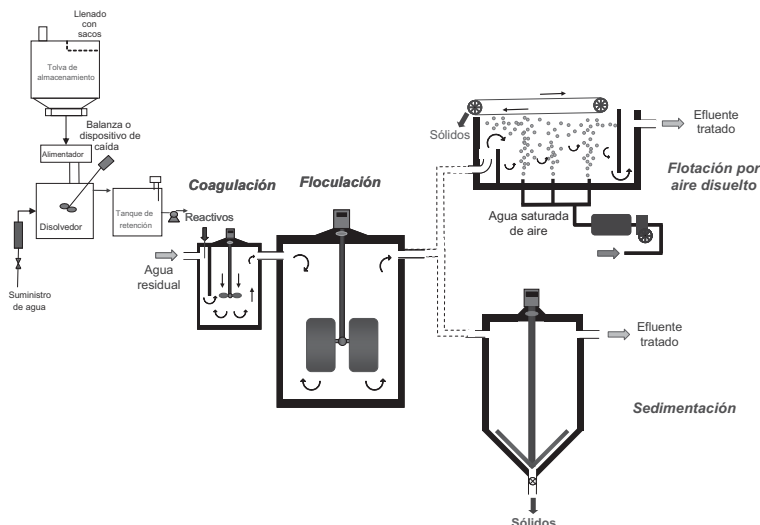


Figura 6. Instalación de coagulación-floculación (sedimentación/flotación por aire disuelto) empleada a escala industrial.

3. LA ELECTROCOAGULACIÓN COMO ALTERNATIVA AL PROCESO DE COAGULACIÓN QUÍMICA

El proceso electroquímico de desestabilización de una disolución coloidal o de una emulsión es muy similar a un tratamiento químico típico de coagulación (o de ruptura de emulsión). Ambos procesos tienen por objetivo la desestabilización de los coloides, o de las microgotas de aceite contenidas en un agua, y se diferencian en el modo de adición del reactivo: en coagulación convencional el reactivo se añade como sal y en electrocoagulación se genera a partir de un metal.

Por tanto, se puede definir a la electrocoagulación (o coagulación asistida electroquímicamente) como un proceso electroquímico en el que a partir de compuestos procedentes de la disolución de un ánodo, se agrupa la materia coloidal existente en un agua residual (o se rompe una emulsión), posibilitando su separación del agua mediante técnicas convencionales de separación sólido-líquido (decantación, flotación). Normalmente, el material anódico empleado consiste en placas de aluminio o de hierro. Al aplicar una diferencia de potencial a la celda, se consigue la generación de iones en disolución. Como consecuencia, y al igual que en procesos convencionales de coagulación, se obtienen⁽²⁹⁾:

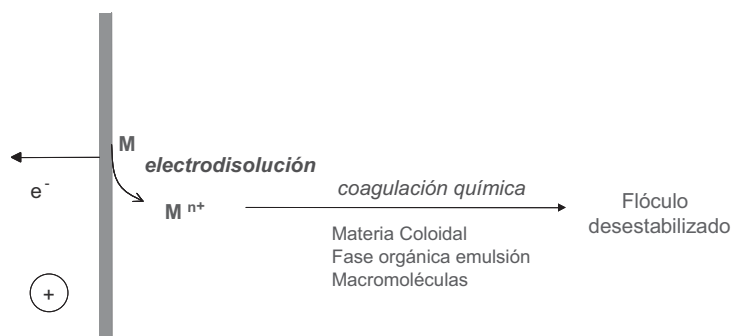


Figura 7. Electrodisolución de un metal en un proceso de electrocoagulación.

- hidróxidos insolubles sobre los que quedan retenidos los contaminantes y/o
- hidroxocomplejos catiónicos o aniónicos, que desestabilizan las fuerzas de repulsión electrostáticas existentes en la materia coloidal (o en las microgotas de una emulsión), bien por neutralización de cargas o bien por formación de enlaces intrapartícula.

Un reactor electroquímico para llevar a cabo un proceso de electrocoagulación, se compone básicamente de un depósito, en el que se sumergen los dos electrodos (el ánodo o electrodo de trabajo, y el cátodo o electrodo inerte), y de una fuente de alimentación a la que se conectan los electrodos. Al establecerse una diferencia de potencial entre los electrodos de la celda, comienzan los procesos de reducción en el cátodo (generalmente, conversión de los protones del agua en hidrógeno (ecuación 2)), y los de oxidación en el ánodo, generándose el ión Al^{3+} si el ánodo es de aluminio, o el Fe^{2+} si el ánodo es de hierro (ecuación 1). El ión ferroso

se oxida rápidamente a férrico en disolución, por lo que aparentemente el ión formado es el férrico. Estos iones de aluminio o hierro se hidratan rápidamente. A continuación, ocurren una serie de etapas interrelacionadas en las que se forman tanto hidróxidos insolubles del metal, sobre los que quedan retenidos los contaminantes, como hidroxocomplejos cargados, positiva o negativamente, que permiten la coagulación por neutralización de cargas (Figura 7), siguiendo los mecanismos descritos en las figuras 2, 4 y 5 para procesos de desestabilización provocados por sales coagulantes.



Sin embargo, y a diferencia de los procesos convencionales, en la celda electroquímica ocurren otros procesos con una gran importancia en el proceso de coagulación, además de la propia generación de coagulantes. Así, en las proximidades del ánodo, la generación de oxígeno por oxidación del agua da lugar a la formación de iones H^{+} , que dada su carga son atraídos hacia el cátodo. En el cátodo, la reducción del agua para formar hidrógeno da lugar a la formación de iones hidroxilo (OH^{-}) que, al contrario que los anteriores, son atraídos hacia el ánodo. Como consecuencia, se genera un perfil de pH entre cada ánodo y cátodo, que favorece que aparezcan diferentes especies químicas en el reactor a partir de las electrogeneradas en el ánodo, y que por tanto ocurran diferentes procesos simultáneamente en el interior de una celda electroquímica⁽³⁰⁾. De acuerdo con la bibliografía^(31, 32), este perfil de pH es responsable de las menores cantidades de Al (o Fe) necesarias para conseguir un mismo rendimiento en el proceso, cuando se genera este componente electroquímicamente.

Asimismo, también justifica que no sea necesaria la adición de coadyuvantes de la floculación, reactivos que se emplean en los tratamientos físico-químicos convencionales para incrementar el rendimiento del proceso de floculación, y para conseguir flóculos de mayor calidad. Como consecuencia, se puede justificar que la electrocoagulación produzca menor cantidad de fangos, y que éste sea más fácil de deshidratar⁽³¹⁾. Asimismo, la no adición de otros agentes quí-

micos evita los problemas derivados de la neutralización de excesos de reactivos, y la posibilidad de contaminación secundaria causada por la adición de sustancias químicas a altas concentraciones.

En los procesos electroquímicos, la dosificación de coagulante se puede controlar fácilmente modificando la intensidad de corriente (modo galvanostático) o el potencial (modo potencioestático) que se aplica a la celda. Por tanto, entre las ventajas del proceso de electrocoagulación destacan la simplicidad del equipamiento requerido, y la facilidad en la automatización del proceso, ya que esta tecnología prácticamente no requiere el manejo de reactivos químicos^(33, 34). Otra ventaja que tiene el proceso de coagulación asistida electroquímicamente frente al proceso químico de coagulación es el incremento de pH que se genera en las cercanías del cátodo, y que puede favorecer la precipitación de iones metálicos contenidos en el agua residual, que a su vez pueden quedar adsorbidos sobre los flóculos.

Por otra parte, en el interior de una celda electroquímica la carga de los coloides facilita su movimiento por el campo eléctrico generado por los electrodos, y la evolución electrolítica de gases (oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo) genera una mezcla suave. Como consecuencia, se favorece el choque entre coloides y por tanto la floculación en el interior de la celda electroquímica sin necesidad de agitación mecánica. Al no haber elementos móviles se reducen notablemente los gastos de mantenimiento del proceso. A este proceso se le denomina electrofloculación, y puede conseguir realizar en un reducido espacio los mismos procesos que ocurren en volúmenes muy superiores en los procesos convencionales^(35, 36). Asimismo, los gases generados en los electrodos (H_2 y O_2) pueden adherirse a la superficie de los flóculos disminuyendo la densidad del conjunto, y posibilitando su arrastre a la parte su-

perior del sistema (flotación) donde se pueden separar fácilmente mediante un simple sistema de rasquetas. A este proceso se le conoce como electroflotación. La electroflotación, al igual que la electrofloculación, es un proceso secundario en cualquier proceso de electrocoagulación (Figura 8). Sin embargo, en determinadas ocasiones puede ser utilizado, independientemente de la electrocoagulación, para la separación por flotación de los sólidos contenidos en un agua. A pesar de las grandes ventajas que presenta este tratamiento, se han realizado pocos trabajos en los que se estudie en detalle la electroflotación como proceso de separación independiente de la electrocoagulación⁽³⁷⁻⁴⁵⁾.

Por tanto, con una configuración de celda electroquímica adecuada, en la que se favorezcan los procesos de electrofloculación y electroflotación, puede conseguirse la desestabilización de los contaminantes, la agregación y la separación de los mismos en una sola etapa, tal y como se muestra en la Figura 9^(38, 39, 46). Por el contrario, en un proceso de coagulación convencional, es necesario el empleo de tres etapas sucesivas⁽⁶⁾: la primera requiere una agitación vigorosa para conseguir la mezcla del coagulante dosificado con el agua residual, en segundo lugar se emplea una etapa de agitación suave para favorecer la floculación de los contaminantes desestabilizados y, por último, se requiere una etapa de separación de los sólidos, mediante sedimentación o flotación por aire disuelto, tal y como se ha comentado anteriormente (esquema típico mostrado en la Figura 6).

En este contexto, la pequeña demanda de corriente eléctrica permite que estos procesos (de electrocoagulación) puedan ser abastecidos mediante sistemas «verdes», entre los que se pueden incluir a los basados en energía solar, eólica o incluso en el uso de celdas de combustible⁽³²⁾. La autonomía de algunos de estos sistemas, abre la posibili-

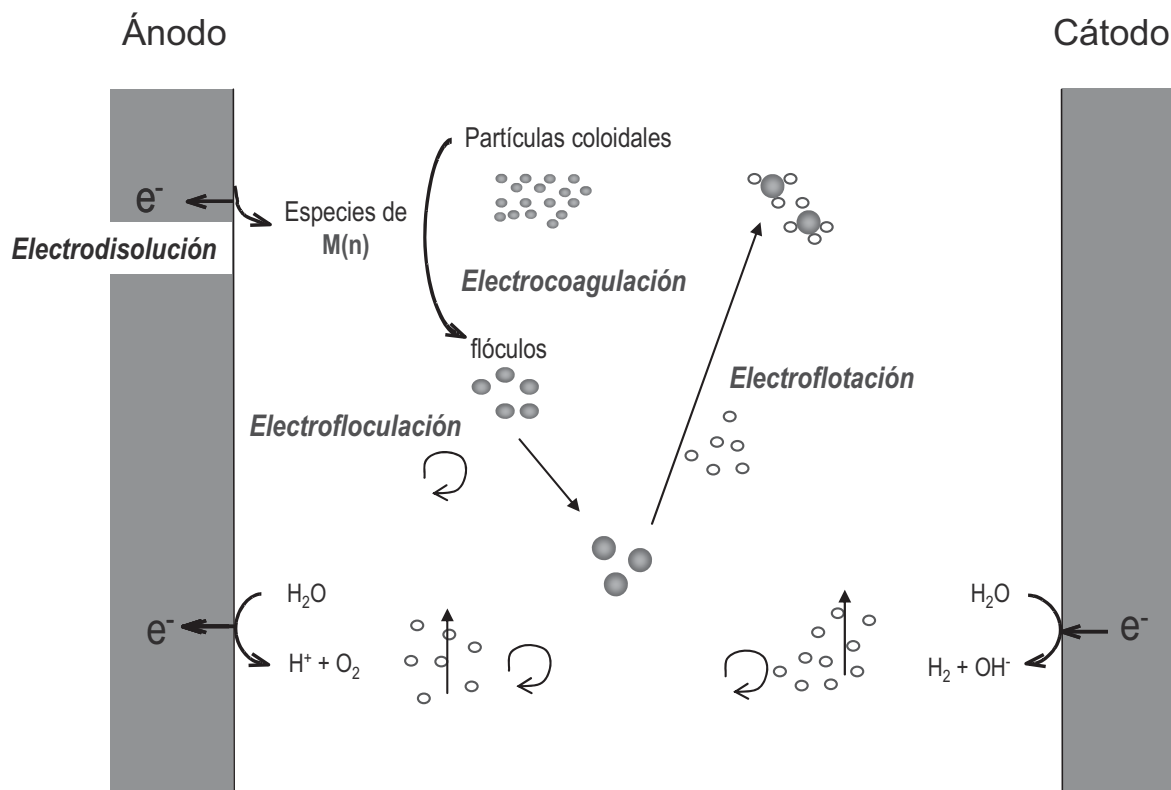


Figura 8. Procesos involucrados en un reactor de electrocoagulación.

dad del emplazamiento de este tipo de tecnologías en lugares aislados, en los que difícilmente son aplicables tecnologías más convencionales. En relación con el abastecimiento energético mediante celdas de combustible, es importante tener en cuenta que en el proceso de dosificación electroquímica de metal (Al o Fe) se generan cantidades importantes de hidrógeno de alta pureza, abriéndose la posibilidad de valorizar este subproducto mediante su posterior procesado en la celda de combustible (Figura 10). Además de esta posible superioridad técnica, en diversos trabajos bibliográficos se señala como ventaja del proceso electroquímico sus menores costes de operación, comparados con los del proceso de dosificación convencional, aunque normalmente se asume que la inversión necesaria es algo mayor^(62, 47). Así, en algunos trabajos publicados recientemente^(48, 49), se ha estudiado la comparación económica de procesos de coagulación convencional y electrocoagulación electroquímica en el tratamiento de aguas residuales textiles. La conclusión principal es que los costes totales del proceso convencional son superiores a los del proceso electroquímico. No obstante, hay que señalar que, en muchas ocasiones, estas evaluaciones económicas no comparan los costes de ambos procesos en iguales condiciones y, por tanto, pueden conducir a una interpretación equívoca de los resultados.

En la bibliografía se recogen numerosos trabajos sobre el uso de la electrocoagulación para el tratamiento de distintos tipos de aguas residuales sintéticas, como son las suspensiones coloidales^(47, 50-53), las aguas contaminadas con colorantes⁽⁵⁴⁻⁵⁶⁾, las emulsiones de aceite en agua⁽⁵⁷⁻⁶¹⁾, así como de aguas contaminadas con fluoruros⁽⁶²⁾, y con metales^(33, 63, 64). Además, algunos ejemplos de aplicación de esta tecnología a casos reales incluyen:

- Aguas de abastecimiento, bien centrados en la eliminación de materia coloidal^(65, 66), de flúor⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾ o bien en la de nitratos⁽⁷⁰⁾.
- Aguas residuales urbanas⁽⁷¹⁾.
- Aguas residuales procedentes de la industria textil, con un elevado contenido en tintes, colorantes y sólidos en suspensión^(48, 72-75).
- Aguas residuales agro-industriales⁽⁷⁶⁻⁷⁸⁾.

- Aguas procedentes de la fabricación de puertas, con alto contenido en materia coloidal y orgánica⁽⁷⁹⁾.
- Aguas residuales procedentes de un sector industrial que engloba distintos tipos de actividades, para la eliminación de DQO, color y coliformes entre otros parámetros⁽⁸⁰⁾.
- Aguas procedentes de una industria de fabricación de papel, para la eliminación de fenol y lignina^(81, 82).
- Aguas residuales procedentes de procesos de *electroplating*, para la eliminación de metales y materia orgánica⁽⁸³⁾.
- Emulsiones de aceite en agua procedentes de restaurantes^(46, 84), de la industria de mecanizado de metales^(85, 86), y procedentes del pulido en la fabricación de piezas de metales semiconductores empleados en la integración de circuitos⁽⁸⁷⁻⁹¹⁾.

A pesar de los buenos resultados mostrados en estos trabajos, llama la atención el hecho de que estos resultados no se corresponden con la aplicación práctica mayoritaria de la tecnología en el tratamiento de efluentes industriales. De hecho, es una tecnología que en el momento actual se aplica en pocas ocasiones a escala real, fuera de estudios tecnológicos. La razón hay que buscarla en que existe la creencia en el mundo industrial de que esta tecnología tiene asociados unos costes muy superiores a los del tratamiento por coagulación convencional, por paralelismo con las «creencias» asociadas a otras tecnologías electroquímicas en el mundo industrial.

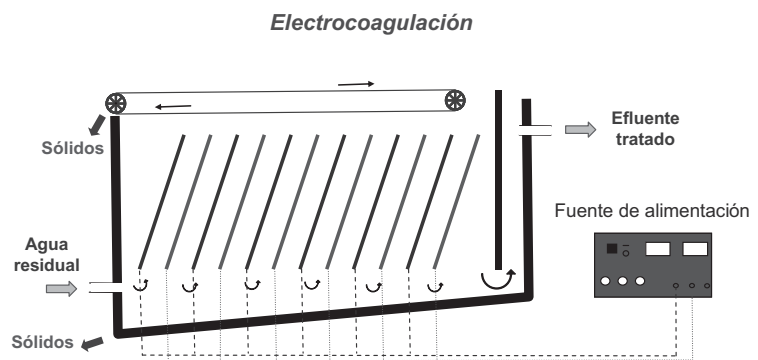


Figura 9. Esquema de instalación de electrocoagulación-floculación-floculación empleada a escala industrial.

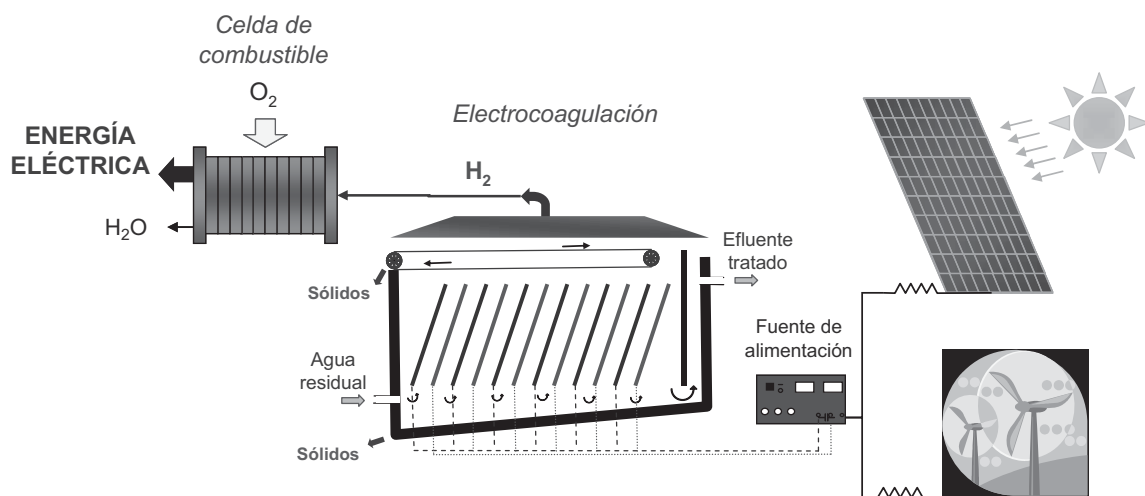


Figura 10. Configuración de un proceso de electrocoagulación que permite la alimentación mediante energías verdes, y el aprovechamiento del H₂ generado en celdas de combustible.

4. TECNOLOGÍA EN CELDAS ELECTROQUÍMICAS

En comparación con un reactor químico convencional, el reactor electroquímico (o celda electroquímica) puede ser tremendamente interesante desde el punto de vista de su concepción, ya que en él, tanto la transferencia de carga, como los procesos químicos derivados de la misma y como, especialmente, la transferencia de materia, juegan un papel fundamental. Asimismo, las condiciones operativas empleadas en el tratamiento tienen una enorme importancia. En este apartado se detalla la influencia de estas variables en el proceso de electrocoagulación.

4.1. Reactores para procesos de electrocoagulación

Existen muchos tipos de celdas electroquímicas empleadas en el proceso de electrocoagulación, y pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios:

- dirección del flujo de agua residual
- modo de circulación
- tipo de conexión electródica
- finalidad de la celda.

De esta forma, en función de la dirección del flujo en la celda, los reactores se pueden clasificar en unidades de flujo horizontal y vertical (Figura 11). Esta disposición puede tener importancia cuando se pretende aprovechar el movimiento provocado por el oxígeno y el hidrógeno generados en los procesos anódicos y catódicos de oxidación y reducción del agua, respectivamente.

En función del modo de circulación del agua a tratar entre los electrodos, se pueden encontrar celdas de canales múltiples o bien de un sólo canal, tal y como se observa en la Figura 12a. La ventaja de las celdas de canales múltiples se encuentra en la sencillez de su disposición. Sin embargo debido al pequeño caudal de electrolito en cada uno de los canales, esta disposición puede favorecer el fenómeno de pasivación de los electrodos. Por otra parte, de acuerdo con el tipo de conexión electródica, los reactores pueden ser clasificados en monopolar y bipolar (Figura 12b). La configuración bipolar trabaja a menor intensidad y mayor voltaje que la monopolar. Las celdas bipolares tienen la ventaja de la sencillez de su disposición, ya que sólo es necesaria la conexión de dos electrodos (electrodos alimentadores), y por tanto el espacio entre los electrodos puede ser más pequeño. Sin embargo, el elevado potencial entre los electrodos alimentadores también origina que una parte de corriente fluya a través de la disolución causando un bypass de corriente a los electrodos bipolares⁽⁷¹⁾, y produciendo por tanto pérdidas de corriente, lo que debe ser tenido en cuenta a la hora de prever el efecto sobre la producción y el tiempo de vida de electrodos.

Un último elemento discriminatorio en el diseño de procesos de electrocoagulación (y tal vez sea el más característico dentro de esta aplicación, ya que los demás son comunes al del resto de tecnologías electroquímicas) es la finalidad del reactor. Esta puede ser simplemente la dosificación de agente coagulante, o bien puede ser más ambiciosa e incluir el movimiento de contaminantes (electrofloculación) o incluso llegar a favorecer el proceso de flotación mediante la utilización del oxígeno y el hidrógeno generados respectivamente en los ánodos y cátodos de la instalación (electroflotación). Con estos requisitos, existen numerosos prototipos de reactor de electrocoagulación, tales como los mostrados en la Figura 13. La celda de la Figura 13a utiliza un diseño de tipo cilíndrico. Este consta de

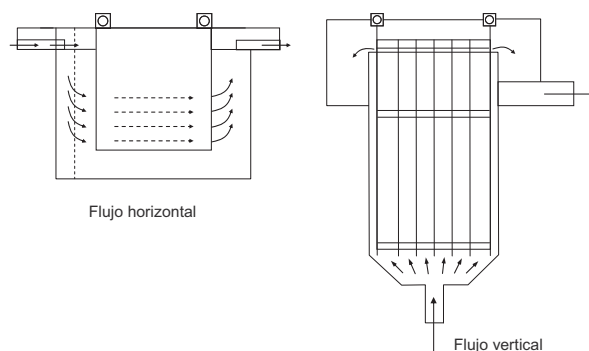


Figura 11. Unidades de electrocoagulación de flujos horizontal y vertical.

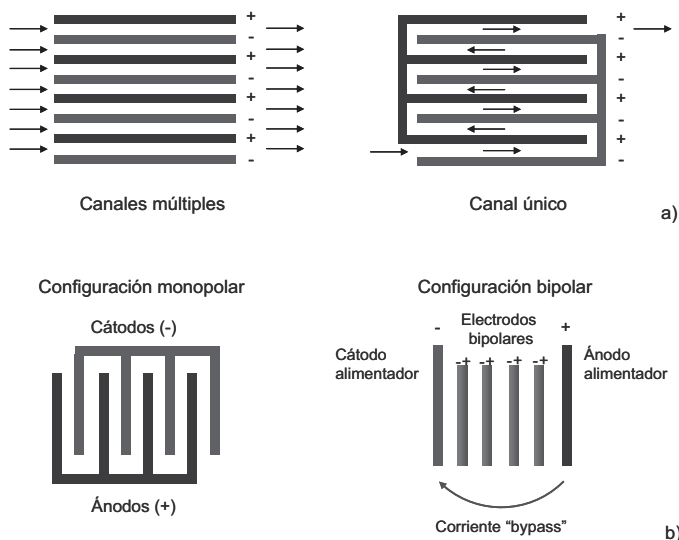


Figura 12. a) Unidades de electrocoagulación con disposición de canales múltiples y de canal único. b) Disposición de electrodos en modos monopolar y bipolar.

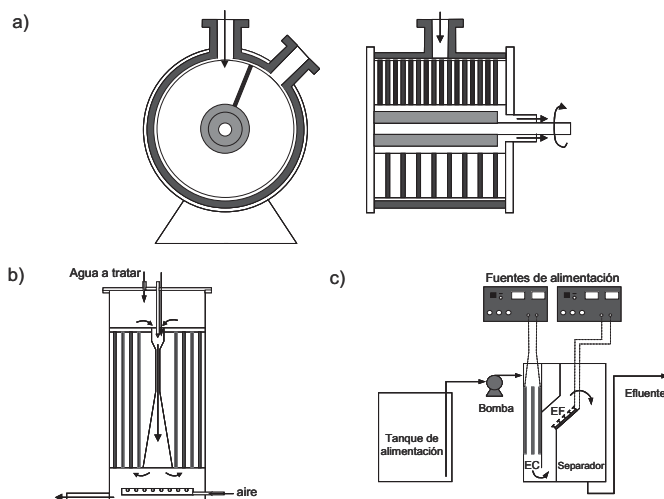
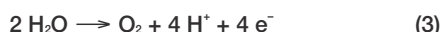


Figura 13. Reactores para procesos de electrocoagulación. a) Unidad de electrocoagulación con electrodos cilíndricos. b) Unidad de electrocoagulación cilíndrica con electrodos en forma de varillas. c) Unidad de electrocoagulación (EC) y de electroflotación (EF) de aguas residuales.

cuchillas raspadoras dentro del cilindro con objeto de evitar problemas de atascamiento, y los electrodos se sitúan en los espacios abiertos entre los dientes del peine raspador. Una alternativa al diseño cilíndrico se muestra en la Figura 13b donde los electrodos consisten en barras, y un venturi se sitúa en el centro del cilindro para conseguir una buena mezcla entre el agua residual y el agente coagulante generado. Por su parte, la Figura 13c muestra un prototipo⁽⁶⁹⁾ en el que se favorece la electroflotación mediante el uso apropiado de las microburbujas generadas en los electrodos.

4.2. Factores que afectan al proceso de electrocoagulación

La densidad de corriente o la carga eléctrica aplicada son algunos de los parámetros a optimizar en el proceso de coagulación asistida electroquímicamente, ya que determinan la cantidad de metal (M^{n+}) que se libera en el sistema: altas densidades de corriente permiten unidades de electrocoagulación más pequeñas. Sin embargo, cuando se emplean densidades de corriente demasiado elevadas, aumenta el empleo de energía eléctrica para la reacción paralela de generación de oxígeno (ecuación 3) y también la potencia disipada en forma de calor por efecto Joule. Por tanto, se recomienda el empleo de densidades de corriente inferiores a 20-25 A m⁻² para el buen funcionamiento del proceso⁽³⁴⁾.



Cuando la conductividad del agua a tratar no es elevada, es frecuente la adición de un electrolito soporte para aumentar su valor, consiguiéndose así una disminución en el potencial de la celda y, por tanto, un ahorro energético considerable. Una de las sales más empleadas para este fin es el cloruro sódico, ya que se ha determinado que los iones cloruro pueden contrarrestar los efectos negativos de aniones como el HCO_3^- y el SO_4^{2-} . En este sentido, la existencia de iones bicarbonato y sulfato en el agua a tratar puede conducir a la precipitación de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , y a la formación de una capa aislante en la superficie de los electrodos, que podría ocasionar un aumento en el potencial de la celda⁽³⁴⁾, y con ello en los costes de tratamiento.

El efecto de la temperatura en el proceso de electrocoagulación ha sido poco estudiado, si bien se ha encontrado un máximo en la eficacia de corriente con la temperatura a 60 °C en el proceso de disolución de aluminio⁽³⁴⁾. Asimismo, se ha observado un mínimo en el consumo de energía a 35 °C, en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con aceites. Sin embargo, el calentamiento del agua para alcanzar estas condiciones (excepción hecha del incremento de temperatura debido al efecto Joule, que ocurre de forma no intencionada), no tiene sentido desde el punto de vista económico.

5. CONCLUSIONES

La electrocoagulación es una tecnología de tratamiento de aguas que ha demostrado resultados prometedores, tanto en eficacia como en costes, y que presenta características diferenciadoras importantes respecto a la tecnología convencional de coagulación. La generación de microburbujas como consecuencia de la oxidación anódica y de la reducción catódica del agua, y el efecto de estas burbujas sobre los contaminantes en tratamiento, es determinante a la hora de justificar estos mejores resultados. En este contexto, el diseño del reactor es un elemento de muy especial importancia a la hora de justificar los mejores resultados obtenidos por esta tecnología. Los

bajos consumos energéticos permiten acoplar la tecnología a sistemas de generación de energía tales como paneles solares y molinos eólicos, permitiendo el tratamiento de residuos en lugares aislados. La menor necesidad de adición de reactivos garantiza un efluente de mayor calidad, y una menor producción de fangos.

BIBLIOGRAFÍA

- (1). Chin, C.J.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. Shear-induced flocculation of colloidal particles in stirred tanks. *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 532-545, 1998.
- (2). Baalousha, M.; Kammer, F.V.D.; Motelica-Heino, M.; Hilal, H.S.; Le Coustumer, P. Size fractionation and characterization of natural colloids by flow-field flow fractionation coupled to multi-angle laser light scattering. *J. Chromatogr. A*, **1104**, 272-281, 2006.
- (3). Gregor, J.E.; Nokes, C.J.; Fenton, E. Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Water Res.*, **31**, 2949-2958, 1997.
- (4). Lin, S.H.; Chen, M.L. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water Res.*, **31**, 868-876, 1997.
- (5). Rossini, M.; Garrido, J.G.; Galluzzo, M. Optimization of the coagulation-flocculation treatment: Influence of rapid mix parameters. *Water Res.*, **33**, 1817-1826, 1999.
- (6). Kaliniichuk, E.M.; Vasilenko, I.I.; Shchepanyuk, V.Y.; Sukhoverkhova, N.A.; Makarov, I.A. Treating Refinery Wastewaters to Remove Emulsified Oils by Electrocoagulation and Electroflotation. *International Chemical Engineering*, **16**, 434-435, 1976.
- (7). Gregory, J.; Duan, J.M. Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure Appl. Chem.*, **73**, 2017-2026, 2001.
- (8). Liu, J.C.; Lien, C.S. Pretreatment of bakery wastewater by coagulation-flocculation and dissolved air flotation. *Water Sci. Technol.*, **43**, 131-137, 2001.
- (9). Franceschi, M.; Girou, A.; Carro-Diaz, A.M.; Maurette, M.T.; Puech-Costes, E. Optimisation of the coagulation-flocculation process of raw water by optimal design method. *Water Res.*, **36**, 3561-3572, 2002.
- (10). Ozbelge, T.A.; Ozbelge, O.H.; Baskaya, S.Z. Removal of phenolic compounds from rubber-textile wastewaters by physico-chemical methods. *Chem. Eng. Process.*, **41**, 719-730, 2002.
- (11). Duan, J.M.; Gregory, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **100**, 475-502, 2003.
- (12). Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with colloids. *Sep. Sci. Technol.*, **42**, 2157-2175, 2007.
- (13). Rios, G.; Pazos, C.; Coca, J. Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. *Colloids Surf. A*, **138**, 383-389, 1998.
- (14). Al-Malack, M.H.; Abuzaid, N.S.; El-Mubarak, A.H. Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory. *Water Res.*, **33**, 521-529, 1999.
- (15). Zouboulis, A.I.; Avranas, A. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. *Colloids Surf. A*, **172**, 153-161, 2000.
- (16). Pinotti, A.; Zaritzky, N. Effect of aluminum sulfate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes. *Waste Manage. (Oxford)*, **21**, 535-542, 2001.
- (17). Morozov, A.F.; Konshina, G.I.; Morozova, V.P. Electroflotation Extraction of Suspensions from Waste Thickeners. *Soviet Mining Science Ussr*, **16**, 189-191, 1980.
- (18). Al-Shamrani, A.A.; James, A.; Xiao, H. Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. *Water Res.*, **36**, 1503-1512, 2002.

- ⁽¹⁹⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Sáez, C.; M.A., R. Treatment of actual metalworking wastewaters by coagulation combined with electrochemical oxidation. *International Journal of Environment and Pollution* 2008, in press.
- ⁽²⁰⁾ . Georgiou, D.; Aivazidis, A.; Hatiras, J.; Gimouhopoulos, K. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. *Water Res.*, **37**, 2248-2250, 2003.
- ⁽²¹⁾ . Choi, Y.G.; Kim, H.S.; Park, Y.H.; Jeong, S.H.; Son, D.H.; Oh, Y.K.; Yeom, I.T. Improvement of the thickening and dewatering characteristics of activated sludge by electroflotation (EF). *Water Sci. Technol.*, **52**, 219-226, 2005.
- ⁽²²⁾ . Zemaitaitiene, R.J.; Zliobaite, E.; Klimaviciute, R.; Zemaitaitis, A. The role of anionic substances in removal of textile dyes from solutions using cationic flocculant. *Colloids Surf. A*, **214**, 37-47, 2003.
- ⁽²³⁾ . Barredo-Damas, S.; Iborra-Clar, M.I.; Bes-Pia, A.; Alcaina-Miranda, M.I.; Mendoza-Roca, J.A.; Iborra-Clar, A. Study of preozonation influence on the physical-chemical treatment of textile wastewater. *Desalination*, **182**, 267-274, 2005.
- ⁽²⁴⁾ . Selcuk, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes Pigm.*, **64**, 217-222, 2005.
- ⁽²⁵⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Jimenez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6418-6424, 2006.
- ⁽²⁶⁾ . Shin, H.S.; Lee, J.K. Performance evaluation of electrocoagulation and electrodeposition system for reduction of water content in sewage sludge. *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 188-193, 2006.
- ⁽²⁷⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Diaz, M.; Garcia-Gomez, J.; Rodrigo, M.A. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, D118-D124, 2002.
- ⁽²⁸⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Garcia-Gomez, J.; Saez, C.; Rodrigo, M.A. Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes. *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 1241-1246, 2002.
- ⁽²⁹⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Jimenez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 8749-8756, 2006.
- ⁽³⁰⁾ . Cañizares, P.; Carmona, M.; Lobato, J.; Martínez, F.; Rodrigo, M.A. Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4178-4185, 2005.
- ⁽³¹⁾ . Rajeshwar, K.; Ibañez, J., *Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Academic Press: London, 1997.
- ⁽³²⁾ . Mollah, M.Y.A.; Morkovsky, P.; Gomes, J.A.G.; Kesmez, M.; Parga, J.; Cocke, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, **114**, 199-210, 2004.
- ⁽³³⁾ . Heidmann, I.; Calmano, W. Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, **61**, 15-21, 2008.
- ⁽³⁴⁾ . Chen, G.H. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, **38**, 11-41, 2004.
- ⁽³⁵⁾ . Koren, J.P.F.; Syversen, U. State-of-the-Art Electroflocculation. *Filtr. Sep.*, **32**, 153-156, 1995.
- ⁽³⁶⁾ . Saur, I.F.R., S.; Forde, J.S.; Kjaerheim G.; Syversen U. Electroflocculation: Removal of oil, heavy metals and organic compounds from oil-in-water emulsions. *Filtr. Sep.*, **33**, 295-8, 1996.
- ⁽³⁷⁾ . Fukui, Y.; Yuu, S. Removal of Colloidal Particles in Electroflotation. *AIChE J.*, **31**, 201-208, 1985.
- ⁽³⁸⁾ . Hosny, A.Y. Separation of oil from oil/water emulsions using an electroflotation cell with insoluble electrodes. *Filtr. Sep.*, **29**, 419-423, 1992.
- ⁽³⁹⁾ . Hosny, A.Y. Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Sep. Technol.*, **6**, 9-17, 1996.
- ⁽⁴⁰⁾ . Burns, S.E.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. Microbubble generation for environmental and industrial separations. *Sep. Purif. Technol.*, **11**, 221-232, 1997.
- ⁽⁴¹⁾ . Poon, C.P.C. Electroflotation for groundwater decontamination. *J. Hazard. Mater.*, **55**, 159-170, 1997.
- ⁽⁴²⁾ . Ibrahim, M.Y.; Mostafa, S.R.; Fahmy, M.F.M.; Hafez, A.I. Utilization of electroflotation in remediation of oily wastewater. *Sep. Sci. Technol.*, **36**, 3749-3762, 2001.
- ⁽⁴³⁾ . Chen, X.M.; Chen, G.H.; Yue, P.L. Novel electrode system for electroflotation of wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 778-783, 2002.
- ⁽⁴⁴⁾ . Khelifa, A.; Moulay, S.; Naceur, A.W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique. *Desalination*, **181**, 27-33, 2005.
- ⁽⁴⁵⁾ . Ben Mansour, L.; Chalbi, S. Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process. *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 577-581, 2006.
- ⁽⁴⁶⁾ . Chen, G.H.; Chen, X.M.; Yue, P.L. Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *J. Environ. Eng.*, **126**, 858-863, 2000.
- ⁽⁴⁷⁾ . Holt, P.K.; Barton, G.W.; Wark, M.; Mitchell, C.A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids Surf. A*, **211**, 233-248, 2002.
- ⁽⁴⁸⁾ . Bayramoglu, M.; Eyvaz, M.; Kobya, M. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation Economical evaluation. *Chem. Eng. J.*, **128**, 155-161, 2007.
- ⁽⁴⁹⁾ . Kobya, M.; Bayramoglu, M.; Eyvaz, M. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *J. Hazard. Mater.*, **148**, 311-318, 2007.
- ⁽⁵⁰⁾ . Matteson, M.J.; Dobson, R.L.; Glenn, R.W.; Kukunoor, N.S.; Waits, W.H.; Clayfield, E.J. Electrocoagulation and Separation of Aqueous Suspensions of Ultrafine Particles. *Colloids Surf. A*, **104**, 101-109, 1995.
- ⁽⁵¹⁾ . Larue, O.; Vorobiev, E.; Vu, C.; Durand, B. Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. *Sep. Purif. Technol.*, **31**, 177-192, 2003.
- ⁽⁵²⁾ . Holt, P.K.; Barton, G.W.; Mitchell, C.A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*, **59**, 355-367, 2005.
- ⁽⁵³⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Carmona, M.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Continuous electrocoagulation of synthetic colloid-polluted wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8171-8177, 2005.
- ⁽⁵⁴⁾ . Daneshvar, N.; Khataee, A.R.; Ghadim, A.R.A.; Rasoulifard, M.H. Decolorization of CI Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *J. Hazard. Mater.*, **148**, 566-572, 2007.
- ⁽⁵⁵⁾ . Yang, C.L.; McGarrahan, J. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. *J. Hazard. Mater.*, **127**, 40-47, 2005.
- ⁽⁵⁶⁾ . Cañizares, P.; Martínez, F.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Electrochemically assisted coagulation of wastes polluted with Eriochrome Black T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3474-3480, 2006.
- ⁽⁵⁷⁾ . Ogutveren, U.B.; Koparal, S. Electrocoagulation for oil-water emulsion treatment. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst.*, **32**, 2507-2520, 1997.
- ⁽⁵⁸⁾ . Shin, S.H.; Kim, D.S. Studies on the interfacial characterization of O/W emulsion for the optimization of its treatment. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3040-3047, 2001.
- ⁽⁵⁹⁾ . Calvo, L.S.; Leclerc, J.P.; Tanguy, G.; Gamaes, M.C.; Paternotte, G.; Valentin, G.; Rostan, A.; Lapique, F. An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environ. Prog.*, **22**, 57-65, 2003.

- ⁽⁶⁰⁾. Carmona, M.; Khemis, M.; Lecler, J.P.; Lopicque, F. A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 1237-1246, 2006.
- ⁽⁶¹⁾. Cañizares, P.; Martinez, F.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques. *J. Hazard. Mater.*, **145**, 233-240, 2007.
- ⁽⁶²⁾. Hu, C.Y.; Lo, S.L.; Kuan, W.H.; Lee, Y.D. Treatment of high fluoride-content wastewater by continuous electrocoagulation-flotation system with bipolar aluminum electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, **60**, 1-5, 2008.
- ⁽⁶³⁾. Escobar, C.; Soto-Salazar, C.; Toral, M.I. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *J. Environ. Manage.*, **81**, 384-391, 2006.
- ⁽⁶⁴⁾. Golder, A.K.; Samanta, A.N.; Ray, S., Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations. *J. Hazard. Mater.*, **141**, 653-661, 2007.
- ⁽⁶⁵⁾. Vik, E.A.; Carlson, D.A.; Eikum, A.S.; Gjessing, E.T. Electrocoagulation of Potable Water. *Water Res.*, **18**, 1355-1360, 1984.
- ⁽⁶⁶⁾. Abuzaid, N.S.; Bukhari, A.A.; Al-Hamouz, Z.M. Removal of bentonite causing turbidity by electro-coagulation. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst.*, **33**, 1341-1358, 1998.
- ⁽⁶⁷⁾. Mameri, N.; Lounici, H.; Belhocine, D.; Grib, H.; Piron, D.L.; Yahiat, Y. Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, **24**, 113-119, 2001.
- ⁽⁶⁸⁾. Mameri, N.; Yeddou, A.R.; Lounici, H.; Belhocine, D.; Grib, H.; Bariou, B. Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Res.*, **32**, 1604-1612, 1998.
- ⁽⁶⁹⁾. Hu, C.Y.; Lo, S.L.; Kuan, W.H.; Lee, Y.D. Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation. *Water Res.*, **39**, 895-901, 2005.
- ⁽⁷⁰⁾. Koparal, A.S.; Ogutveren, U.B. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, **89**, 83-94, 2002.
- ⁽⁷¹⁾. Jiang, J.Q.; Graham, N.; Andre, C.; Kelsall, G.H.; Brandon, N. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Res.*, **36**, 4064-4078, 2002.
- ⁽⁷²⁾. Gurses, A.; Yalcin, M.; Dogar, C. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. *Waste Manage. (Oxford)*, **22**, 491-499, 2002.
- ⁽⁷³⁾. Kobya, M.; Can, O.T.; Bayramoglu, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *J. Hazard. Mater.*, **100**, 163-178, 2003.
- ⁽⁷⁴⁾. Can, O.T.; Kobya, M.; Demirbas, E.; Bayramoglu, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere*, **62**, 181-187, 2006.
- ⁽⁷⁵⁾. Zaroual, Z.; Azzi, M.; Saib, N.; Chainet, E. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *J. Hazard. Mater.*, **131**, 73-78, 2006.
- ⁽⁷⁶⁾. Karpuzcu, M.; Dimogio, A.; Akbulut, H.Y. Purification of agro-industrial wastewater from the grease-protein mixture by means of electroflotocoagulation. *Water Sci. Technol.*, **45**, 233-240, 2002.
- ⁽⁷⁷⁾. Inan, H.; Dimoglo, A.; Simsek, H.; Karpuzcu, A. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Sep. Purif. Technol.*, **36**, 23-31, 2004.
- ⁽⁷⁸⁾. Khoufi, S.; Feki, F.; Sayadi, S. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *J. Hazard. Mater.*, **142**, 58-67, 2007.
- ⁽⁷⁹⁾. Cañizares, P.; Jiménez, C.; Martínez, F.; Rodrigo, M.A.; C., S. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. *J. Hazard. Mater.*, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.073, 2008.
- ⁽⁸⁰⁾. Linares-Hernandez, I.; Barrera-Diaz, C.; Roa-Morales, G.; Bilyeu, B.; Urena-Nunez, F. Combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.*, **144**, 240-248, 2007.
- ⁽⁸¹⁾. Ugurlu, M.; Karaoglu, M.H.; Kula, I. Experimental investigation of chemical oxygen demand, lignin and phenol removal from paper mill effluents using three-phase three-dimensional electrode reactor. *Polish Journal of Environmental Studies*, **15**, 647-654, 2006.
- ⁽⁸²⁾. Ugurlu, M.; Gurses, A.; Dogar, C.; Yalcin, M. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *J. Environ. Manage.*, **87**, 420-428, 2008.
- ⁽⁸³⁾. Adhoum, N.; Monser, L.; Bellakhal, N.; Belgaied, J.E. Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr(VI) by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.*, **112**, 207-213, 2004.
- ⁽⁸⁴⁾. Chen, X.M.; Chen, G.H.; Yue, P.L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, **19**, 65-76, 2000.
- ⁽⁸⁵⁾. Bergmann, H.; Rittel, A.; Iourtchouk, T.; Schoeps, K.; Bouzek, K. Electrochemical treatment of cooling lubricants. *Chem. Eng. Process.*, **42**, 105-119, 2003.
- ⁽⁸⁶⁾. Kobya, M.; Ciftci, C.; Bayramoglu, M.; Sensoy, M.T. Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, **60**, 285-291, 2008.
- ⁽⁸⁷⁾. Den, W.; Huang, C.P. Electrocoagulation for removal of silica nano-particles from chemical-mechanical-planarization wastewater. *Colloids Surf. A.*, **254**, 81-89, 2005.
- ⁽⁸⁸⁾. Den, W.; Huang, C.P.; Ke, H.C. Mechanistic study on the continuous flow electrocoagulation of silica nanoparticles from polishing wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3644-3651, 2006.
- ⁽⁸⁹⁾. Drouiche, N.; Ghaffour, N.; Lounici, H.; Mameri, M. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing wastewater. *Desalination*, **214**, 31-37, 2007.
- ⁽⁹⁰⁾. Hu, C.Y.; Lo, S.L.; Li, C.M.; Kuan, W.H. Treating chemical mechanical polishing (CMP) wastewater by electrocoagulation-flotation process with surfactant. *J. Hazard. Mater.*, **120**, 15-20, 2005.
- ⁽⁹¹⁾. Lai, C.L.; Lin, S.H. Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics. *Chemosphere*, **54**, 235-242, 2004.

Síntesis y caracterización de monolitos de carbón activado utilizando como precursor cáscara de coco

Diana Paola Vargas Delgadillo¹, Liliana Giraldo-Gutiérrez², Yolanda Ladino-Ospina³,
Juan Carlos Moreno-Piraján*.

¹Departamento de Química, Universidad Pedagógica Nacional, Calle 72 N° 11-86, Bogotá, Colombia. ²Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Avenida Carrera 30 N° 45-03 Bogotá, Colombia. ³Departamento de Química, Universidad Pedagógica Nacional, Calle 72 N° 11-86, Bogotá, Colombia. *Departamento de Química, Universidad de los Andes, Carrera 1a N° 18^a-10, Bogotá, Colombia.

Synthesis and characterization of monoliths of activated carbon using as precursor coconut shell

Síntesi i caracterització de monòlits de carbó activat utilitzant com precursor closca de coco

Recibido: 10 de abril de 08; revisado: 18 de septiembre de 2008; aceptado: 23 de septiembre de 2008

RESUMEN

Diferente series de monolitos de carbón activado fueron preparados por activación química de cáscara de coco con cloruro de zinc a diferentes concentraciones, sin el uso de ningún aglomerante. El paso de conformado por prensado fue introducido entre la impregnación con el agente químico y el tratamiento térmico. Las estructuras fueron caracterizadas por adsorción de N₂ a 77 K, microscopía electrónica de barrido (SEM) y algunas series fueron también caracterizadas mediante calorimetría de inmersión en benceno. Los resultados experimentales indicaron que la activación con cloruro de zinc produce una gran desarrollo de microporosidad (volumen de microporo entre 0,387 cm³g⁻¹-0,79 cm³g⁻¹, área BET entre 700 m²g⁻¹-1520 m²g⁻¹), buenas propiedades mecánicas y características superficiales.

Palabras clave: Activación química. Conformado por prensado. Cáscara de coco. Monolitos de carbón.

SUMMARY

A series of activated carbon monoliths were prepared by chemical activation from coconut shell with zinc chloride at different concentrations, without any agglomerate. The press molding step was carried out between the impregnating with the chemical agent and the thermal treatment. The structures were characterized by N₂ adsorption at 77 K, scaling electronic microscopy (SEM)

and some series were also characterized by immersion Calorimetry in benzene. The experimental results indicated that the activation with zinc chloride produce a great development in the microporosity (microporous volume between 0.387 cm³g⁻¹ and 0.79 cm³g⁻¹; BET area between 700 m²g⁻¹ and 1520 m²g⁻¹, good mechanical properties and superficial characteristics.

Key words: Chemical activation. Press molding. Coconut shell. Monoliths of carbon.

RESUM

Es preparen diferents sèries de monòlits de carbó activat per activació química de closca de coco amb clorur de zinc a diferents concentracions sense emprar cap aglomerant. El pas de conformat per premsat es realitza entre la impregnació amb l'agent químic i el tractament tèrmic. Les estructures es caracteritzen per adsorció de N₂ a 77 K, microscòpia electrònica d'escombratge (SEM) i, en el cas d'algunes sèries, també mitjançant calorimetria d'immersió en benzè. Els resultats experimentals indiquen que l'activació amb clorur de zinc produeix un gran desenvolupament de microporositat (volum de microporus entre 0,387 cm³g⁻¹ i 0,79 cm³g⁻¹, àrea BET entre 700 m²g⁻¹ i 1520 m²g⁻¹), bones propietats mecàniques i bones característiques superficials.

Mots clau: Activació química. Conformat per premsat. Closca de coco. Monòlits de carbó.

INTRODUCCIÓN

El estudio de materiales porosos, que se utilizan ampliamente en el campo de la adsorción tanto en fase gaseosa como en fase líquida, se ha incrementado en las dos últimas décadas⁽¹⁾. Uno de estos materiales son los llamados monolitos de carbón, que gracias a sus características únicas se están convirtiendo en adsorbentes y soportes catalíticos efectivos para la descontaminación ambiental. La palabra monolito significa «una sola piedra» y hace referencia a estructuras compactas tales como los monolitos tipo disco y Honeycomb estos últimos son estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales paralelos los cuales constituyen una nueva concepción en el diseño de catalizadores y adsorbentes, que ha supuesto una de las principales innovaciones aparecidas en las últimas décadas; estas nuevas estructuras, presentan: bajos valores de pérdida de carga al paso de los gases, facilitando el flujo uniforme de los mismos, excelentes propiedades mecánicas, una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen, además se comportan como sistemas casi adiabáticos y reducen las limitaciones generadas por fenómenos de difusión interna⁽²⁾. Se han fabricado monolitos de carbón activado de varios orígenes: madera, carbón, turba, coco, y se ha medido su capacidad de adsorción, con un amplio rango de compuestos orgánicos: aromáticos, alifáticos, polares y no polares. La síntesis de monolitos de carbono, utilizables como soportes o adsorbentes directos, surge como una alternativa a la problemática ambiental y constituye un campo de investigación innovador⁽³⁾.

En este trabajo se estudió la síntesis de monolitos de carbón activado utilizando como material precursor cáscara de coco, mediante la activación química con cloruro de zinc y el conformado por prensado sin el uso de aglomerantes⁽⁴⁾. Se sintetizaron discos y Honeycombs comparando sus propiedades. Las estructuras se caracterizaron mediante adsorción de N₂ a 77 K, microscopía electrónica de barrido y calorimetría de inmersión en benceno.

MATERIALES Y MÉTODOS

Adecuación y Caracterización del material precursor

La cáscara de coco se trituro y se tamizó utilizando para la síntesis un tamaño de partícula de 38 μm . Para poder establecer su comportamiento frente a la temperatura se sometió el material crudo e impregnado a un análisis termogravimétrico (TGA)⁽⁵⁾. El análisis de las muestras se realizó en un equipo NETZSCH STA 409 PC/PG, para dicho fin se utilizaron 94,70 mg de cáscara de coco, con un flujo de N₂ 1 mLmin⁻¹ y un intervalo de temperatura entre 30 °C y 1100 °C.

Síntesis de discos y honey combs

El precursor, fue impregnado con un agente deshidratante; en este caso cloruro de zinc (1 gramo de precursor por 2 mL de solución) por 7 h y a 85 °C. Luego se sometió a secado a 110 °C durante 2 horas. A continuación se llevó a una prensa axial, en donde se hace el conformado por prensado a 150 °C, se experimento con temperaturas entre 100-250 °C y diferentes presiones entre 3500-6500 psi, utilizando dos tipos de moldes para la obtención de discos y honeycomb. Estas estructuras se carbonizaron en un horno a una temperatura de 500 °C, un flujo de N₂ de 85 mLmin⁻¹ y un rango de calentamiento de 1 °Cmin⁻¹ durante 2 horas. Finalmente, fueron lavadas con ácido clorhídrico 0,1 M y agua destilada hasta pH neutro para eliminar los restos del agente químico usado en la impregnación⁽⁶⁾. Diferentes concentraciones de ZnCl₂ (20 %, 32 %, 48 %) fueron utiliza-

das para preparar las series de monolitos (disco y honeycomb) MFD120, MFD132, MFD148, MFH220, MFH232, MFH248 manteniendo constantes las demás condiciones. Consiguiendo un grado de impregnación (X_{Zn}/g precursor) para dichas series de 0,19, 0,30 y 0,46 respectivamente. Así mismo, se utilizaron dos presiones de conformado para preparar la series MFD31 (4500 psi), MFD32 (6500 psi), utilizando ZnCl₂ 20 % y MFH41 (4500 psi), MFH42 (6500 psi), utilizando ZnCl₂ 32 %.

Caracterización de las estructuras

Todos los monolitos de carbón activado fueron caracterizados por adsorción física de N₂ a 77 K usando un equipo QUANTACHROME, Autosorb 3-B. El volumen de microporo fue calculado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich y el área superficial se obtuvo mediante el método BET. Algunas muestras fueron también caracterizadas mediante calorimetría de inmersión en benceno (0,37 nm) usando un equipo tipo Calvet⁽⁷⁾ y microscopía electrónica de barrido (SEM).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis termogravimétrico (TGA)

La figura 1 representa el análisis hecho para la cáscara de coco cruda e impregnada con 20 %, 32 % y 48 % de ZnCl₂. A partir del TGA obtenido para la cáscara de coco cruda se puede ver que entre 50 °C y 180 °C hay una pérdida de masa inicial del 10,27 % relacionada con la eliminación de la humedad contenida en la muestra, en este intervalo de temperatura además de la humedad también son removidos compuestos volátiles, los cuales son arrastrados por el flujo de vapor de agua que sale de la biomasa durante el proceso de evaporación. A temperaturas superiores a 220 °C la pendiente del registro termogravimétrico cambia de forma significativa, indicando el comienzo del proceso de carbonización provocado por el desprendimiento de los compuestos volátiles, en 301 °C se ha perdido un 22,63 % en masa. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 220 y 330 °C se establece una pérdida creciente de los constituyentes del material que son arrancados de la estructura amorfa de la misma con mayor facilidad por los efectos la temperatura. Entre 330 °C y 450 °C se producen los valores máximos de pérdida de masa, obteniéndose un residuo sólido prácticamente libre de volátiles, pero aún con un grado incompleto de carbonización en el interior de las muestras. En un intervalo pos-

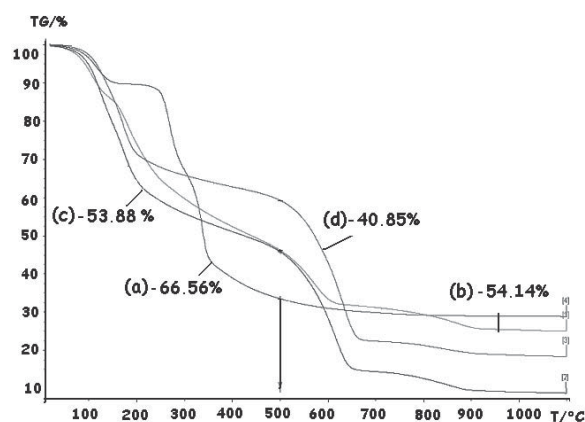
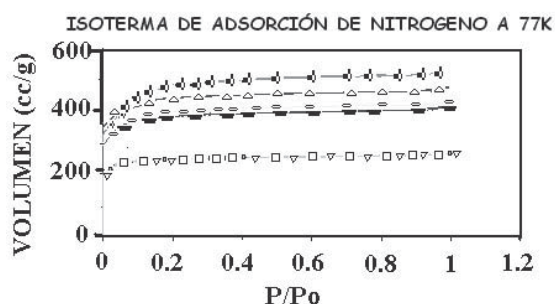


Figura 1. Análisis termogravimétrico cáscara de coco. (a) Cruda (b) 20 % ZnCl₂ (c) 32 % ZnCl₂ y (d) 48 % ZnCl₂.

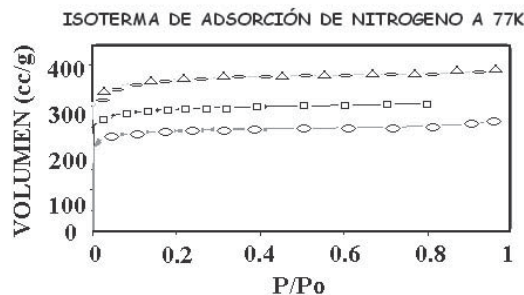
terior de temperatura superior a 400 °C ocurre otro cambio en las pendientes de los registros termogravimétricos; en el intervalo de 301 a 500 °C se produce la pérdida de masa principal 66,56 % como consecuencia del proceso de degradación térmica de la celulosa la cual ocurre en dos etapas: en la primera se observa una reducción del tamaño de cadena debido a la ruptura de enlaces con la generación de radicales libres, grupos carboxílicos y carbonilos, así como la formación de carbón, mientras que la segunda incluye la despolimerización de la celulosa por ruptura de las unidades glucosídicas y la formación de levoglucosano, la descomposición por encima de 410 °C se atribuye a la degradación de la celulosa y la lignina, principales componentes de los materiales lignocelulósicos⁽⁸⁾ y que coincide con la zona de flujo máximo de calor; la pérdida de peso con respecto a la masa inicial continúa, pero esta vez de forma muy suave hasta altas temperaturas. Entre 500 y 800 °C hay una pérdida de masa del 70,86 % quedando un 29,14 % por perder, y en el intervalo de 800 a 1099,4 °C la masa restante es del 28,75 % lo que indica una pérdida de solo 1,33 % en un intervalo considerable de 299,4 °C. El contenido de carbono fijo en el producto residual carbonizado se incrementa con el aumento de la temperatura, obteniéndose un sólido poroso. La observación del registro termogravimétrico correspondiente (Figura 1) permite afirmar que en los intervalos entre 220-450°C ocurre alrededor del 66 % de la pérdida de masa. A temperaturas de pirólisis superiores a 450 °C se originarán carbonizados de condiciones adecuadas para la síntesis de adsorbentes⁽⁹⁾, es recomendable el empleo de bajas velocidades de calentamiento para evitar daños morfológicos drásticos durante el proceso de pirólisis y posterior activación. Luego de realizar el TGA a la cáscara de coco impregnada a las concentraciones utilizadas en el estudio, y centrando el análisis en la temperatura de 500 °C se observa que en general a mayor concentración del agente impregnante, existe una menor pérdida de masa y por lo tanto más estructura disponible para el proceso de carbonización, esta situación se evidencia con el porcentaje de pérdida másica en este punto (crudo - 66,56 %, [] 20,00% - 54,14 %, [] 32,00 % 53,88 %, [] 48,00 % - 40,85 %) así mismo, el proceso de deshidratación se incrementa considerablemente con el impregnante y existe una menor liberación de material volátil conforme aumenta la concentración de ZnCl₂, por lo tanto mayor número de alquitranes están disponibles en la superficie para fijar el carbón y mejorar el rendimiento del proceso⁽¹⁰⁾, hecho que se observa por la pendiente de cada uno de los termogramas. A la temperatura de 500 °C la cantidad de masa perdida es alrededor de 50 % lo cual permite obtener un sólido poroso con buenas características.

Características de la Textura

En las figuras 2 se aprecia que las isothermas obtenidas para los discos y honeycomb son tipo I, propias de sólidos con gran microporosidad, evidencian la síntesis de estructuras microporosas con buena área superficial y volumen de microporo, los cuales presentan áreas superficiales entre 702 m²g⁻¹-1523 m²g⁻¹ y volumen de microporo 0,38 cm³g⁻¹-0,79 cm³g⁻¹. Estos datos son satisfactorios, teniendo en cuenta que bajo condiciones de síntesis similares se han obtenido áreas superficiales entre 500 y 2000 m²g⁻¹, junto con volumen de microporo entre 0,2 cm³g⁻¹ - 1cm³g⁻¹ 6. Las series MFD120 Y MFH120 presentan área baja (821 m²g⁻¹ y 726 m²g⁻¹) comparada con las otras estructuras sintetizadas, ya que están entre áreas de 1170 m²g⁻¹ y 1523 m²g⁻¹. En las figura 3 se evaluó la influencia del radio



a)



b)

Figura 2. a) Isothermas de adsorción N₂ a 77 K discos y honeycomb a diferentes concentraciones de ZnCl₂. b) Isothermas de adsorción N₂ a 77 K discos y honeycomb a diferentes presiones de prensado.

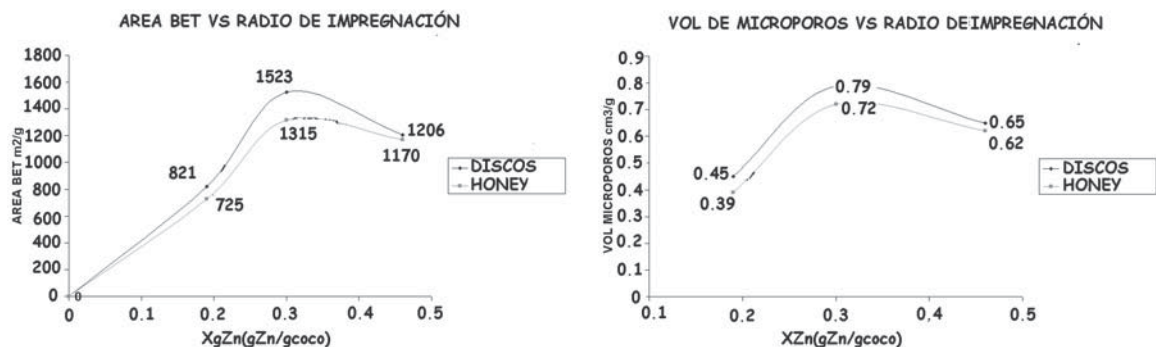


Figura 3. Evolución del Área BET y el volumen de microporo de discos y honeycombs a diferentes radios de impregnación.

de impregnación en las propiedades de discos y Honeycombs, se encuentra que él máximo tanto para área BET y microporo se obtiene con un radio de impregnación de 0,30 XgZn/g coco, volumen de microporo (0,79 y 0,72 cm³ g⁻¹), capacidad de adsorción (figura 2a, 2b) y área BET (1523 y 1315 m² g⁻¹), lo cual indica que bajo estas condiciones de síntesis para valores superiores de radio de impregnación en el estudio no se obtienen mejores propiedades.

Las características de las muestras se ven poco afectadas por las presiones utilizadas en el conformado de las partículas, sin embargo, existe una diferencia entre el área BET y volumen de microporo que permite determinar que el efecto de la presión de conformado es reducir el espacio interpartícula y la porosidad, así a mayor presión menor volumen de microporo (tabla 1, 2). Al comparar el comportamiento de los discos frente a los honeycombs se evidencia que estos presentan una mayor porosidad y área, situación que se puede atribuir al hecho de que al existir una distribución de partícula uniforme, debido a la ausencia de canales transversales, cuando se prensa se genera una compresión axial sobre una mayor área transversal, generando mayor porosidad. Esta aseveración no es aplicable en el caso de las series en las que se utilizó diferentes presiones, ya que también se usó diferentes radios de impregnación.

En las tablas 1 y 2, se observa que el rendimiento del proceso de carbonización aumenta, conforme aumenta la concentración del agente impregnante; este hecho se ratifica con el TGA del precursor a las concentraciones utilizadas en el estudio, ya que a mayor concentración del agente impregnante mayor masa residual disponible para la carbonización debido a una mayor cantidad de materia volátil retenida. El calentamiento que se hace durante el prensado reduce la pérdida de materia volátil, aumentando la resistencia y guardando todos los estados de impregnación. Durante el tratamiento térmico el impregnante actúa

como un agente deshidratante favoreciendo la liberación de H₂ y O₂ al interior en forma de H₂O y CO_x o hidrocarburos. Al mismo tiempo, inhibe la pérdida de materia volátil y alquitranes que fijan el carbón y hacen que el sólido mejore su rendimiento. Este agente penetra en el interior de las partículas produciendo una fragmentación parcial de la celulosa y otros biopolímeros de estructura vegetal tales como hemicelulosa y lignina; las reacciones siguientes son la deshidratación y condensación permitiendo que más compuestos aromáticos se produzcan con apariencia de alquitranes, los cuales permanecen en la superficie de la partícula impregnada y actúan como aglomerante⁽¹¹⁾. Gracias a esto no es necesario el uso de ningún material que una las partículas del precursor, es decir la porosidad no se ve afectada por la presencia de binder después de la carbonización. Gracias a la impregnación del precursor con ZnCl₂, la masa es deformable con la presión, lo que permite la reducción del espacio entre partículas. En las tablas 1, 2 se observa que a una mayor presión de aglomerado de las partículas el rendimiento aumenta, este hecho puede explicarse debido a que a una mayor presión, el espacio entre partículas es menor, así hay una mayor retención de alquitranes y por lo tanto éstos se fijan para después ser transformados en carbón. La presión tiene un efecto directo en la resistencia mecánica de los discos porque está controla la cantidad de alquitranes destilados por la impregnación del precursor. El alquitran es liberado durante el tratamiento térmico en el horno, así llena el espacio entre partículas para después ser transformados en carbón⁽¹⁰⁾.

Apariencia de las estructuras

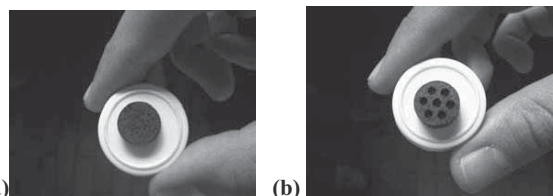


Figura 4. Fotografías de las estructuras sintetizadas. (a) Tipo disco, (b) Tipo honeycombs.

TABLA I

Características de las series Disco.

Serie Monolito	Radio de impregnación	Volumen de μ poro cm ³ g ⁻¹	Área BET m ² g ⁻¹	Rendimiento (YIELD)
MFD120	0,19	0,45	821	45,94%
MFD132	0,30	0,79	1523	50,83%
MFD148	0,46	0,65	1206	53,71%
MFD31	0,19	0,46	854	48,43%
MFD33	0,19	0,38	702	58,37%

TABLA II

Características de las series Honeycombs.

Serie Monolito	Radio de impregnación	Volumen de μ poro cm ³ g ⁻¹	Área BET m ² g ⁻¹	Rendimiento (YIELD)
MFD220	0,19	0,39	725	35,09%
MFD232	0,30	0,72	1315	45,05%
MFD248	0,46	0,62	1170	51,93%
MFD41	0,30	0,58	1091	49,34%
MFD43	0,30	0,53	1010	56,71%

Resistencia de las estructuras

A partir de las pruebas realizadas en la compresión axial a temperaturas entre 100-250 °C, y presiones entre 3500-6500 psi, se observó una ruptura de los monolitos cuando se prensa a una temperatura diferente de 150 °C, así mismo el aglomerado de las partículas del precursor mejora bajo esta condición y con presiones de 4500 y 6500 psi. Si se prensa en caliente a 150 °C, la pérdida de material volátil es escasa y las estructuras sintetizadas poseen buena resistencia mecánica durante todos los pasos de preparación, sin embargo, si se utilizan temperaturas superiores durante el conformado hay una pérdida considerable de materia volátil que afecta la resistencia y causa la fractura de las muestras durante el lavado, es decir la cantidad de alquitran que queda después de la compactación no permite la aglomeración de las partículas en el proceso de carbonización.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las microfotografías de las muestras seleccionadas son expuestas en las figuras 5, 6 se puede observar en ambos casos el desarrollo de la porosidad en regiones internas y externas de las estructuras, como se puede apreciar el disco (fig. 5a) tiene una estructura más compacta que los Honeycomb (fig. 6b), se nota el espacio vacío entre las partículas. Son comparables con las obtenidas en otros tra-

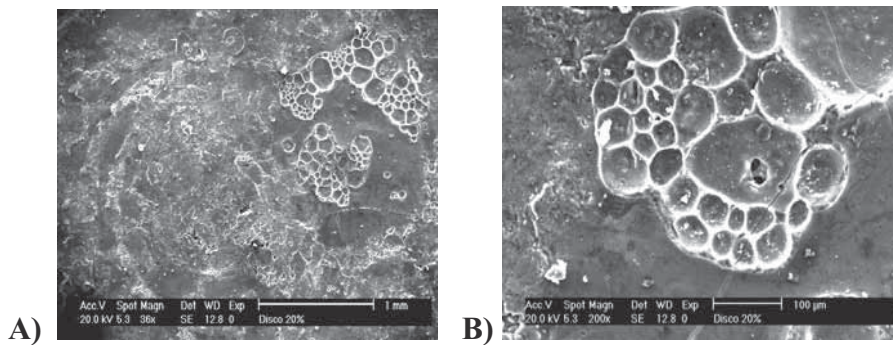


Figura 5. Microfotografías SEM disco 20%.

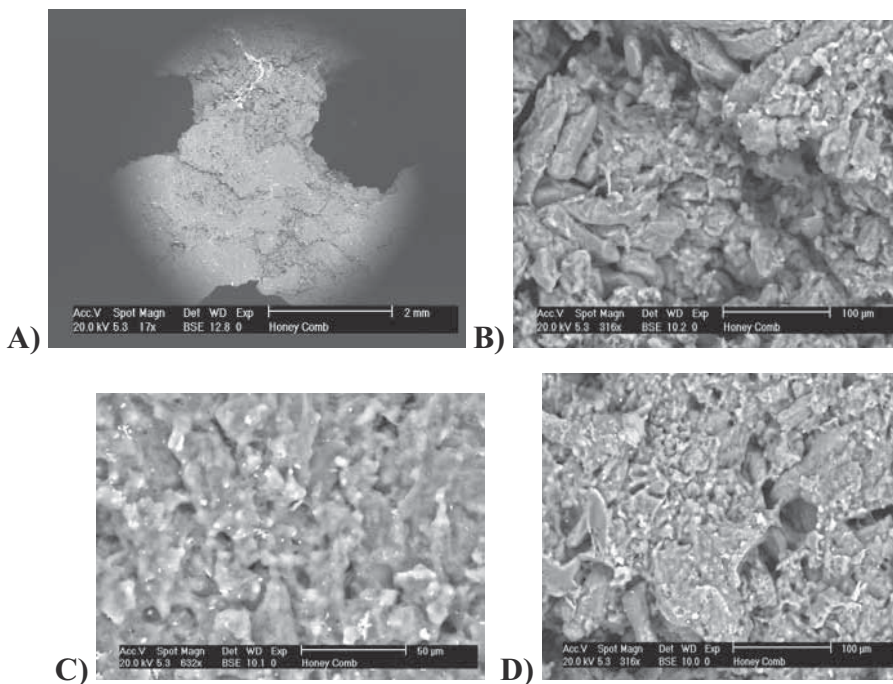


Figura 6. Microfotografías SEM Honeycomb 20%.

bajos similares⁽¹⁰⁻¹²⁻¹³⁾, la fig. 6a, muestra las perforaciones del honeycomb y las demás dimensionan pequeños puntos de la estructura.

Calorimetría de inmersión en benceno

En la figura 7, se aprecia la gráfica propia de la calorimetría de inmersión realizada para la serie MFD132, el primer pico corresponde al contacto entre el sólido y el benceno, el otro pico es una calibración realizada. En la tabla 3, se ilustran los valores de entalpía de inmersión en benceno, los valores obtenidos de entalpías de inmersión para las diferentes series de discos y honeycombs, muestran que a mayor área superficial mayor entalpía de inmersión (figura 8). Como se muestra en la tabla 3, se calculó el área por aproximación del área superficial accesible, (para esto se tomó como referencia un sólido no poroso Negro de Carbono de área superficial $30,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para calcular las entalpías específicas de la molécula sonda)⁽¹⁴⁾, comparándolas con los datos de las áreas calculadas por las isothermas de adsorción de N_2 se puede decir que las desviaciones no son tan significativas para las muestras, teniendo en cuenta que cada modelo tiene sus propias consideraciones y no hay un modelo absoluto para calcular áreas superficiales. Las consideraciones de este modelo es que el líquido solo moja la superficie y no se considera el llenado de los microporos.

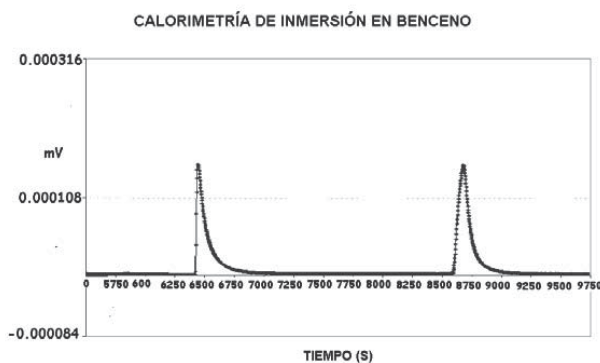


Figura 7. Calorimetría de inmersión de la serie MFDH32.

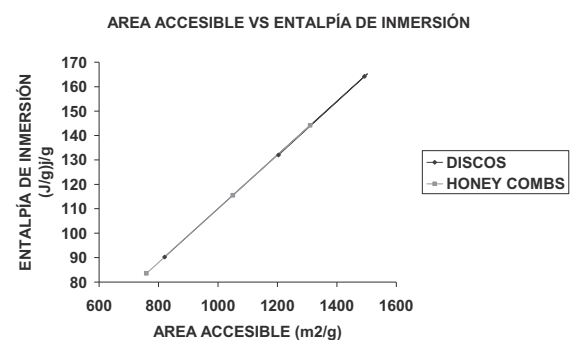


Figura 8. Relación entre el Área accesible y la entalpía de inmersión de discos y honeycombs.

TABLA III

Datos calorimetrías para las muestras seleccionadas.

Muestra	$-\Delta H_{\text{inm}}$ de la molécula sonda (Jg^{-1})	$-\Delta h$ específica de la molécula (m^2J^{-1})	SBET (m^2g^{-1})	Sacc (m^2g^{-1})
Negro de carbono	3,36	0,110	30,6	30
MFD120	90,25	0,110	821	820
MFD132	164,21	0,110	1523	1492
MFD148	132,04	0,110	1206	1203
MFH220	83,52	0,110	726	759
MFH232	144,13	0,110	1315	1310
MFH248	115,53	0,110	1170	1050

CONCLUSIONES

El uso de ZnCl_2 como agente impregnante es un buen método para la síntesis de monolitos de carbón activado utilizando como material precursor cáscara de coco, las estructuras que se obtiene poseen buenas características, estas se logran gracias al calentamiento que se realiza en los diferentes procesos de obtención y se recomienda su uso para la adsorción de diferentes compuestos. La temperatura de conformado por prensado de las partículas del precursor es un aspecto clave para la síntesis de las estructuras siendo $150\text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura apropiada, ya que a esta temperatura la pérdida de materia volátil es escasa y esto favorece la resistencia. Diez series de monolitos de carbón (discos y honeycombs) fueron preparadas, obteniendo áreas BET entre $702\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ – $1523\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con un volumen de microporo entre $0,38\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ – $0,79\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Las mejores características fueron obtenidas en las series MFD132 (discos) y MFH232 (honeycombs) las cuales se sintetizaron en las mismas condiciones, variando únicamente la forma de los monolitos. Se evaluó la influencia del radio de impregnación en el área BET y volumen de microporo encontrando un valor máximo en el desarrollo de la microporosidad y área a un rango de $0,3\text{ Xg}_{\text{Zn}}/\text{g}$ coco, así mismo se observó el aumento del rendimiento en el proceso de carbonización a mayor rango de impregnación, atribuido a una mayor masa residual disponible para la carbonización debido a una mayor cantidad de materia volátil retenida como lo muestra el análisis termogravimétrico. Además se estudió la influencia de la presión de conformado por prensado de las partículas del precursor en el área y volumen de microporo encontrando que a una mayor presión se obtiene menor volumen de microporo y mayor área BET.

Finalmente las calorimetrías de inmersión en benceno mostraron una relación directamente proporcional entre el área accesible y la entalpía, además los valores del área determinados mediante dos técnicas diferentes (Adsorción Física

de N_2 a 77 K y calorimetría de inmersión) no presentan desviaciones tan significativas para las muestras, teniendo en cuenta que cada modelo tiene sus propias consideraciones y no hay un modelo absoluto para calcular áreas superficiales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio Marco existente entre las Universidades de Los Andes (Colombia) y la Nacional de Colombia. Adicionalmente al Fondo de Investigaciones «Proyecto Semilla» de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (Colombia) por la financiación parcial de esta investigación. Adicionalmente el Prof. Moreno desea agradecer a la Universidad de los Andes, por la asignación del STAI, periodo que empleo parcialmente para finalizar este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- (1). Uribe, Tomás; Rojas, Néstor; Moreno, Juan C. En ciencias.uniandes.edu.co/pdf/lodos05.pdf, 1999.
- (2). M. Yates.; J. Blanco; P. Avila y M.P. Martin. *Microporous and Mesoporous Materials*, **37**, 201-208, 2000.
- (3). Peng, Y.L.; Tao, T.; Williams, J.L. *Carbon.*, **99**, 24th Biennial Conference on Carbon, Charlotte, 450-451, 1999.
- (4). Nakagawa, Y.; Molina-Sabio, M.; Reinoso, F. *Microporous and mesoporous materials*, 2007.
- (5). Medina Álvarez, B.F.; Villegas Aguilar, P.J.; de las Posas del Río, C.E. Centro de Estudio de Termo energética Azucarera, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central de Las Villas-La Plata, Argentina, 2003.
- (6). Rodríguez-Reinoso, Francisco; C. Almansa; M. Molina-Sabio. Universidad de Alicante. Patente: 2165784, 2003.
- (7). González, M.T.; Sepúlveda Escribano, A.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. *Langmuir*, **11**, 2151-2155, 1996.
- (8). Modorsky, S.L.; R.E. Krieger. Publicado Co. Melbourne, USA, 238-261, 1975.
- (9). Cytel. Agencia Iberoamericana de cooperación para el desarrollo. Libro contenedor de una compilación de trabajos de de la Red Temática V. F.: Red Iberoamericana de Adsorbentes para la Protección Ambiental. Editado por Francisco Rodríguez-Reinoso (ISBN: 84 - 96023 - 37 - 0). Noviembre, 2005.
- (10). C. Almansa; M. Molina-Sabio; F. Rodríguez-Reinoso. *Microporous and Mesoporous material*, **76**, 185-191, 2004.
- (11). F. Cartula; M. Molina-Sabio; F. Rodriguez-Reinoso. *Carbon*, **4**, 2113, 2003.
- (12). D. Lozano-Castelló; D. Cazorla-Amorós; A. Linares-Solano; D.F. Quinn.; *Carbón.*, **40**, 2817-2825, 2002.
- (13). Ruth, Ubago-Pérez; Francisco, Carrasco-Martín; David, Fairén-Jiménez; Carlos, Moreno-Castilla. *Microporous and Mesoporous Materials*, **92**, 64-70, 2006.
- (14). Silvestre, Albero J.; Gómez de Salazar, C.; Sepulveda Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. *Colloids and surfaces*, 151-165, 2004.

Feasibility of a Sequencing Reactor Operated in Batch and Fed-batch Mode Applied to Nitrification and Denitrification Processes

Roberta Albanez¹; Catarina S. A. do Canto¹; Suzana M. Ratusznei¹; José A. D. Rodrigues^{1*}; Marcelo Zaiat²; Eugenio Foresti².

¹Escola de Engenharia Mauá - Instituto Mauá de Tecnologia (EEM/IMT); Praça Mauá¹;

CEP 09580-900; São Caetano do Sul - SP; Brazil. ²Departamento de Hidráulica e Saneamento - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo (USP); Av. Trabalhador São-Carlense 400; CEP 13.566-590; São Carlos - SP; Brazil.

Viabilidad de un reactor operado en lotes secuenciales aplicado a procesos de nitrificación y desnitrificación

Viabilitat d'un reactor operat en lots seqüencials aplicat a processos de nitrificació i desnitrificació

Recibido: 31 de octubre de 2008; revisado: 24 de noviembre de 2008; aceptado: 26 de noviembre de 2008

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue el estudio de la viabilidad operacional de los procesos de nitrificación y desnitrificación en un reactor de lotes secuenciados (operación en lote y lote alimentado). El reactor era agitado mecánicamente y tenía un tubo alrededor del propulsor (*draft tube*) para facilitar la transferencia de materia de la fase líquida para la biomasa dispersa (aerobia) y granulada (anaerobia). Las variables ajustadas fueron: tiempo de aeración en la etapa de nitrificación; concentración de oxígeno disuelto; tiempo de alimentación para definición de las fases de operación por lotes y por lotes alimentados; concentración de la fuente exógena de materia orgánica utilizada como donador de electrones durante la etapa de desnitrificación y la carga volumétrica de nitrógeno amoniacal. El reactor (volumen de 5 L) fue mantenido a 30 ± 1 °C y trataba 1,0 o 1,5 L de agua residual en lotes de 8 h. Las concentraciones de nitrógeno amoniacal en la alimentación fueron 50 (condición 1) y 100 $\text{mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ (condición 2), resultando en 29 y 67 $\text{mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, respectivamente. Agua residual sintética y etanol fueron utilizados como fuente exógena de carbón. Las remociones de nitrógeno total fueron 94,4 y 95,9 % cuando el reactor fue operado bajo las condiciones 1 y 2, respectivamente. Bajas concentraciones de nitrito (0,2 y 0,3 $\text{mgN-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente) y nitrato (0,01 y 0,3 $\text{mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente) fueron detectadas en el efluente del reactor. Las remociones de nitrógeno amoniacal fueron 97,6 % y 99,6 % bajo las condiciones 1 y 2, respectivamente.

Palabras clave: Nitrificación/desnitrificación. Operación en lote. Operación en lote alimentado. Agua residual sintética. Fuente exógena de materia orgánica.

SUMMARY

The objective of this work was to study the operational feasibility of nitrification and denitrification processes in

a mechanically stirred sequencing batch reactor (SBR) operated in batch and fed-batch mode. The reactor was equipped with a draft-tube to improve mass transfer and contained dispersed (aerobic) and granulated (anaerobic) biomass. The following reactor variables were adjusted: aeration time during the nitrification step; dissolved oxygen concentration, feed time defining batch and fed-batch phases, concentration of external carbon source used as electron donor during the denitrification stage and volumetric ammonium nitrogen load in the influent. The reactor (5 L volume) was maintained at 30 ± 1 °C and treated either 1.0 or 1.5 L wastewater in 8-h cycles. Ammonium nitrogen concentrations assessed were: 50 (condition 1) and 100 $\text{mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ (condition 2), resulting in 29 and 67 $\text{mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, respectively. A synthetic medium and ethanol were used as external carbon sources (ECS). Total nitrogen removal efficiencies were 94.4 and 95.9% when the reactor was operated under conditions 1 and 2, respectively. Low nitrite (0.2 and 0.3 $\text{mgN-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$, respectively) and nitrate (0.01 and 0.3 $\text{mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, respectively) concentrations were detected in the effluent and ammonium nitrogen removal efficiencies were 97.6% and 99.6% under conditions 1 and 2, respectively.

Key words: Nitrification/denitrification. Batch and fed-batch reactor. Feasibility operation. Synthetic wastewater. External carbon source.

* Author to whom all correspondence should be addressed:
Phone Number +55-11-4239-3148,
Fax Number +55-11-4239-3131,
E-Mail rodrigues@maua.br.

RESUM

L'objectiu d'aquest treball és l'estudi de la viabilitat operacional dels processos de nitrificació i desnitrificació en un reactor de lots seqüencials (operació en lot i lot alimentat). El reactor s'agita mecànicament i té un tub envoltant el propulsor (*draft tube*) per facilitar la transferència de matèria de la fase líquida per la biomassa dispersa (aeròbia) y granulada (anaeròbia). Les variables ajustades són: temps d'aeració en l'etapa de nitrificació; concentració d'oxigen dissolt; temps d'alimentació per a definició de les fases d'operació per lots i per lots alimentats; concentració de la font exògena de matèria orgànica utilitzada com a donador d'electrons durant l'etapa de desnitrificació i la càrrega volumètrica de nitrogen amoniacal. El reactor (volum de 5 L) es manté a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ i tracta 1,0 o 1,5 L d'aigua residual en lots de 8 h. Les concentracions de nitrogen amoniacal en l'alimentació són 50 (condició 1) i 100 $100 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ (condició 2), resultant en 29 i $100 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, respectivament. S'empren aigua residual sintètica i etanol com a font exògena de carboni. Les eliminacions de nitrogen total són del 94,4 i 95,9% quan el reactor es fa operar sota les condicions 1 i 2, respectivament. Es detecten baixes concentracions de nitrit (0,2 i $0,3 \text{ mgN-NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$, respectivament) i nitrat (0,01 i $0,3 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, respectivament) a l'efluent del reactor. Les eliminacions de nitrogen amoniacal són del 97,6% i 99,6% sota les condicions 1 i 2, respectivament.

Mots clau: Nitrificació/desnitrificació. Operació en lot. Operació en lot alimentat. Aigua residual sintètica. Font exògena de matèria orgànica.

INTRODUCTION

Biological nitrification and denitrification processes have been widely used in the removal of nitrogen from municipal and industrial wastewaters, employing different reactor configurations. Particularly, sequencing batch reactors (SBR) have shown to be extremely flexible, relatively cheap and very efficient in the treatment of these wastewaters, as nitrification and denitrification processes require the existence of several sequencing zones, which include anaerobic (organic matter removal), aerobic (autotrophic ammonium removal by nitrification processes) and anoxic (heterotrophic nitrate removal by denitrification processes) zones^(1,2).

Denitrification is heterotrophic and therefore requires a carbon source. This carbon source is used as an electron donor (organic compound that is oxidized) in the reduction of nitrate to nitrogen gas. Utilization of carbon sources already present in the influent results in economy in the final process costs. However, low reaction rates may result as these sources are usually long-chain compounds⁽³⁾. Therefore, many investigations have been carried out in which short carbon chain compounds are added to the wastewater to reduce reaction and hydraulic detention times in the anoxic zones. These so-called «External Carbon Sources» (ECS) include: acetic acid, acetates, ethanol, methanol, glucose and methane, among others⁽⁴⁾. Canto *et al.*^(5,6) investigated the biological removal of ammonium nitrogen from synthetic wastewater in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) with recirculation of the liquid phase. The SBBR, maintained at $30 \pm 1^\circ\text{C}$, had a working volume of 1.8 L and contained immobilized biomass on polyurethane foam. The effect of biomass type, as well as feed (batch and/or fed-batch operation modes) and aeration (continuous or intermittent) strategies were analyzed. The presence of an autotrophic aerobic sludge showed to

be essential for nitrification startup, despite publications stating the existence of heterotrophic organisms capable of nitrifying organic and inorganic nitrogen compounds at low dissolved oxygen concentrations⁽⁷⁾. With regard to feed strategy, batch operation (wastewater) followed by fed-batch (carbon source) seemed to be the most adequate. Regarding aeration strategy, intermittent aeration presented the best results. Under these optimal conditions of feed and aeration strategy, the effect of four external carbon sources was analyzed: ethanol, acetate, synthetic carbon medium and methanol which acted as electron donors in the denitrifying process. Total nitrogen removal efficiencies obtained were 78.4, 78.0 and 76.3% for ethanol, acetate and synthetic carbon medium, respectively. Nitrite, nitrate and ammonium nitrogen concentrations in the effluent were, respectively: 0.1, 5.7 and $1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for ethanol; 0.2, 4.1 and $1.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for acetate and 0.2, 6.7 and $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for synthetic carbon medium. On the other hand, methanol, even at low concentrations (50% of the calculated stoichiometric value for complete denitrification), caused increased accumulation of nitrate and ammonium nitrogen in the effluent.

The main objective of this work was to study the operational feasibility of biological removal of ammonium nitrogen from a synthetic wastewater employing a mechanically stirred sequencing reactor containing a mixed sludge and equipped with a draft-tube. Stirring and draft-tube were used to improve mass transfer between the substrate in the wastewater and the microorganisms in the sludge. The reactor was operated in sequencing batch and fed-batch mode to improve the nitrification (aerobic autotrophic process) and denitrification (anoxic heterotrophic process) phases. A mixed sludge was used with dispersed (aerobic) and granulated (anaerobic) biomass to perform both biological phases (nitrification and denitrification) in a same tank. The results obtained were compared to those from an SBBR (Sequencing Batch Biofilm Reactor) operated under similar conditions, and indicated that the investigated system has potential for large-scale use.

MATERIALS AND METHODS

Inoculum

Two types of biomass were used: (i) an aerobic autotrophic biomass from a prolonged aeration activated sludge system treating domestic wastewater, and (ii) an anaerobic heterotrophic biomass from an up-flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) treating wastewater from a poultry slaughterhouse. It should be pointed out that the aerobic microorganisms were in a dispersed state and the anaerobic ones in granulated state. The reason for using these two types of microorganism was to improve the operation feasibility of the two stages involved in the removal of ammonium nitrogen, i.e. nitrification (aerobic and autotrophic) and denitrification (anoxic and heterotrophic), in a same tank. The reactor was inoculated with 1 L of each microorganism type. Inoculum concentrations from the UASB in terms of total solids (TS) and total volatile solids (TVS) were about $62.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $51.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, whereas those from the activated sludge reactor with continued aeration were $2.3 \text{ gTS} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.6 \text{ gTVS} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively.

Synthetic wastewater (SWN)

The synthetic wastewater (SWN), fed during the batch stage and with concentration around 100 mgCOD/L , was prepared with sucrose ($7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), starch ($22.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), cellulose ($6.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), meat extract ($41.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), soybean oil ($10.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), NaCl ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),

CaCl₂·2H₂O (0.9 mg.L⁻¹), NaHCO₃ (initially 500 mg.L⁻¹), commercial detergent for soybean oil emulsification (3 drops.L⁻¹) and NH₄Cl as ammonium nitrogen source.

Two influent ammonium concentrations were analyzed: 50 (condition 1) and 100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ (condition 2). NH₄Cl concentrations were about 195.6 and 391.2 mg.L⁻¹, respectively. Concentrations of the remaining components were maintained under both conditions.

The substrate (without nitrogen source) was sterilized (121°C, 15 min) in order to maintain the original physico-chemical properties of the synthetic wastewater and to prevent natural degradation due to contamination by microorganisms during the assays.

The low concentration of organic matter in the SWN was used to favor aerobic autotrophic nitrification. The synthetic wastewater used in this study, with composition (in terms of carbohydrates, proteins and lipids) similar to domestic sewage, was formulated to simulate the effluent of an anaerobic reactor⁽⁶⁾. The ammonium concentration levels used varied between medium and high strength (50 and 100 mg.L⁻¹, respectively), as suggested by Metcalf and Eddy⁽²²⁾, for untreated domestic wastewater.

The purpose of using synthetic feed instead of real field wastewater was to work with a reference influent, i.e., a wastewater previously used in other works⁽⁹⁾, of which the anaerobic biodegradability is already known. This enables a more reliable analysis of the effect of operation mode (feed strategy, inoculum, aeration periods, external carbon source etc.).

External carbon sources (ECS)

During the experiments, an assessment was made of the performance of two different carbon sources used as electron donors in the reduction of nitrate to nitrogen gas in the denitrification stage:

(i) **External carbon source 1 (ECS 1):** with composition equal to the previously described synthetic wastewater, except for the ammonium nitrogen source, and with concentration varying between 100 and 500 mgCOD.L⁻¹ during the experiment.

(ii) **External carbon source 2 (ECS 2):** ethanol solution buffered with NaHCO₃ (approximately 370 mg.L⁻¹), with concentration varying between 300 and 700 mgCOD.L⁻¹ during the experiment.

Organic matter concentration of the two investigated carbon sources was varied, and consequently the C/N ratio, to discover the optimum operation conditions, i.e., those that would result in highest nitrogen removal efficiencies. Optimum ethanol concentration for concentrations of 50 and 100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ were 99.0 mgC₂H₅OH.L⁻¹ (approximately 300 mgCOD.L⁻¹) and 182.0 mgC₂H₅OH.L⁻¹ (approximately 550 mgCOD.L⁻¹), respectively.

Experimental set-up

A scheme of the system used in the experiments is shown in Figure 1. The reactor (BIOFLO III[®], New Brunswick Scientific Co.) had a work volume of 5.0 L (total capacity of 6.0 L). Mechanical stirring at 150 rpm was provided through a three-blade ($\phi_i = 5.7$ cm) helix type impeller located 13.5 cm from the reactor bottom.

To improve circulation of the medium a draft-tube ($\phi_{DT} = 7.6$ cm; L = 15.0 cm) was placed in the reactor at 6.0 cm from the reactor bottom. The stirring frequency adopted was based on previous studies⁽¹⁰⁾, where the same reactor was employed to assess the removal efficiency of carbonaceous organic matter from the previously described synthetic wastewater. It should be mentioned that the liquid level in the reactor was always maintained above the draft-tube to ensure perfect homogenization of the medium. If this condition were not met the external liquid would

not flow into the draft-tube and mixing would only be effective inside the tube.

Experimental procedure

The reactor was operated in sequencing batch and fed-batch mode. In the batch mode the reactor was fed with the synthetic wastewater containing the ammonium nitrogen source, whereas in the fed-batch mode the external carbon source was fed. Feeding and discharge were accomplished by diaphragm pumps.

An automation system, consisting of timers, provided for on/off switching of the pumps and the stirrer to execute the feeding stages (batch and fed-batch), stirring, settling and discharge. Aeration was performed intermittently, i.e., during fed-batch operation aeration was interrupted. System temperature was controlled at 30 ± 1°C and each cycle lasted 8 hours.

The operational conditions studied were *condition 1* where the influent concentration was 50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ for 80 days and *condition 2* where the influent concentration was 100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ for 30 days.

The study of the biological ammonium nitrogen removal process started by varying aeration time (t_a) and dissolved oxygen concentration (DO), which was controlled by means of the air flow applied during the nitrification step. The t_a varied from 1.5 to 4.0 h during the 8-h cycle and air flow rate from 1.5 to 4.0 L.min⁻¹.

After improvement of the nitrification stage, the fed-batch feed time (t_{FB}) and external carbon source concentration (C_{FB}) were varied. The t_{FB} ranged from 1.0 to 4.0 h and C_{FB} from 100 to 700 mgCOD.L⁻¹. It should be mentioned that the best system operation conditions were first defined during application of a load of 29 mgN-NH₄⁺.L⁻¹.d⁻¹ (50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹). After process improvement, influent organic ammonium nitrogen load was increased to 67 mgN-NH₄⁺.L⁻¹.d⁻¹ (100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹) in order to assess system performance after this perturbation. The time distribution of the implemented experimental conditions is summarized in Table 1.

Analytical methods

System monitoring was done according to *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*⁽²³⁾ and the following were quantified: filtered and unfiltered substrate concentration in the effluent as COD (C_s, C_f) – method 5220 D; non-volatile and volatile total solids and

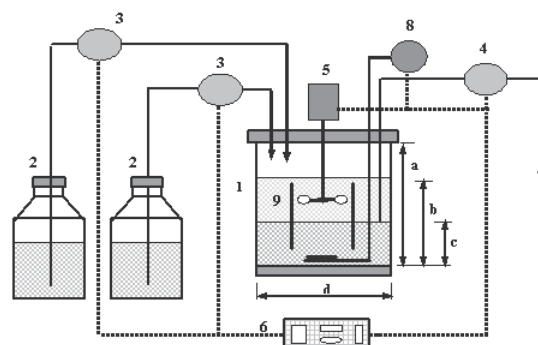


Figure 1. Schematic representation of the mechanically stirred sequencing batch/fed-batch reactor equipped with a draft-tube [1 – reactor (a = 26 cm; b = 20 cm; c = 16 cm; d = 18 cm); 2 – influent reservoirs (SWN and ECS); 3 – feed pumps; 4 – dewatering pump; 5 – agitation system with helix impeller; 6 – pumps control unit; 7 – effluent outlet; 8 – aeration system; 9 – draft-tube; ææ hydraulic lines; – power lines].

TABLE I

Time distribution of the operational conditions implemented during the cycles.

	0 - 480	10	60	120	180	240	300	360	420	440	470
SWN feeding		■									
Aeration		■	■	■	■	■					
ECS feeding				■	■	■	■	■	■	■	
Agitation		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Sedimentation											■
Discharge											■

Notes:

Assay period (improvement/stabilization): 80 and 30 days for conditions 1 and 2, respectively; sedimentation period: 30 min for both conditions; air flow: 2 and 4 l.min⁻¹ for conditions 1 and 2, respectively; organic matter concentration in fed-batch mode: 300 and 550 mgCOD.l⁻¹ for conditions 1 and 2, respectively.

total suspended solids (TS, TSS, TVS, VSS) – methods 2540 B, 2540 D and 2540 E; bicarbonate alkalinity (BA) – method 2320 B modified by Ripley *et al.*⁽¹¹⁾; total volatile acids (TVA) – method 2310 B modified by Dilallo and Albertson⁽¹²⁾; pH – method 4500-H⁺; ammonium nitrogen (N-NH₄⁺) – methods 4500-NH₃ B and 4500-NH₃ C; organic nitrogen (N-Org) – method 4500-N_{org} B; nitrite nitrogen (N-NO₂⁻) – method 4500-NO₂⁻ B; and nitrate nitrogen (N-NO₃⁻) – method 4500-NO₃⁻ B.

The concentrations of total solids (TS) and total volatile solids (TVS) in the inoculum were measured as follows. The mixed liquor in the reactor was left to stand for about 6 h for solids settling. Afterwards, the supernatant was discarded and the settled solids were weighed. A sample was taken from the previously weighed settled portion and analyzed as to total solids and total volatile solids according to *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*⁽²³⁾ (Methods 2540 B and 2540 E). Concentrations of TS_i and TVS_i in the reactor were determined from the values relative to the sample, given the proportionality between the masses of the sample and the mixed liquor. To determine biomass concentration in the reactor per total volume of liquid (C_x), the previously encountered value of TVS was divided by the work volume of the reactor (5.0 L). After stabilization of the monitored variables at the final cycle condition, the following concentration profiles were run to accompany reactor behavior during a cycle: C_S; BA; TVA; pH; N-NO₂⁻; N-NO₃⁻; N-NH₄⁺; N-Org; DO and ORP. During profile runs, intermediate volatile acids (IVA) samples (1.0 μL) were analyzed by gas chromatography, using a gas chromatograph HP6890 with flame ionization detector (FID) at 300°C and an HP-INNOWAX column (length 30 m; column ID 0.25 mm; film thickness 0.25 μm; phase ratio 250). The injector temperature was kept at 250°C; the oven was held at 100°C for 3 min, after which it was heated at a rate of 5°C.min⁻¹ to 180°C, and held at that temperature for 5 min. H₂ (30 mL.min⁻¹), N₂ (33 mL.min⁻¹) and synthetic air (300 mL.min⁻¹) were used as carrier/flame gas, make-up gas and flame gas, respectively. The split/splitless ratio was 1:20. Dissolved oxygen concentration (DO) and redox potential (ORP) were measured using specific probes.

The experimental data obtained during monitoring were statistically analyzed by Microsoft Excel[®] software, where the standard deviations of the monitored parameters were calculated. The number of samples used for estimation is specified in Table 2. Nitrogen time profiles, because of the sample volume required for analytical methods (about

250 mL), were run only once, i.e., they were not run in duplicate. It should be mentioned that the maximum volume of wastewater that could be sampled per cycle without affecting bioreactor behavior was 10% of the total work volume (5 L). Hence, only two samples were taken during the second cycle of the day. For the entire 8-h cycle 10 cycles (or 5 days) were required to analyze the different forms of nitrogen. COD and alkalinity profiles were run in one cycle each, usually after nitrogen profiles. Profiles were run in a way to perturb system behavior as little as possible.

Mathematical reactor performance calculation

Reactor performance was analyzed through equations (1) to (15). In these calculations it is important to take into account the periods of batch and fed-batch operation⁽⁶⁾:

$$\% (N-NO_2^-)_{Produced} = \frac{(N-NO_2^-)_{Ei} \cdot V_{Ei} - (N-NO_2^-)_{B} \cdot V_B}{(N-NH_4^+)_{B} \cdot V_B} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\% (N-NO_3^-)_{Produced} = \frac{(N-NO_3^-)_{Ei} \cdot V_{Ei} - (N-NO_3^-)_{B} \cdot V_B}{(N-NH_4^+)_{B} \cdot V_B} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\% (N-NH_4^+)_{Removed} = \frac{(N-NH_4^+)_{B} \cdot V_B - (N-NH_4^+)_{Ei} \cdot V_{Ei}}{(N-NH_4^+)_{B} \cdot V_B} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\% (N-Org)_{Removed} = \frac{(N-Org)_B \cdot V_B - (N-Org)_{Ei} \cdot V_{Ei}}{(N-Org)_B \cdot V_B} \cdot 100 \quad (4)$$

$$\% (N-Total)_{Removed} = \frac{(N-Total)_B \cdot V_B - (N-Total)_{Ei} \cdot V_{Ei}}{(N-Total)_B \cdot V_B} \cdot 100 \quad (5)$$

$$\left(\frac{BA}{N-NH_4^+} \right) = \frac{(BA)_B \cdot V_B + (BA)_{FB} \cdot V_{FB} - (BA)_{Ei} \cdot V_{Ei}}{(N-Org)_B \cdot V_B} \quad (6)$$

$$VNLf = n \cdot \frac{(N-NH_4^+)_{B} \cdot V_B}{V_R} \quad (7)$$

$$SNLF = \frac{VNLf}{C_x} \quad (8)$$

TABLE II

Average values of the monitored parameters in the influent and effluent during development of conditions 1 (50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹) and 2 (100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹).

Parameters	Condition 1		Condition 2	
	Influent	Effluent	Influent	Effluent
C _B (mg.L ⁻¹)	98.7 ± 5.6 (4)	-	104.3 ± 11.8 (9)	-
C _{FB} (mg.L ⁻¹)	300.2 ± 10.1 (4)	-	528.5 ± 50.5 (9)	-
C _S (mg.L ⁻¹)	-	44.3 ± 13.9 (4)	-	20.7 ± 5.0 (9)
C _T (mg.L ⁻¹)	-	115.2 ± 21.2 (4)	-	17.8 ± 6.5 (9)
ε _S (%)	-	73.3 ± 8.3 (4)	-	91.5 ± 2.1 (9)
ε _T (%)	-	30.7 ± 10.7 (4)	-	92.7 ± 2.7 (9)
VOL _B (mgCOD.L ⁻¹ .d ⁻¹)	59.2	-	62.6	-
VOL _{FB} (mgCOD.L ⁻¹ .d ⁻¹)	90.1	-	158.6	-
BA (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Batch	313.2 ± 24.3 (4)	Batch	194.8 ± 9.5 (7)
	Fed-batch		Fed-batch	
TVA (mgHAc.L ⁻¹)	Batch	21.7 ± 5.1 (4)	Batch	14.0 ± 4.8 (7)
	Fed-batch		Fed-batch	
pH	8.5 ± 0.1 (4)	8.0 ± 0.02 (4)	8.6 ± 0.1 (4)	8.2 ± 0.1 (7)
V _{Ef} (L)	-	1.5 ± 0.02 (6)	-	1.5 ± 0.01 (6)
VSS (mg.L ⁻¹)	10.0 (1)	22.0 (1)	13.2 (1)	20.1 (1)
N-NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0.0 (1)	0.2 ± 0.1 (4)	0.0 (1)	0.3 ± 0.2 (6)
N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0.0 (1)	0.01 ± 0.03 (4)	0.0 (1)	0.3 ± 0.4 (5)
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	48.3 ± 1.0 (8)	0.8 ± 0.2 (7)	111.5 ± 3.2 (7)	0.3 ± 0.2 (9)
N-Org (mg.L ⁻¹)	5.8 ± 2.6 (7)	1.0 ± 0.8 (7)	13.1 ± 2.1 (5)	2.5 ± 1.8 (5)

Note: number in brackets refers to the number of data used to calculate averages.

$$VNLR = n \cdot \frac{(N-NH_4^+)_{B} \cdot V_B - (N-NH_4^+)_{Ef} \cdot V_{Ef}}{V_R} \quad (9)$$

$$SNLR = \frac{VNLR}{C_X} \quad (10)$$

$$\frac{C}{N} = \frac{C_B \cdot V_B + C_{FB} \cdot V_{FB}}{(N-NH_4^+)_{B} \cdot V_B} \quad (11)$$

$$VOL_B = n \cdot \frac{C_B \cdot V_B}{V_R} \quad (12)$$

$$VOL_{FB} = n \cdot \frac{C_{FB} \cdot V_{FB}}{V_R} \quad (13)$$

$$\epsilon_S = \frac{(C_B \cdot V_B + C_{FB} \cdot V_{FB}) - (C_{ES} \cdot V_{Ef})}{(C_B \cdot V_B + C_{FB} \cdot V_{FB})} \quad (14)$$

$$\epsilon_T = \frac{(C_B \cdot V_B + C_{FB} \cdot V_{FB}) - (C_{ET} \cdot V_{Ef})}{(C_B \cdot V_B + C_{FB} \cdot V_{FB})} \quad (15)$$

RESULTS AND DISCUSSIONS

The monitoring results obtained when the system was operated under condition 1 (50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹) for 80 days and under condition 2 (100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹) for 30 days are shown in Tables 2 and 3, and Figures 2 to 4. The profiles along the cycle, obtained as soon as stability was reached, are shown in Figures 5 to 7. In Table 2 and Figures 2 to 4 the numbers in brackets and the time axis refer to the number of data and the time used to calculate the average values of each variable, respectively. It should be mentioned that only values obtained during reactor stability were used to this end, resulting in average values with low standard deviation. In Figures 2 to 4, numbers 1 and 2 refer to conditions 1 and 2, respectively.

With regard to the inoculum, 30.7 g of total solids (ST) and 24.6 g of total volatile solids (SVT) were detected in the reactor (5.0 L), these concentrations resulted in 6.1 gST.L⁻¹ and 4.9 gSVT.L⁻¹, respectively. These values were used to calculate the specific variables in Table 3.

Condition 1:50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹

From Figures 2a and 2b and Table 2 it can be seen that after 14 days of operation organic matter concentrations were less than 55 mgCOD/L, resulting in an average organic matter removal efficiency of 73.3% (filtered samples). Regarding unfiltered samples, organic matter removal effi-

TABLE III
Performance parameters of the process.

Parameter	50 mgN-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹	100 mgN-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹
% (N-NO ₂) _{Produced}	0.7	0.4
% (N-NO ₃) _{Produced}	0.0	0.4
% (N-NH ₄) _{Removed}	97.6	99.6
% (N-Org) _{Removed}	74.1	71.4
% (N-Total) _{Removed}	94.4	95.9
BA/N-NH ₄ ⁺ (mgCaCO ₃ .(mgN-NH ₄ ⁺) ⁻¹)	2.8	2.1
C/N	5.2	3.3
VNLF (mgN-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	29.0	67.0
SNLF (mgN-NH ₄ ⁺ .g ⁻¹ .d ⁻¹)	6.0	13.8
VNLR (mgN-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	28.3	66.7
SNLR (mgN-NH ₄ ⁺ .g ⁻¹ .d ⁻¹)	5.8	13.7

Note: C_x = 4.9 gTVS.L⁻¹.

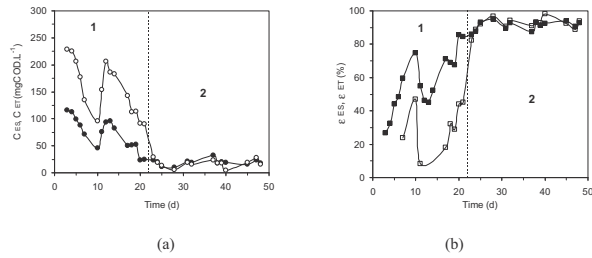


Figure 2. (a) Organic matter concentration in the filtered effluent C_s (●) and in the unfiltered effluent C_T (○), and (b) organic matter removal efficiency in the filtered effluent ε_s (■) and in the unfiltered effluent ε_T (□) (50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ and (□) 100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹).

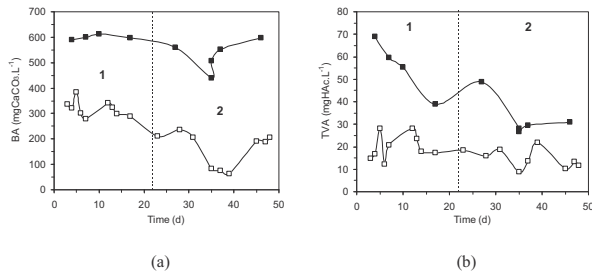


Figure 3. (a) Bicarbonate alkalinity (BA) and total volatile acids (TVA) in the influent (■) and in the effluent (□) (50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ and (□) 100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹).

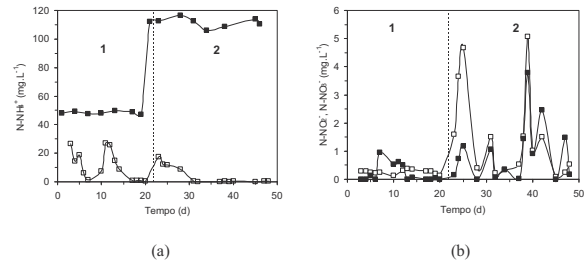


Figure 4. (a) Influent (■) and effluent (□) ammonium nitrogen concentrations (N-NH₄⁺); (b) effluent concentration of nitrite - N-NO₂ (□) and nitrate - N-NO₃ (■) (1: 50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹; 2: 100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹). Notation in the graphs: a - aeration period and b - anoxic period.

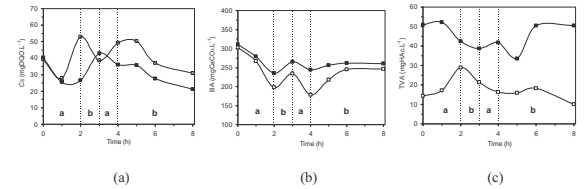


Figure 5. Effluent profiles for (a) organic matter concentration (C_s), (b) bicarbonate alkalinity (BA) and (c) total volatile acids (TVA): (■) 50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ and (□) 100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹. Notation in the graphs: a - aeration period and b - anoxic period.

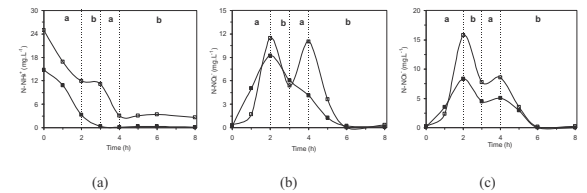


Figure 6. Effluent concentration profiles for (a) ammonium (N-NH₄⁺), (b) nitrite (N-NO₂), and (c) nitrate (N-NO₃): (■) 50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ and (□) 100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹. Notation in the graphs: a - aeration period and b - anoxic period.

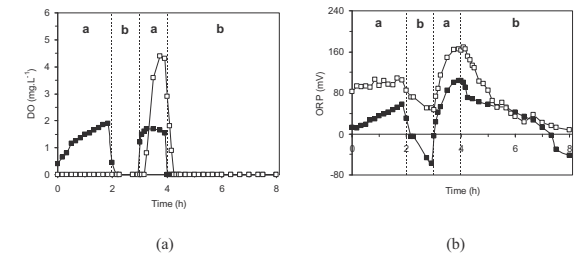


Figure 7. Profiles for (a) dissolved oxygen concentrations (DO) and (b) oxidation-reduction potential (ORP): (■) 50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ and (□) 100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹. Notation in the graphs: a - aeration period and b - anoxic period.

ciency was lower (30.7%) because of a large amount of solids in the reactor (mainly fragments from granulated and dispersed biomass). It should be mentioned that on calculating the efficiency the concentrations of influent organic matter fed during the batch operation (1.0 L containing $98.7 \pm 5.6 \text{ mgCOD.L}^{-1}$, i.e. $59.2 \text{ mgCOD.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), as well as the ECS added during fed-batch (0.5 L containing $300.2 \pm 10.1 \text{ mgCOD.L}^{-1}$, i.e., $90.1 \text{ mgCOD.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$) were considered, as shown in Equations 14 and 15.

According to Pambrum *et al.*⁽¹³⁾ the denitrification rate depends on the carbon and energy sources used and on the carbon to nitrogen (C/N) ratio. Low C/N ratios may cause nitrite or nitrate accumulation⁽¹⁴⁾, whereas the dissimilative reduction to ammonium may occur at high C/N ratios⁽¹⁵⁾ and harm the denitrification process. Therefore, during the monitoring period the external carbon source concentration (and consequently C/N ratio) was varied to encounter the optimum operation conditions, i.e., those that result in the highest total nitrogen removal efficiencies. The average value obtained during system stabilization was $300.2 \pm 10.1 \text{ mgCOD.L}^{-1}$ ($99.0 \text{ mgC}_2\text{H}_5\text{OH.L}^{-1}$), which resulted in a C/N ratio of 5.2 (Table 3), considering concentrations of organic matter fed during batch and fed-batch operation, as shown in Equation (11).

It should be mentioned that under condition 1, during the denitrification stage, two different carbon sources acting as electron donors in the reduction reaction of nitrate to nitrogen gas, were used. The assay was initiated using the synthetic carbon medium, i.e., «external carbon source 1» (ECS 1), which presented a composition similar to that of the SWN but without the ammonium nitrogen source. This procedure was based on a work of Canto *et al.*⁽⁶⁾, who assessed the performance of four different carbon sources (synthetic carbon medium, acetate, ethanol and methanol) during the denitrification stage in an SBBR with recirculation of the liquid phase. The authors observed that, except for methanol, all sources showed good performance during the denitrification stage with total nitrogen removal efficiencies exceeding 75%. However, after the experimental period of 50 days using the mechanically stirred SBR containing a draft-tube, the denitrification process was unsatisfactory and nitrate concentrations in the effluent remained around $30 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{L}^{-1}$ (only 40% ammonium nitrogen removal efficiency). This was likely due to the fact that the synthetic carbon medium contained difficult to degrade substances. In addition the environment encountered by the auto-immobilized denitrifying microorganisms was not favorable for their metabolic activities. The synthetic medium was, therefore, replaced by the more readily degradable ethanol, which showed good efficiency already during the first 15 operation days.

With regard to bicarbonate alkalinity, in Table 2 it can be observed that alkalinity was consumed during the cycle. However, influent alkalinity was insufficient to maintain the system buffered during the cycle, which was confirmed by the effluent pH value (8.0 ± 0.02). It can be seen from Figure 3a that BA_{EF} varied between 280 and $380 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, remaining around $313.2 \pm 24.3 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ up to the end of the experiment (stabilization period). Influent and effluent total volatile acids concentrations (measured by the titration method) varied during the assay, but maximum effluent values did not exceed 30 mgHAc.L^{-1} (Figure 3b and Table 2). This indicates that the system requires a «reserve» of influent alkalinity to maintain stability, even with no significant volatile acids production. It should be mentioned that both wastewaters used in the assays (SW and ECS) supplied alkalinity to the system, as exposed in Table 2.

According to Fujii *et al.*⁽¹⁶⁾ for every oxidized N-NH_4^+ molecule, two alkaline molecules are consumed and for every reduced N-NO_3^- molecule, only one is formed. During the

monitoring period, 2.8 mgCaCO_3 were consumed per mgN-NH_4^+ , value below the theoretical one (7.1 mgCaCO_3 per mgN-NH_4^+) described by Kim and Hao⁽¹⁷⁾. These authors obtained a BA/NH_4^+ ratio of 8.5 mgCaCO_3 per mgN-NH_4^+ , in a step-feed alternated anoxic-oxic system, where the environmental conditions required for aerobic nitrification and anoxic denitrification are created. This value probably depends on the particularities of each system defining the process direction. In this case, buffering both influents (synthetic wastewater and external carbon source) possibly contributed to maintaining BA_{EF} at high levels and consequently the $\text{BA}/\text{N-NH}_4^+$ ratio.

Figures 4a and 4b show the concentrations of ammonium nitrogen, nitrite and nitrate throughout the experiment. It can be seen that only at day 15 N-NH_4^+ concentrations in the effluent attained values below 1.0 mg.L^{-1} , resulting in ammonium nitrogen removal efficiency of 97.6% (Table 2). Nitrite concentrations (Figure 4b and Table 2) remained below $0.4 \text{ mgN-NO}_2^+.\text{L}^{-1}$ during the entire assay, whereas nitrate concentrations reached almost $1.0 \text{ mgN-NO}_3^+.\text{L}^{-1}$ at day 7 and at day 13 this ion was no longer detected in the medium. The ammonification process (transformation of organic nitrogen into ammonium nitrogen) also showed to be effective. In Table 3 an effluent organic nitrogen removal efficiency of 74.1% can be seen. These results show that implementing the experimental protocol, defined after adjustment of some process variables (aeration time, dissolved oxygen concentration, feed time and concentration of the ECS, and influent ammonium nitrogen volumetric load), improved the biological nitrification and denitrification processes in the mechanically stirred SBR provided with a draft tube. Moreover, the microorganisms involved in these processes encountered favorable environmental conditions for developing the conventional metabolic route of ammonium nitrogen removal, i.e., complete nitrification with subsequent reduction of the formed nitrate. The difference between organic matter removal efficiency of filtered and unfiltered samples, due to low solids retention of the fine solids and/or of the dispersed biomass also did not affect system performance.

In general, during the stabilization period the average effluent concentrations were $0.2, 0.01, 0.8$ and 1.0 mg.L^{-1} for nitrite, nitrate, ammonium nitrogen and organic nitrogen, respectively (Table 2). Total and ammonium nitrogen removal efficiencies were found to be 94.4 and 97.6%, respectively. The removal rate of ammonium nitrogen was $28.3 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ (i.e., $5.8 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{g}^{-1}.\text{d}^{-1}$), confirming the high ammonium nitrogen removal efficiency of the process when compared to the applied rate of $29.0 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ (i.e., $6.0 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{g}^{-1}.\text{d}^{-1}$). Additionally, only 0.7% of produced nitrite and no nitrate remained in the system (Table 3).

Condition 2: $100 \text{ mgN-NH}_4^+.\text{L}^{-1}$

Similar to condition 1, the external carbon source (ECS 2) concentration in the fed-batch mode was varied (between 300 and 700 mgCOD.L^{-1}) during the assay in order to obtain an optimal concentration for maximizing total nitrogen removal. The average value found was $528.5 \pm 50.5 \text{ mgCOD.L}^{-1}$ (i.e. $158.6 \text{ mgCOD.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$). COD values obtained for unfiltered influent samples ($17.8 \pm 6.5 \text{ mgCOD.L}^{-1}$) were close to those obtained for the filtered samples ($20.7 \pm 5.0 \text{ mgCOD.L}^{-1}$), indicating good solids retention, which was not observed when the reactor was operated at the previous condition (Figure 2a and Table 2). At these terms organic matter removal efficiencies for filtered and unfiltered samples were $91.5 \pm 2.1\%$ and $92.7 \pm 2.7\%$, respectively, which allows using the system as a residual COD treatment system.

Theoretically, even after doubling influent ammonium nitrogen load, the best C/N ratio under condition 1 should have

been maintained. However, this behavior was not observed and the calculated C/N ratio (Equation 11) was 3.3 (Table 3). This likely occurred because of the operation mode of the reactor, i.e., batch followed by fed-batch. Therefore, concentrations of the organic matter fed in both operation modes were considered in the calculation and a lower ratio was obtained. Moreover, it was observed that organic matter concentrations above 550 mgCOD.L⁻¹ led to a probable dissimilative reduction of nitrate to ammonium nitrogen, which was minimized by maintaining the organic matter concentration at 550 mgCOD.L⁻¹ in the fed-batch mode. It is therefore necessary to assess to what extent the C/N ratio may be considered constant when the ammonium load varies. This parameter should thus be used with care in treatment plant designs. Also, it should be pointed out that at both conditions C/N ratio was varied to encounter the best operation conditions, i.e., those that would result in the highest total nitrogen removal efficiencies.

Figures 3a and 3b and Table 2 contain the results of bicarbonate alkalinity and total volatile acids obtained during reactor monitoring. Higher alkalinity consumption is seen relative to condition 1, likely due to the increase in influent ammonium nitrogen concentration and the high nitrification efficiency (Figures 4a and 4b and Tables 2 and 3). Despite this fact, there was no need to double the value of the influent alkalinity relative to condition 1, i.e., influent alkalinity remained around 524 mg mgCaCO₃.L⁻¹ (considering both batch and fed-batch operations), whereas under condition 1 total influent alkalinity was approximately 600 mgCaCO₃.L⁻¹. At these results, influent and effluent pH values were 8.6 ± 0.1 and 8.2 ± 0.1, respectively, demonstrating the excellent buffering capacity of the system at the implemented operation conditions.

On comparing conditions 1 and 2, variation in bicarbonate alkalinity between influent (considering batch and fed-batch feeding) and effluent was 129.6 and 231.4 mgCaCO₃.L⁻¹, respectively, indicating an almost proportional increase. This information is useful for future applications of this system to actual wastewater treatment plants, which often present varying concentrations. With regard to BA/N-NH₄⁺ ratio, 2.1 mgCaCO₃ per mgN-NH₄⁺ were consumed. This value was also below the theoretical value described by Kim and Hao⁽⁷⁾ of 7.1 mgCaCO₃ per mgN-NH₄⁺. As already mentioned this value probably depends on the particularities of each system that define the process direction. Influent and effluent total volatile acids concentrations (measured by titration method) also varied, but their maximum values did not exceed 70 mgHAc.L⁻¹ during the assay and the average effluent concentration was 14.0 ± 4.8 mgHAc.L⁻¹ (Table 2).

Increase in influent ammonium load from 29.0 mgN-NH₄⁺.L⁻¹.d⁻¹ (6.0 mgN-NH₄⁺.g⁻¹.d⁻¹) to 67.0 mgN-NH₄⁺.L⁻¹.d⁻¹ (13.8 mgN-NH₄⁺.g⁻¹.d⁻¹) obviously led to higher ammonium and organic nitrogen concentrations in the influent. Consequently, larger amounts of nitrite and nitrate were formed during the cycle, when compared to the values of condition 1. In Figures 4a and 4b the behavior of the concentrations of ammonium nitrogen, nitrite and nitrate during system monitoring can be observed. Within a week of operation under condition 2, effluent ammonium nitrogen concentration already attained minimum values (<0.4 mg.L⁻¹), ratifying the high ammonium nitrogen removal rate of the system (66.7 mgN-NH₄⁺.L⁻¹.d⁻¹ or 13.7 mgN-NH₄⁺.g⁻¹.d⁻¹).

Nitrite and nitrate concentrations, on their turn, varied over time. However, the maximum values attained were 5.0 and 3.7 mg.L⁻¹ nitrite and nitrate, respectively. In an attempt to reduce these values both the concentration of the external carbon source fed during the denitrification stage and the air flow rate (from 2 to 4 L.min⁻¹) were increased, thus increasing the C/N ratio. Increase in air flow rate and, consequently, the dissolved oxygen con-

centration favored oxidation of accumulated nitrite to nitrate, which was readily reduced because of the appropriate applied C/N ratio. It should be mentioned that increase in C/N did not imply dissimilative reduction of nitrate to ammonium nitrogen, and so the latter remained at minimum levels.

Under stable system the following results were obtained: only 0.4% of nitrite and nitrate remained in the system and about 99.6, 71.4 and 95.9% of ammonium, organic and total nitrogen were removed, respectively (Table 3). These results show that even on doubling influent ammonium nitrogen concentration, the microorganisms involved in the process encountered an appropriate environment for the development of their metabolic functions, because of the optimal defined operation conditions implemented during the experiment. Moreover, the reactor maintained robustness and presents a promising alternative to treat wastewaters containing ammonium nitrogen concentrations between medium and high strength wastewaters (50 and 100 mg.L⁻¹, respectively), as suggested by Metcalf and Eddy⁽²³⁾, for untreated domestic wastewater.

Operating variable profiles under conditions 1 and 2

After stabilization (considering the monitored variables at cycle values) of the reactor during development of conditions 1 (C-1) and 2 (C-2), operating variable profiles were run and results are shown in Figures 5 to 7. These Figures aid in the understanding of the kind of biotransformation that occurs in the sequencing processes. The letter «a» in the Figures refers to the aeration period, that is, when the nitrification step took place. The letter «b» refers to the periods at which aeration was interrupted (anoxic phase), i.e., where the denitrification process took place (Table 1).

Figure 5a shows the organic matter concentration profiles relative to the two investigated conditions. In both cases rapid consumption can be seen during the first hour of the cycle, probably by the facultative heterotrophic microorganisms, as the system was aerated during the first two hours to favor nitrification. Under condition 1 organic matter concentration (about 16 mgCOD.L⁻¹) slightly increased between hour 2 and 3, when the reactor was fed in the fed-batch mode with external carbon source. Despite this increase in organic matter concentration and interruption of aeration, Figure 6a shows that the nitrification process (with subsequent decrease in formed nitrate) was not harmed. COD was then gradually consumed until the end of the cycle despite operation conditions (aeration or fed-batch feeding). Under condition 2 the organic matter concentration behavior was better defined, that is, higher concentrations at the beginning of the fed-batch operation and gradual consumption throughout the period were obtained. Residual organic matter concentrations were 21.2 and 30.9 mgCOD.L⁻¹ for conditions 1 and 2, respectively.

As previously mentioned, for every oxidized N-NH₄⁺ molecule, two alkaline molecules are consumed and for every reduced N-NO₃⁻ molecule, one is formed⁽¹⁶⁾. This behavior can be verified in Figure 5b, where alkalinity is seen to be consumed during the periods where the system was aerated (represented by the letter «a») and where the nitrification process was more intense. On the other hand, in the periods where aeration was interrupted (represented by the letter «b») accumulation of bicarbonate alkalinity occurred. The equilibrium between the periods with and without aeration assured pH buffering of the medium. This is confirmed by the pH values throughout the cycles (7.5 to 8.0).

Total volatile acids (titration method varied throughout the cycle under the two investigated conditions. However, TVA concentrations under condition 1 were about 30% higher than those under condition 2 (Figure 5c). This behavior

might be a result of the higher amount of carbonaceous organic matter required to reduce all the nitrate formed during operation under condition 2, where influent ammonium nitrogen concentration was twice as high and obviously generated a higher amount of nitrate. In other words, a higher amount of organic matter was diverted to the denitrification process during development of condition 2, causing less generation of acids in relation to condition 1, as VNLf (from 29.0 to 67.0 mgN-NH₄⁺.L⁻¹.d⁻¹) was doubled and VOL_{FB} (from 90.1 to 158.6 mgCOD.L⁻¹.d⁻¹) did not increase at the same proportion.

It should be mentioned that no intermediate volatile acids (acetic, propionic, isobutyric, isovaleric, valeric and caproic) were detected by gas chromatography analysis during the cycle under any of the conditions. The chromatographic method measures the individual concentrations of some acids, such as: acetic, propionic, butyric, valeric and isovaleric acid. On the other hand, formic and lactic acids were only detected by titration. The concentrations of the acids that could be measured by chromatography were well below the detection limits and were therefore measured by the titration method.

Figures 6a to 6c contain the concentration profiles for ammonium nitrogen, nitrite and nitrate for conditions 1 and 2. Under condition 1, all ammonium nitrogen was practically oxidized at hour three of the cycle (Figure 6a). Under condition 2, despite residual ammonium nitrogen (2.7 mgN-NH₄⁺.L⁻¹) at the end of the cycle, removal efficiency was 99.3%. This shows that the implemented operation conditions improved the ammonium nitrogen removal process. In Figure 6b it can be observed that under condition 1, nitrite (N-NO₂) concentration reached 9.2 mg.L⁻¹ at hour

two of the cycle. Nitrite was then slowly oxidized up to hour six when concentration reached almost zero. Similar behavior was observed for nitrate (N-NO₃), which attained maximum concentration of 8.3 mg.L⁻¹, also at hour two and was completely reduced at the end of hour six (Figure 6c).

Under condition 2, nitrite and nitrate concentrations presented similar behavior to that observed at the previous condition. N-NO₂ showed concentrations of about 11.0 mg.L⁻¹ during the periods of aeration. Nitrate attained maximum value (15.8 mg.L⁻¹) at hour two of the cycle. Both nitrogen forms disappeared from the system up to hour six, demonstrating the good efficiency of the reactor in removing ammonium nitrogen from liquid effluents. It was therefore concluded that in both cases reactor operation could be reduced from 8 to 6 hours, implying an increase in cycles and consequently the ability to treat larger volumes of wastewater a day.

Figures 7a and 7b contain profiles for dissolved oxygen concentration (DO) and redox potential (ORP), respectively. Under condition 1, DO concentration reached 2.0 mg.L⁻¹ during periods of aeration. Under condition 2, DO was detected only at hour three, i.e., in the second aeration period. However, DO was rapidly consumed and disappeared completely when aeration ceased. This might have occurred because of the high ammonium nitrogen concentration in the influent, which allowed the N-NH₄⁺ oxidizing microorganisms to rapidly consume the oxygen dissolved in the medium.

With regard to ORP, during condition 1 the system presented typical behavior of aerobic/anoxic systems, that is, ORP was positive in the aerobic zones and negative in the anoxic ones. On the other hand, during condition 2, ORP

TABLE IV

Comparison between reactors R-1 (SBR with disperse and granulated biomass and mechanical agitation) and R-2 (SBR with immobilized biomass and liquid-phase circulation).

	Reactor 1 (R-1)		Reactor 2 (R-2) ^(5,6)	
	C-1	C-2	C-1	C-2
VNLf (mgN-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	29.0	67.0	58.4	118.5
SNLf (mgN-NH ₄ ⁺ .g ⁻¹ .d ⁻¹)	6.0	13.8	1.8	3.7
VNLR (mgN-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	28.3	66.7	54.8	115.7
SNLR (mgN-NH ₄ ⁺ .g ⁻¹ .d ⁻¹)	5.8	13.7	1.7	3.6
N-NO ₂ ⁻ - effluent (mg.L ⁻¹)	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.2	0.07 ± 0.01	0.17 ± 0.03
N-NO ₃ ⁻ - effluent (mg.L ⁻¹)	0.01 ± 0.03	0.3 ± 0.4	6.4 ± 1.9	20.4 ± 0.8
N-NH ₄ ⁺ - effluent (mg.L ⁻¹)	0.8 ± 0.2	0.3 ± 0.2	1.8 ± 0.7	1.4 ± 0.7
N-NH ₄ ⁺ - influent (mg.L ⁻¹)	48.3 ± 1.0	111.5 ± 3.2	51.1 ± 1.1	103.7 ± 3.3
C _T (mgDQO.L ⁻¹)	115.2 ± 21.2	17.8 ± 6.5	26.8 ± 8.2	25.1 ± 5.8
C/N	5.2	3.3	5.2	2.4
TS _i (mg.L ⁻¹)	6.1		37.6	
TVS _i (mg.L ⁻¹)	4.9		31.3	
V _R (L)	5.0		2.1	

Individual characteristics of the systems:

R-1 – Mechanically stirred SBR containing granulated (anaerobic/anoxic) and dispersed biomass (aerobic), draft-tube, 8-h cycle, ethanol as ECS;

R-2 - SBR with immobilized biomass, circulation of the liquid phase, 12-h cycle, synthetic wastewater as ECS.

Other characteristics were common to both systems, like: operation mode, temperature, composition of the wastewater containing nitrogen source and ammonium nitrogen source. C-1 and C-2 refer to conditions 1 and 2, respectively.

presented positive values throughout the entire cycle. The conclusion thus reached is that due to complexity of the system ORP can not be considered a process control parameter, as in other systems^(17, 18, 19, 20, 21).

In general, the experimental protocol allows understanding the main steps of this process and can be used to make changes in order to establish the optimal operation conditions for maximum nitrogen removal efficiencies.

Canto *et al.*⁽⁶⁾ employed a 1.9-L SBR (R-2) containing immobilized biomass, with recirculation of the liquid phase, operated with 12-h cycles and used synthetic carbon medium as ECS. The remaining operation conditions were similar to those employed in the current investigation. The authors assessed reactor behavior during ammonium nitrogen removal from a synthetic wastewater containing 50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ (C-1) and, afterwards 100 mgN-NH₄⁺.L⁻¹ (C-2). They verified that when the reactor was fed with 50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹, ammonium and total nitrogen removal efficiencies were 93.8 and 72.2%, respectively. Effluent nitrite and nitrate concentrations were 0.07 and 6.4 mg.L⁻¹, respectively. On the other hand, when ammonium nitrogen concentration was twice as high, a residual of 20.4 mgN-NO₃⁻.L⁻¹ in the effluent resulted (34.4% of the produced nitrate). At these terms 97.6% of ammonium nitrogen and 66.7% of total nitrogen were removed.

Table 4 contains a comparison between the reactor developed in the current investigation (designated R-1) and that developed by Canto *et al.*⁽⁶⁾ (designated R-2). The volumetric feed load of ammonium nitrogen was higher in R-2. Analogously, in this system a higher nitrogen volumetric removal load was observed. The ammonium nitrogen removal efficiency was high at C-1 and C-2, however, at C-2 a relatively high amount of nitrate accumulated in the effluent, which did not decrease even at a longer cycle length.

Regarding specific loads (feed and removed), R-1 presented the highest values because of the smaller amount of TVS_i, despite the larger work volume. The higher amount of TVS_i (about 6 times higher) in R-2 was a result of biomass immobilization which reduced solids retention in the reactor. On the other hand, despite the smaller amount of biomass, R-1 showed improved denitrification ability at the two investigated conditions. R-1 also presented a higher C/N ratio. However, as already mentioned the C/N ratio was adjusted to prevent either accumulation of nitrite and nitrate in the effluent or dissimilative reduction of nitrate to ammonium nitrogen. Hence, the residual nitrate in R-2 (C-2) was generated even when the system operated at optimum conditions. Despite the differences, both reactors show great potential for application in the removal of ammonium nitrogen from wastewaters.

CONCLUSIONS

The mechanically stirred reactor with a draft-tube operated in batch and fed-batch sequencing mode containing a mix of dispersed (aerobic) and granulated (anaerobic) biomass showed high ammonium nitrogen removal efficiencies, indicating its potential in the post treatment of liquid effluents. When the reactor was fed with 50 mgN-NH₄⁺.L⁻¹, total nitrogen removal efficiency amounted to 94.4%. When ammonium nitrogen concentration was twice as high, total nitrogen removal efficiency equaled 95.9%. These results are ratified by the low concentrations of nitrite (0.2 and 0.3 mg.L⁻¹), nitrate (0.01 and 0.3 mg.L⁻¹), ammonium nitrogen (0.8 and 0.3 mg.L⁻¹) and organic nitrogen (1.0 and 2.5 mg.L⁻¹) in the effluent and by the high ammonium nitrogen removal efficiencies, which amounted to 97.6 and 99.6%, respectively. The buffering capacity of the system was demonstrated by the high effluent bicarbonate alkalinity values and by the pH values around 8.0 at both investigated conditions. Moreover, production of total volatile acids was relatively low in the cycles (< 70 mgHAc.L⁻¹). Under both conditions, based on the concentrations profiles for nitrite and nitrate, aeration and feeding time in the fed-batch mode may be readjusted to reduce cycle length from 8 to 6 hours. These profiles allow insight into the main stages of the processes (nitrification/denitrification) and can be used to make changes in the reactor to establish the best operation conditions for possible increases in the applied ammonium load. From ORP profiles it became clear that ORP can not be considered a process control parameter, as in other systems, probably due to the complexity of the system. Finally, the denitrification stage showed to be strongly affected by the C/N ratio. An increase in this ratio implied a probable dissimilative reduction of nitrate to ammonium nitrogen, with increase in ammonium nitrogen concentration in the final effluent. On the other hand, lower C/N ratios led to lower total nitrogen removal efficiency. For both investigated conditions, C/N ratios were 5.2 and 3.3, respectively. These results restrict the use of the C/N ratio as a design parameter, indicating this ratio should be used with care in designing treatment plants.

lity values and by the pH values around 8.0 at both investigated conditions. Moreover, production of total volatile acids was relatively low in the cycles (< 70 mgHAc.L⁻¹). Under both conditions, based on the concentrations profiles for nitrite and nitrate, aeration and feeding time in the fed-batch mode may be readjusted to reduce cycle length from 8 to 6 hours. These profiles allow insight into the main stages of the processes (nitrification/denitrification) and can be used to make changes in the reactor to establish the best operation conditions for possible increases in the applied ammonium load. From ORP profiles it became clear that ORP can not be considered a process control parameter, as in other systems, probably due to the complexity of the system.

Finally, the denitrification stage showed to be strongly affected by the C/N ratio. An increase in this ratio implied a probable dissimilative reduction of nitrate to ammonium nitrogen, with increase in ammonium nitrogen concentration in the final effluent. On the other hand, lower C/N ratios led to lower total nitrogen removal efficiency. For both investigated conditions, C/N ratios were 5.2 and 3.3, respectively. These results restrict the use of the C/N ratio as a design parameter, indicating this ratio should be used with care in designing treatment plants.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (processes numbers 05/51702-9, 05/57340-1 and 06/51418-1). We gratefully acknowledge the contribution of Dr. Baltus C. Bonse in the revision of this paper.

NOTATION

Symbols

- BA – Bicarbonate alkalinity (mgCaCO₃.L⁻¹)
- BA/N-NH₄⁺ – Bicarbonate alkalinity consumed per ammonium nitrogen removed from the system (mgCaCO₃.L⁻¹.(N-NH₄⁺)⁻¹)
- BA_B – Bicarbonate alkalinity in the batch mode (mgCaCO₃.L⁻¹)
- BA_{Ef} – Bicarbonate alkalinity in the effluent (mgCaCO₃.L⁻¹)
- BA_{Fb} – Bicarbonate alkalinity in the fed-batch mode (mgCaCO₃.L⁻¹)
- C/N – Ratio of the total influent organic matter by the ammonium nitrogen
- C_B – Influent organic matter concentration in the batch mode (mgCOD.L⁻¹)
- C_{Fb} – Influent organic matter concentration in the fed-batch mode (mgCOD.L⁻¹)
- C_s – Filtered organic matter concentration in the effluent (mgCOD.L⁻¹)
- C_T – Unfiltered organic matter concentration in the effluent (mgCOD.L⁻¹)
- C_x – Biomass concentration in the reactor per total volume of liquid (mgTVS.L⁻¹)
- DO – Dissolved oxygen concentration (mg.L⁻¹)
- IVA – Intermediate volatile acids (mg.L⁻¹)
- L – Draft-tube height (cm)
- n – Number of cycles per day
- (N-NO₂-)_B – Concentration of nitrite nitrogen in the batch mode (mg.L⁻¹)

$(\text{N-NO}_2^-)_{\text{Ef}}$ – Concentration of nitrite nitrogen in the effluent (mg.L^{-1})

$\%(\text{N-NO}_2^-)_{\text{Produced}}$ – Percent nitrite nitrogen produced by the system (%)

$(\text{N-NO}_3^-)_{\text{B}}$ – Concentration of nitrate nitrogen in the batch mode (mg.L^{-1})

$(\text{N-NO}_3^-)_{\text{Ef}}$ – Concentration of nitrate nitrogen in the effluent (mg.L^{-1})

$\%(\text{N-NO}_3^-)_{\text{Produced}}$ – Percent nitrate nitrogen produced by the system (%)

$(\text{N-NH}_4^+)_{\text{B}}$ – Concentration of ammonium nitrogen in the batch mode (mg.L^{-1})

$(\text{N-NH}_4^+)_{\text{Ef}}$ – Concentration of ammonium nitrogen in the effluent (mg.L^{-1})

$\%(\text{N-NH}_4^+)_{\text{Removed}}$ – Percent ammonium nitrogen removed from the system (%)

$(\text{N-Org})_{\text{B}}$ – Concentration of organic nitrogen in the batch mode (mg.L^{-1})

$(\text{N-Org})_{\text{Ef}}$ – Concentration of organic nitrogen in the effluent (mg.L^{-1})

$\%(\text{N-Org})_{\text{Removed}}$ – Percent organic nitrogen removed from the system (%)

$(\text{N-Total})_{\text{B}}$ – $(\text{N-NO}_2^-) + (\text{N-NO}_3^-) + (\text{N-NH}_4^+) + (\text{N-Org})$ (mg.L^{-1})

$(\text{N-Total})_{\text{Ef}}$ – Concentration of total nitrogen in the effluent (mg.L^{-1})

$\%(\text{N-Total})_{\text{Removed}}$ – Percent total nitrogen removed from the system (%)

ORP – Oxidation-reduction potential (mV)

SNLF – Specific ammonium nitrogen loading fed to the system ($\text{mgN-NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)

SNLR – Specific ammonium nitrogen loading removed from the system ($\text{mgN-NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)

t_{a} – Aeration time (h)

t_{FB} – Fed-batch feeding time (h)

TS – Total solids in influent or effluent (mg.L^{-1})

TS_i – Total solids in inoculum (mg.L^{-1})

TSS – Total suspended solids in influent or effluent (mg.L^{-1})

TVA – Total volatile acids (mgHAc.L^{-1})

TVS – Total volatile solids in influent or effluent (mg.L^{-1})

TVS_i – Total volatile solids in inoculum (mg.L^{-1})

V_{B} – Synthetic wastewater (containing ammonium nitrogen) volume fed in the batch mode (1.0 L)

V_{Ef} – Dewatered volume (1.5 L)

V_{FB} – External carbon source volume fed in the fed-batch mode (0.5 L)

VNLF – Volumetric ammonium nitrogen loading fed to the system ($\text{mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)

VNLR – Volumetric ammonium nitrogen loading removed from the system ($\text{mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)

VOL_{B} – Volumetric organic loading in the batch mode

VOL_{FB} – Volumetric organic loading in the fed-batch mode

V_{R} – Work volume (5.0 L)

VSS – Volatile suspended solids in influent or effluent (mg.L^{-1})

Greek letters

ϵ_{S} – Filtered organic matter removal efficiency (%)

ϵ_{T} – Unfiltered organic matter removal efficiency (%)

ϕ_i – Impeller diameter (cm)

ϕ_{DT} – Draft-tube diameter (cm)

Abbreviations

C-1 – condition 1, i.e., ammonium nitrogen concentration equal to $50 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$

C-2 – condition 2, i.e., ammonium nitrogen concentration equal to $100 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$

COD – Chemical oxygen demand

ECS – External carbon source

FID – Flame ionization detector

R-1 – Mechanically stirred reactor with granulated (anoxic) and dispersed biomass (aerobic)

R-2 – Reactor with immobilized biomass and recirculation of the liquid phase

SBR – Sequencing batch reactor

SBBR – Sequencing batch biofilm reactor

SWN – Synthetic wastewater

UASB – Up-flow anaerobic sludge blanket

BIBLIOGRAPHY

- ⁽¹⁾ P. Ilies and D.S. Mavinic. The effect of decreased ambient temperature on the biological nitrification and denitrification of a high ammonium landfill leachate. *Water Research*, **35**, 2065-2072, 2001.
- ⁽²⁾ D. Obaja; S. Macé and J. Mata-Alvarez. Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater. *Bioresource Technology*, **96**, 7-14, 2005.
- ⁽³⁾ N.R. Louzeiro; D.S. Mavinic; W.K. Oldham; A. Meisen and I.S. Gardner. Methanol-induced biological nutrient removal kinetics in a full-scale sequencing batch reactor. *Water Research*, **36**, 2721-2732, 2002.
- ⁽⁴⁾ M. Henze; P. Harremoës; J.C. Jansen and E. Arvin. *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*, Springer, Germany, 1997.
- ⁽⁵⁾ C.S.A. Canto; S.M. Ratusznei; J.A.D. Rodrigues; M. Zaiat and E. Foresti. Feasibility of nitrification/denitrification in a sequencing batch biofilm reactor with liquid circulation applied to post-treatment. *Bioresource Technology*, **99**, 644-654, 2008.
- ⁽⁶⁾ C.S.A. Canto; S.M. Ratusznei; J.A.D. Rodrigues; M. Zaiat; E. Foresti. Effect of ammonia load on efficiency of nitrogen removal in an SBBR with liquid-phase circulation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **25**, 275-289, 2008.
- ⁽⁷⁾ m.c.m. Van Loosdrecht and m.s.m. Jetten. Microbiological conversions in nitrogen removal. *Water Science Technology*, **38**, 1-7, 1998.
- ⁽⁸⁾ J.T. Sousa and E. Foresti. Domestic sewage treatment in an upflow anaerobic sludge blanket-sequencing batch reactor system. *Water Science Technology*, **33**, 73-84, 1996.
- ⁽⁹⁾ D.M. Pinheiro; S.M. Ratusznei; J.A.D. Rodrigues; M. Zaiat and E. Foresti. Fluidized ASBR treating synthetic wastewater: effect of recirculation velocity. *Chemical Engineering Processing*, **479**, 184-191, 2008.
- ⁽¹⁰⁾ R. Michelan; T.R. Zimmer; J.A.D. Rodrigues; S.M. Ratusznei; D. Moraes; M. Zaiat and E. Foresti. Effect of impeller types and mechanical agitation on the mass transfer and power consumption aspects of ASBR operation treating synthetic wastewater. *Journal Environmental Management*, 2008. (in press - <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.08.003>)
- ⁽¹¹⁾ L.E. Ripley; W.C. Boyle and J.C. Converse. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal Water Pollution Control Federation*, **58**, 406-411, 1986.
- ⁽¹²⁾ R. Dillalo and O.E. Albertson. Volatile acids by direct titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **3**, 356-365, 1961.

⁽¹³⁾. V. Pambrum; E. Paul and M. Spérandio. Treatment of nitrogen and phosphorus in highly concentrated effluent in SBR and SBBR processes. *Water Science Technology*, **50**, 269-276, 2004.

⁽¹⁴⁾. A. Mohseni-Bandpi and D.J. Elliot. Groundwater denitrification with alternative carbon source. *Water Science Technology*, **38**, 237-243, 1998.

⁽¹⁵⁾. B. Gejlsbjerg; L. Frette and P. Westermann. Dynamics of N₂O production from activated sludge. *Water Research*, **32**, 2113-2121, 1998.

⁽¹⁶⁾. S. Fujii. Theoretical analysis on nitrogen removal of the step-feed anoxic-oxic activated sludge process and its application for the optimal operation. *Water Science Technology*, **34**, 459-466, 1996.

⁽¹⁷⁾. H. Kim and O.J. Hao. pH and oxidation-reduction potential control strategy for optimization of nitrogen removal in an alternating aerobic-anoxic system. *Water Environmental Research*, **73**, 95-102, 2001.

⁽¹⁸⁾. F.A. Koch and W.K. Oldham. Oxidation-reduction potential – A tool for monitoring, control and optimization of biological nutrient removal systems. *Water Science Technology*, **17**, 259-281, 1985.

⁽¹⁹⁾. P. Caulet; B. Bujon; J.P. Philippe; F. Lefreuve and J.M. Audic. Upgrading of wastewater treatment plants for nitrogen removal: industrial application of an automated aeration management based on ORP evolution analysis. *Water Science Technology*, **37**, 41-47, 1998.

⁽²⁰⁾. A. Klapwijk; E. Brouwer; E. Vrolijk and K. Kujawa. Control of intermittently aerated nitrogen removal plants by detection endpoints of nitrification and denitrification using respirometry only. *Water Research*, **32**, 1700-1703, 1998.

⁽²¹⁾. H.W. Zhao and D.S. Mavinic; W.K. Oldham; F.A. Koch. Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in a two-stage intermittent aeration process treating domestic sewage. *Water Research*, **33**, 961-970, 1999.

⁽²²⁾. Metcalf and Eddy, Inc., *Wastewater Engineering – Treatment and Reuse*, McGraw-Hill, New York, 4th edn., 2003.

⁽²³⁾. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Washington, USA 19th edn, 1995.

A high-performance liquid chromatography method for determination of flavonoids in dipalmitoylphosphatidylcholine liposome solutions

Else Lemp^{1*}, Antonio L. Zanocco¹, Germán Günther¹ and Javier Morales².

¹Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica, Olivos 1007, Casilla 233, Santiago, Chile.

²Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Ciencias y Tecnología Farmacéutica, Olivos 1007, Casilla 233, Santiago, Chile.

Un metodo de cromatografía líquida de alta resolución para la determinación de flavonoides en liposomas de dipalmitoilfosfatidilcolina

Un mètode de cromatografia líquida d'alta resolució per a la determinació de flavonoids en liposomes de dipalmitoilfosfatidilcolina

Recibido: 9 de febrero de 2009; aceptado: 12 de febrero de 2009

RESUMEN

Se desarrolla un método de cromatografía de alta eficiencia (HPLC) para la determinación de cuatro flavonoides: rutina, morina, quercitina y 3-hidroxi flavona, incorporados a liposomas de dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC), que permite cuantificar su consumo después de reaccionar con oxígeno molecular singulete. El método HPLC emplea elución isocrática y detección con arreglo de diodos (DAD). La separación cromatográfica de estos componentes se realiza en una columna analítica C18 y se utiliza una mezcla de solventes formado por agua: acetonitrilo:ácido acético; 74,5:24,5:1 v/v. Esto permite obtener una buena resolución de los picos correspondientes a los cuatro flavonoides, sin interferencias de la matriz ni de los productos de reacción. La respuesta del método es lineal ($r > 0,999$) en un amplio rango de concentración y confiable, lo que permite estudiar la cinética de consumo de los flavonoides en reacciones con oxígeno molecular singulete en sistemas microorganizados de surfactantes lipídicos.

Palabras clave: HPLC. Flavonoides. Liposomas. Oxígeno Molecular Singulete. Fosfolípidos.

SUMMARY

A high-performance liquid chromatography (HPLC) method for the determination of four different flavonoids, rutin, morin, quercetin, and 3-hydroxyflavone in dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) liposome solutions has been developed. The method allows to quantify their consumption upon reaction with singlet molecular oxygen. The actual HPLC method uses an isocratic elution and detection. The chromatographic separation of these components is achieved using a C18 analytical column with a water:acetonitrile:acetic acid mixture 74.5:24.5:1 v/v. The peaks for the four flavonoids are well resolved

and free from matrix interference and reaction products. The method has been found to be linear ($r > 0.999$) over a wide concentration range and reliable to perform kinetic studies in which singlet molecular oxygen is involved and the time dependent consumption of flavonoids in a microorganized system composed by lipidic surfactants is monitored.

Key words: HPLC. Flavonoids. Liposomes. Singlet Molecular Oxygen. Phospholipids.

RESUM

Es desenvolupa un mètode de cromatografia d'alta eficiència (HPLC) per a la determinació de quatre flavonoids: rutina, morina, quercitina i 3-hidroxi flavona, incorporats a liposomes de dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC), que permet quantificar el seu consum després de reaccionar amb oxigen molecular singlet. El mètode HPLC empra elució isocràtica i detecció amb arranjament de diodes (DAD). La separació cromatogràfica d'aquests components es realitza en una columna analítica C18 i s'utilitza una barreja de solvents formats per aigua: acetonitril:àcid acètic; 74,5:24,5:1 v/v. Això permet obtenir una bona resolució dels pics corresponents als quatre flavonoids, sense interferències de la matriu ni dels productes de reacció. La resposta del mètode és lineal ($r > 0,999$) en un ampli rang de concentració i fiable, el que permet estudiar la cinètica de consum dels flavonoids en reaccions amb oxigen molecular singlet en sistemes microorganitzats d'agents tensioactius lipídics.

Mots clau: HPLC. Flavonoids. Liposomes. Oxigen Molecular Singlet. Fosfolípidos.

Phone 56-2-9782877

Fax 56-2-9782868

e-mail: elemp@ciq.uchile.cl

1. INTRODUCTION

Flavonoids play a critical role in vegetal biology. They are widely distributed in fruits and vegetables and in plant food products, such as tea, coffee, cocoa, beer, wine among others^(1, 2). As a large group of bioactive chemicals, they have diverse biological functions. Flavonoids are essential to plant life controlling the auxin levels, which regulate plant growth and differentiation. Flavonoids in plants also act as antifungal and germicide, conferring coloration that can contribute to the pollination phenomena, fixing metals as iron and copper and making food unpalatable to predators. Structurally, flavonoids are diphenylpyranes (C6-C3-C6) consisting of two aromatic rings linked through three carbons forming an oxygenated heterocycle. Flavonols and flavones are flavonoids of particular importance. Foods containing high levels of such flavonoids show considerable antioxidant activity and free radical scavenging ability⁽³⁾. It was also indicated from epidemiological studies that their consumption reduces the risk of cancer and cardiovascular diseases⁽⁴⁻⁹⁾. The wide distribution of flavonoids in nature and the therapeutic importance of their use have promoted the development of a large number of detection and quantitation analytical methods pairing with an explosive increase of studies evaluating their biomedical properties. The qualitative and quantitative determination of flavonoid derivatives in natural matrices is a difficult task even for modern analytical techniques. Up to now, analysis of flavonoids is carried out by thin-layer chromatography⁽¹⁰⁻¹²⁾, gas chromatography^(13,14), capillary electrophoresis⁽¹⁵⁻²⁰⁾, electrochemical measurements⁽²¹⁻²²⁾ and high-performance liquid chromatography (HPLC)⁽²³⁻³³⁾. On the other hand, flavonoid derivatives are very efficient singlet oxygen quenchers in the lipidic environment of biological systems because they react very rapidly with singlet oxygen, however, to measure critical kinetic parameters accounting for flavonoid derivative reactivity, it is necessary to monitor flavonoid concentration changes in these complex systems. Absorption spectroscopic analysis of these flavonoids derivatives in microheterogeneous systems such as dipalmitoylphosphatidylcholine liposomes, is unviable because they present wavelength transitions non-distinguishable from absorptions of the bulk system components. Therefore, only liquid chromatography and/or capillary electrophoresis methods could lead to a robust protocol allowing separation of the flavonoid from the surfactant employed in preparing the organized aggregate and subsequent flavonoid derivative quantitation. In spite of this profusion of HPLC methods for quantifying flavonoids derivatives in a large number of different matrices we have not found in the literature a reliable protocol for analysis of flavonoids derivatives in systems mimicking biological membranes such as the lipidic bilayer of dipalmitoylphosphatidylcholine liposomes.

In this report, we present a reversed phase assay for the separation and simultaneous determination of four different flavonoids, rutin, morin, quercetin and 3-hydroxyflavone (Fig. 1) in a dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) liposome matrix. The assay is robust and accurate requiring only routine laboratory equipment such as an HPLC with a diode array detector.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Chemicals

All solvents and reagents used were of reagent grade, spectroscopic or HPLC quality. Water was purified and deionized using a Waters Milli-Q system. 1,2-Dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC), quercetin dihydrate,

rutin monohydrate, morin dihydrate and 3-hydroxyflavone (Sigma) were used as received.

2.2. Liposome preparation^(34, 35)

Blank multilamellar large liposomes, MLVs, were prepared by the thin layer evaporation method. In a typical experiment, 74.10 mg of dipalmitoylphosphatidylcholine were dissolved in a small amount of chloroform. The solution was put in a small round-bottomed flask, the organic solvent was evaporated under nitrogen stream and the dry lipid films were maintained 2 h under reduced pressure to remove solvent traces. Films were hydrated by adding an appropriate amount of 100 mM phosphate buffer pH 7.4, heated at a temperature 10 °C above the phospholipid gel-liquid crystalline phase transition temperature, to yield 10 mM phospholipid concentration, while shaking in vortex mixer. The phospholipid-buffer mixture was heated and shaken by short periods (four to six intervals of 1 min), until homogeneous milky suspensions were obtained. Then, the homogeneous suspension was carefully frozen using a liquid nitrogen bath for 5 min and thawed in a water bath kept at 60 °C for the same period of time. This cycle was repeated 5 times. MLVs can be frozen and stored at -22 °C and just thawed before the extrusion procedure. To obtain large unilamellar liposomes (LUVs), MLVs suspensions were repeatedly extruded (10 times) through a polycarbonate filter (pore size 200 nm) using a 10 mL Lipex extruder (Northern Lipids Inc.). During this process, the temperature of the extruder was maintained at 60 °C. The LUVs obtained were stored at 5 °C.

2.3. Preparation of reagents

Phosphate buffer (100 mM, pH 7.4) was typically prepared by mixing 100 mL of 0.1 M KH₂PO₄ and 78.2 mL of 0.1 M NaOH and adjusting pH to 7.4. The clear solution was filtered through a 0.45 μm nylon membrane filter and stored at 5 °C and used for 1-2 weeks. Standard stock solution of flavonoids in ethanol were prepared by weighing on a microbalance approximately 5 mg of flavonoid, dissolving in 3 mL of solvent in an ultrasonic bath at room temperature to get a clear solution and adjusting the volume (5-25 mL) with solvent. Calibration standards were prepared in ethanol-phosphate buffer pH 7.4 (4:3 v/v) by further diluting the standard stock solution. Flavonoid-liposome solutions standards were prepared by addition of small volumes of a standard stock solution of flavonoid in ethanol to 0.7 mL of 10 mM DPPC liposome solution. The mixture was homogenized in a vortex shaker and heated in a bath at 43 °C by 30 min. Then the solution was slowly cooled up to 20 °C and stored.

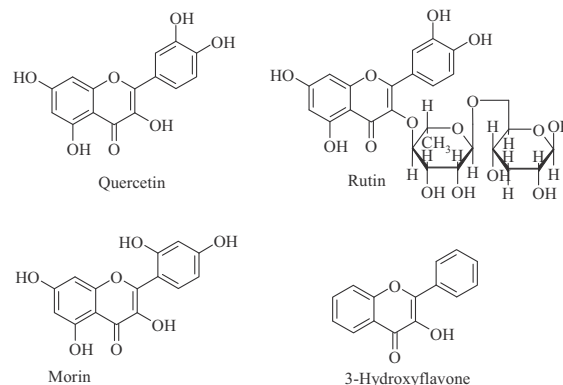


Figure 1. Structure of studied flavonoids.

2.4. High-performance liquid chromatography

The HPLC system Waters consisted of a Waters 600 controller, helium degasser, column thermostat, quaternary pump and a Waters 996 photodiode array detector. Chromatographic analysis was performed using a ODS Hypersyl (5 μm -particle size, 20 cm \times 4.6 mm i.d.) column from Hewlett Packard. Also, a Chromolith RP-18e (2 mm macropore, 10 cm \times 4.6 mm i.d.) column from Merck was tested. All experiments were carried out at column temperature of 25 $^{\circ}\text{C}$. Isocratic elution at a flow-rate of 1 ml/min, was the most convenient method to achieve optimal separation between flavonoids and DPPC. The mobile phase consisted of a 75.5:23.5:1 v/v solution of water-acetonitrile-glacial acetic acid. These conditions were held for 50 min, the time required for flavonoid elution. After this time, a 60:40 v/v solution of methanol-isopropyl alcohol was added to the mobile phase for 2 min until 100% was reached. These conditions were held for 20 min to elute the DPPC. Initial conditions then were restored in 2 min and maintained during 10 min before a new injection, giving a total run time of 80 min. The diode array detector was operated at 370 nm with 4 nm bandwidth. The injection volume was set at 20 μL .

2.5. Preparation of flavonoid loaded liposome samples for HPLC analysis

Samples of flavonoid loaded liposomes for HPLC injections were prepared by diluting 300 μL of the liposome solution in 400 μL of ethanol in a conical plastic tube. The mixture was stirred in a vortex mixer for 2-3 min, allowed to rest for 10 min, and then centrifuged at 4000 g for 30 min. The supernatant was centrifuged again at 4000 g for 30 min and finally separated and employed for HPLC injections.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The HPLC method described here was developed for flavonoid quantitation following the FDA guidelines⁽³⁶⁾. Linearity, accuracy, precision, and method quantitation and detection limits were tested to ensure method suitability for quantitation of flavonoids included in DPPC LUVs. The near UV detection wavelength set at 370 nm was considered a good compromise between the sensitivity of the compound of interest and eventual interferences present in our kinetic experiments: photooxidation products gen-

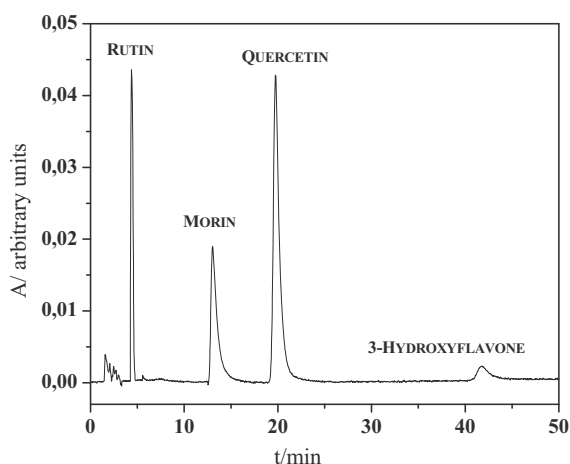


Figure 2. Chromatogram of a sample containing 26.3, 14.5, 29.0 and 30.6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ of rutin, morin, quercetin and 3-hydroxyflavone, respectively, in 10 mM DPPC LUV's.

erated in sensitized reactions, the sensitizer present in the same experiments, and the stability of the baseline. After several trials with mixtures of different compositions of water-methanol-glacial acetic acid and water-acetonitrile-acetic acid, the later was found to give the best compromise between resolution and analysis time. In addition, we tried different water-acetonitrile proportions. With water rich elution mixtures (> 80%) the retention time for quercetin increased considerably being close to 45 min, and the signal showed a noticeable tailing. In the opposite composition extreme, with acetonitrile > 90%, quercetin eluted with the solvent front. As a result, a mobile phase formed by a 75.5 : 23.5 : 1 v/v solution of water-acetonitrile-glacial acetic acid was preferred. Figure 2 shows that the isocratic elution described in Section 2.4 provides a good separation of the flavonoids from DPPC with retention times of 4.38, 13.03, 19.74 and 41.79 min, for rutin, morin, quercetin and 3-hydroxyflavone, respectively, without interference of Rose Bengal (RB) employed as sensitizer or of the photo-oxidation products. Chromatographic performance data for a typical run are presented in Table I.

TABLE I

Chromatographic performance data of the method.

Analite	Retention time/min	Tailing ^a	Retention Factor ^b	Resolution between critical band pair
Rutin	4.38	1.37	1.05	9.55
Morin	13.03	2.94	5.10	5.58
Quercetin	19.74	1.89	8.25	9.77
3-Hydroxyflavone	41.79	1.62	18.58	

^aTailing is defined as $W_{0.05}/2t_w$, where $W_{0.05}$ is peak width at 5% of peak height (min) and t_w is distance between peak front and peak retention measured at 5% of the peak height (min).

^bRetention factor is defined as $(t_R - t_0)/t_0$, where t_R is retention time of peak (min) and t_0 is void time (min). Void time = 2.135 min for the method.

Resolution of 2.0 or greater is desired for critical band pair. Critical resolution of 9.55, 5.58 and 9.77 were observed between rutin-morin, morin-quercetin and quercetin-3-hydroxyflavone peaks, respectively. Tailing factors for rutin, quercetin and 3-hydroxyflavone are near to 1.5. Morin shows a larger tailing value, close to 3, which increases slightly the quantitation standard errors. However due to the larger values of the resolution between critical band pairs the overall quality of the method is not affected. Retention factor in the range of $0.5 < k' < 20.0$ is desired to clearly separate the first peak from void time and to avoid a higher retention time for the last band. Retention factors of 1.05, 5.10, 8.25, and 18.58 (with solvent front as unretained compound) were found for rutin, morin, quercetin and 3-hydroxyflavone, respectively, indicating a very good separation of rutin peak from void time and between successive peaks corresponding to the flavonoids errors. However the retention factor for 3-hydroxyflavone is close to 20.0, increasing the analysis time. We attempted to improve the retention factors of the flavonoid peaks by varying the mobile phase composition and changing the chromatographic column. However the results found employing a large set of mixtures, in which the water-acetonitrile relative volumes were varied, were not good. As

mentioned above, when water rich mixtures were employed (> 80% of water), the retention times for quercetin and 3-hydroxyflavone increased considerably, being close to 45 min and longer than 65 min, respectively. In addition, the signal showed a very noticeable tailing. With acetonitrile-rich mixtures (> 90% in acetonitrile) the retention factor and resolution decreased dramatically and rutin, morin and quercetin eluted with the solvent front. Using a Chromolith RP-18e column from Merck (2 mm macropore, 10 cm x 4.6 mm i.d.) with the optimized elution mixture, the chromatogram worsened considerably. Rutin eluted with the solvent front, morin and quercetin bands superimposed, and the 3-hydroxyflavone signal intensity decreased. No further attempts to improve the retention factor and resolution were performed with this column.

3.1. Linearity and range

Linearity, accuracy, precision, and method quantitation and detection limits were fully tested to ensure method suitability by using quercetin as target analyte, although similar results were obtained for rutin and morin. Linearity of the quercetin calibration standards was tested in the concentration range of 1.49-105.9 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Calibration standards were prepared at various concentration levels.

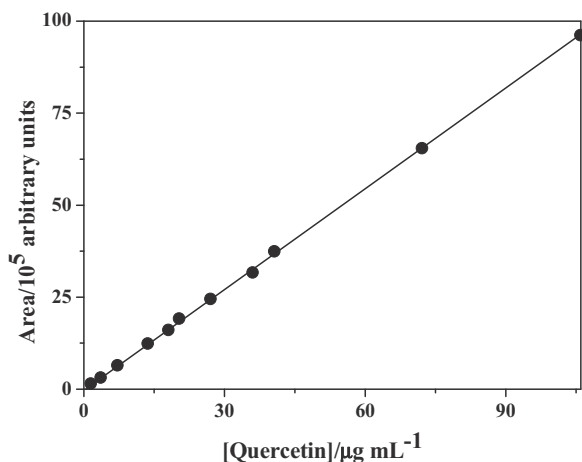


Figure 3. Response curve of quercetin in ethanol-phosphate buffer pH 7.4 (4 : 3 v/v).

It is clear from Fig. 3 that the curve is linear in this range of concentration and the correlation is suitable for quantitation. In our analytical conditions, the calibration curve shows a linear regression equation of $y = 90770x - 2681$, where y is the peak area in arbitrary units and x is the quercetin concentration in $\mu\text{g mL}^{-1}$. The correlation coefficient (r) and the coefficient of determination (r^2) for quercetin were equal to 0.9998 and 0.9997, respectively. For the other flavonoids studied, the calibration curves show linear regression equations as well, namely $y = 31089x + 2243$ ($r^2 = 0.9997$) and $y = 38907x - 20529$ ($r^2 = 0.9990$) for rutin and morin, respectively, where x and y are defined as above. Typical chromatograms for quercetin standard solutions are shown in Fig. 4.

3.2. Accuracy

Accuracy studies were performed to determine the closeness between the true concentration value and the experimental results. Samples of quercetin-loaded liposomes were prepared and treated as described in 2.5. Preliminary experiments showed a recovery in the order of 75%, therefore it was crucial to determine if this value remains con-

stant across a wide range of concentrations. Considering that in our kinetic experiments we employ an initial quercetin concentration close to 21 $\mu\text{g mL}^{-1}$, we defined this value as the target concentration. In addition, we typically monitor the quercetin consumption no further than two lifetimes. Consequently, the recovery study was performed at five different concentration levels (16.6, 33.3, 100.0, 133.3 and 166.6%) of the target concentration, a sufficiently wide range to guarantee that all quercetin concentrations measured in our experiments are covered. For each level, six preparations were tested. Table II summarizes the results of the accuracy experiments. Although from the analytical point of view a recovery of 75% is not a very good value, an average recovery of 76.2% was observed for quercetin, which is within $\pm 2.0\%$ of the normally accepted value. Similarly, recoveries of 81% and 72.5% at one target concentration (20 $\mu\text{g mL}^{-1}$) were found for rutin and morin. For 3-hydroxyflavone, with a target concentration in the order of 30 $\mu\text{g mL}^{-1}$, an unsatisfactory recovery below 60% was found. However, the results obtained are appropriate for kinetic studies. In these experiments, a constant recovery value in the whole concentration range is a necessary condition, given that under pseudo order conditions, the ratio between the concentration at time zero and concentration at time t is currently employed.

TABLE II
Summary of method accuracy results.

Recovery solution at target level (%)	Theoretical concentration ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Recovered average concentration ^a ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	RSD ^a (%)	Analytical recovery ^a (%)
16.6	3.51	2.65 (0.055)	2.07	75.5
33.3	6.99	5.37 (0.035)	0.65	76.8
100.0	21.20	16.33 (0.089)	0.55	77.0
133.3	28.29	21.15 (0.056)	0.26	76.2
166.6	35.19	26.62 (0.058)	0.22	75.6

^aBased on six data points. Standard deviation is given in parentheses.

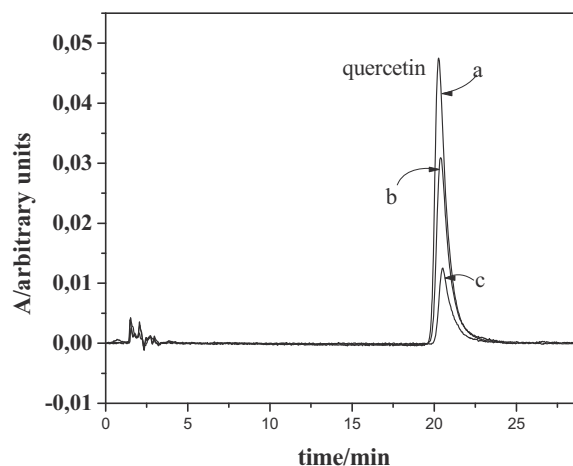


Figure 4. Chromatogram of quercetin standards in ethanol-phosphate buffer pH 7.4 (4:3 v/v). a) 27 $\mu\text{g mL}^{-1}$, b) 18 $\mu\text{g mL}^{-1}$, c) 7,17 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

3.3. Precision

Instrument precision was performed as part of each sequence run at the beginning of the sequence. Ten injections of the target level of calibration standard were performed and the data were evaluated. Table III shows typical values obtained for a liposome preparation loaded with $7.25 \mu\text{g mL}^{-1}$ of quercetin. The mean retention time, area response, and the corresponding relative standard deviations are shown.

The relative standard deviations for both the retention times and area response are $<1.50\%$, indicating sufficient instrument reproducibility for this method. For sample precision measurements, twelve replicate samples were prepared and analyzed on the first day.

TABLE III

Reproducibility of retention times and peak areas of the quercetin employed as standard compound.

Sample	Retention time/min	Area response/a.u.
1	19.87	505856
2	19.52	507633
3	19.67	497662
4	19.61	507661
5	20.24	503723
6	19.81	513841
7	20.26	512370
8	19.66	506850
9	20.21	515482
10	19.54	502825
Mean value	19.83	507390
R.S.D (%)	1.4	1.06

TABLE IV

Summary of method precision results.

Sample	[quercetin]/mg mL ⁻¹	
	Day 1	Day 2
1	5.51	5.48
2	5.60	5.52
3	5.62	5.57
4	5.49	5.41
5	5.62	5.60
6	5.57	5.45
7	5.44	5.39
8	5.69	5.61
9	5.67	5.59
10	5.61	5.55
11	5.71	5.60
12	5.57	5.53
Mean value	5.59	5.53
R.S.D (%)	1.25	1.38

For each sample preparation two injections were performed. On the second day, the same analyst prepared a second set of twelve samples from the same sample vial and independently analyzed them on the same system. The results for quercetin are summarized in Table IV. The RSD values are found to be $<1.4\%$ on each day and between days 1 and 2. These results clearly indicate sufficient sample repeatability with this method.

3.4. Quantitation limit

There are at least four different ways to determine quantitation limit of analytes⁽²¹⁾, signal-to-noise ratio (S/N) being one of the most commonly used procedures. We have used this procedure for determining the quantitation limit of quercetin. Samples were obtained according to the protocol described in Section 2.5 from DPPC liposomes loaded with $7.25 \mu\text{g mL}^{-1}$ of the analyte. Signal-to-noise ratios were determined until a minimum S/N ratio of 10 was achieved. Using this method, quantitation limits of 1.12, 2.48 and $1.19 \mu\text{g/mL}$ were observed for rutin, morin and quercetin, respectively. Similarly, detection limits (defined as signal to noise ratio of 3) of 0.25, 1.13 and $0.41 \mu\text{g mL}^{-1}$ were also determined for rutin, morin and quercetin, respectively.

3.5. A kinetic experiment

Several steady-state experiments allowed us to evaluate the method's applicability to the study of the kinetics of the reaction between singlet molecular oxygen and quercetin (or other flavonoids) in liposomes. Typically, experimental chemical reaction rate constants were determined in 10 mM DPPC liposome solutions loaded with quercetin using a 10 ml double-wall cell, light-protected by black paint. A centered window allows irradiation with light of a given wavelength using Schott cut-off filters. Circulating water maintained the cell temperature at $20 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. The irradiation of the sensitizer, RB, was performed with a visible, 35 W, halogen lamp. Time dependent quercetin consumption was followed taking 300 μL samples of the reaction cell at several times, treating them as described in Section 2.5, and analyzing them by HPLC. Fig. 5 shows the results obtained in a duplicated analysis. The plot in Fig. 5 indicates that the decrease in quercetin concentration with the reaction time follows first-order kinetics, as expected. An experimental rate constant of $5.32 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ was calculated from the slope of the linear fit. Results obtained with real samples account for the robustness and accuracy of the analytical method to quantify flavonoids in DPPC liposome solutions.

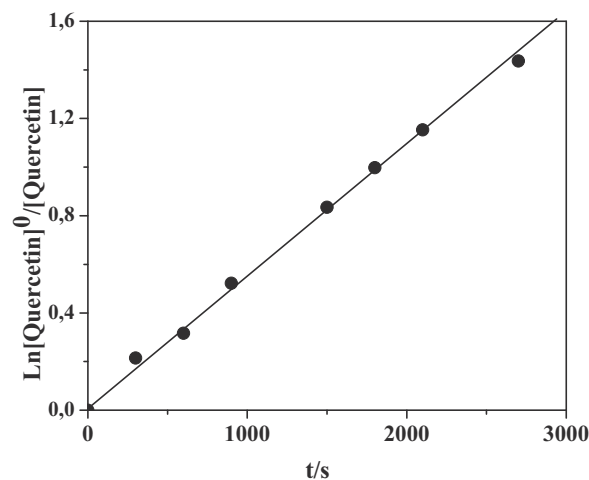


Figure 5. First-order plot ($r^2 = 0.998$) for the reaction between quercetin and singlet molecular oxygen in 10 mM DPPC liposomes employing RB as sensitizer. $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. CONCLUSIONS

A simple HPLC method for quantitation of flavonoids in DPPC liposome solutions has been developed. The method is simple, linear, precise, accurate, sensitive, and allows for the first time to quantify flavonoid derivatives in the presence of DPPC liposomes. In addition, this is a reliable method to perform kinetic experiments where the time dependent consumption of a flavonoid is monitored. These compounds are very efficient singlet molecular oxygen quenchers protecting biological membranes from the attack of reactive oxygen species.

ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support from FONDECYT (grant 1060844) is gratefully acknowledged.

BIBLIOGRAPHY

- ⁽¹⁾ W. Vermerris; R. Nicholson. Phenolic Compound Biochemistry, Kluwer Academic Publishers, Springer, Holland, 2006.
- ⁽²⁾ O.M. Andersen; K.R. Markham. Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications, Taylor & Francis, CRC Press, Boca Raton Florida, USA, 2006.
- ⁽³⁾ F. Shahidi; P.K. Janitha; P.D. Wanasundara. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **32**, 67-103, 1992.
- ⁽⁴⁾ S. Shankar; S. Ganapathy; R.K. Srivastava. *Front. Biosci.*, **12**, 4881-4899, 2007.
- ⁽⁵⁾ C.C. Neto. *Mol. Nutr. Food Res.*, **51**, 652-664, 2007.
- ⁽⁶⁾ L. Bonfili; V. Cecarini; M. Amici; M. Cuccioloni; M. Angeletti; J.N. Keller; A.M. Eleuteri. *FEBS Journal*, **275**, 5512-5526, 2008.
- ⁽⁷⁾ N. Khan; H. Mukhtar. *Cancer Lett.*, **269**, 269-280, 2008.
- ⁽⁸⁾ M.E. Widlansky; N.M. Hamburg; E. Anter; M. Holbrook; D.F. Kahn; J.G. Elliott; J.F. Keaney Jr.; J.A. Vita. *J. Am. Coll. Nutr.*, **26**, 95-102, 2007.
- ⁽⁹⁾ N. Khan; H. Mukhtar. *Life Sci.*, **81**, 519-533, 2007.
- ⁽¹⁰⁾ M. Maver; E.F. Queiroz; J.L. Wolfender; K. Hostettmann. *J. Nat. Prod.*, **68**, 1094-1098, 2005.
- ⁽¹¹⁾ H. Vogel; M. Gonzalez; F. Fainic; I. Razmilic; J. Rodriguez; J.S. Martin; F. Urbina. *J. Ethnopharmacol.*, **97**, 97-100, 2005.
- ⁽¹²⁾ Z. Males; M. Medic-Saric. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **24**, 353-359, 2001.
- ⁽¹³⁾ C. Proestos; I.S. Boziaris; G.-J. E. Nychas; M. Komaitis. *Food Chem.*, **95**, 664-671, 2006.
- ⁽¹⁴⁾ Y.C. Fiamegos; C.G. Nanos; J. Vervoort; C.D. Stalikas. *J. Chromatogr. A*, **1041**, 11-18, 2004.
- ⁽¹⁵⁾ T. Wu; Y.Q. Guan; J.N. Ye. *Food Chem.*, **100**, 1573-1579, 2007.
- ⁽¹⁶⁾ X.Q. Xu; H.Z. Ye; W. Wang; L.S. Yu; G.N. Chen. *Talanta*, **68**, 759-764, 2006.
- ⁽¹⁷⁾ X.Q. Xu; L.S. Yu; G.N. Chen. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **41**, 493-499, 2006.
- ⁽¹⁸⁾ M. Polasek; I. Petriska; M. Pospisilova; L. Jahodar. *Talanta*, **69**, 192-198, 2006.
- ⁽¹⁹⁾ L.Ch. Chang; S.W. Sun. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **40**, 62-67, 2006.
- ⁽²⁰⁾ J.J. Liu; S.P. Li; Y.T. Wang. *J. Chromatogr. A*, **1103**, 344-349, 2006.
- ⁽²¹⁾ S. Ignatov; D. Shishniashvili; B. Ge; F.W. Scheller; F. Lisdat. *Biosens. Bioelectron.*, **17**, 191-199, 2002.
- ⁽²²⁾ A. Jaroz-Wilkolazka; T. Ruzgas; L. Gorton. *Enzyme Microb. Technol.*, **35**, 238-241, 2004.
- ⁽²³⁾ C.R. Horvath; P.A. Martos; P.K. Saxena. *J. Chromatogr. A*, **1062**, 199-207, 2005.
- ⁽²⁴⁾ R.W. Jiang; K.M. Lau; H.M. Lam; W.S. Yam; L.K. Leung; K.L. Choi; M.M.Y. Waye; T.C.W. Mak; K.S. Woo; K.P. Fung. *J. Ethnopharmacol.*, **96**, 133-138, 2005.
- ⁽²⁵⁾ N. Volpi; G.L. Bergonzini. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **42**, 354-361, 2006.
- ⁽²⁶⁾ C.S. Lau; D.J. Carrier; R.R. Beitle; D.I. Bransby; L.R. Howard; J.O. Lay Jr.; R. Liyanage; E.C. Clausen. *Bioresour. Technol.*, **98**, 429-435, 2007.
- ⁽²⁷⁾ R. Pedreschi; L.C. Zevallos. *Food Chem.*, **100**, 956-963, 2007.
- ⁽²⁸⁾ H.F. Wang; K. Helliwell. *Food Res. Int.*, **34**, 223-227, 2001.
- ⁽²⁹⁾ F. Fang; J.M. Li; Q.H. Pan; W.D. Huang. *Food Chem.*, **101**, 428-433, 2007.
- ⁽³⁰⁾ B. Liu; D. Anderson; D.R. Ferry; L.W. Seymour; P.G. de Takats; D.J. Kerr. *J. Chromatogr. B*, **666**, 149-155, 1995.
- ⁽³¹⁾ P. Arapitsas; P.J.R. Sjoberg; C. Turner. *Food Chem.*, **109**, 219-226, 2008.
- ⁽³²⁾ E. de Rijke; P. Out; W.M.A. Niessen; F. Ariese; C. Gooijer; U.A.T. Brinkman. *J. Chromatogr. A*, **1112**, 31-63, 2006.
- ⁽³³⁾ K.R. Maatta-Riihinen; A. Kamal-Eldin; A.R. Torronen. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 6178-6187, 2004.
- ⁽³⁴⁾ P.J. Patty; B.J. Frisken. *Biophys. J.*, **85**, 996-1004, 2003.
- ⁽³⁵⁾ B.J. Frisken; C. Asman; P.J. Patty. *Langmuir*, **16**, 928-933, 2000.
- ⁽³⁶⁾ Draft Guidance for Industry: Analytical Procedures and Methods Validation, US Department of Health and Human Services, US Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research, Center for Biologics Division of Research, Rockville, MD, August 2000.

Modelling and Optimization of the Tube Reactors in an Ethylene Dichloride Cracker Using Pontryagin Optimal Control Theory

R. Bahrami^a, *R. Halladj^b

Chemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology, 424, Hafez Ave., Tehran, Iran, P.O.Box: 15875-4413.

Modelado y optimización de los reactores de tubos en una torre de craqueo de dicloroetileno usando la teoría de control óptimo de Pontryagin

Modelatge i optimització dels reactores de tubs en una torre de craqueig de dicloroetilè emprant la teoria de control òptim de Pontryagin

Recibido: 29 de enero de 2008; revisado: 31 de agosto de 2008; aceptado: 23 de septiembre de 2008

RESUMEN

La torre de craqueo de dicloroetileno (EDC) es el corazón de la unidad de producción de cloruro de vinilo monómero, así que predecir el comportamiento de esta torre de craqueo es algo a examinar en detalle. En este trabajo, se aplican balances de masa, energía y momento a los reactores de tubos en las torres de craqueo de dicloroetileno y las ecuaciones que se obtienen se resuelven simultáneamente usando las caracterizaciones de una unidad existente y el método numérico adecuado para predecir el comportamiento del reactor. Se obtienen los perfiles de concentración, temperatura y presión a lo largo del reactor, y se comparan con los datos de operación. En este trabajo, también se ha realizado la optimización del reactor de craqueo térmico de dicloroetileno para la producción de cloruro de vinilo monómero. La función objetiva para este problema depende de la longitud del reactor, permitiendo encontrar el perfil óptimo de temperatura de la pared externa y optimizar el perfil de la velocidad de transferencia de calor al fluido del proceso a lo largo del reactor a fin de maximizar el producto (VCM) a la salida del reactor. Las ecuaciones diferenciales de masa, energía y momento derivadas del modelado del reactor son las restricciones al problema de optimización. El presente problema se ha convertido en un problema de control óptimo usando la teoría de Pontryagin para resolverlo. Se ha utilizado Visual Fortran para la programación, y se han analizado los perfiles óptimos de estado y las variables de control como resultados del programa. Finalmente, se comparan los resultados del método usual y del método que utiliza la teoría de control óptimo de Pontryagin con los datos de operación. Este trabajo muestra que la teoría de control óptimo de Pontryagin se puede aplicar a otros casos y que en general tiene ventajas computacionales, además de precisión y robustez.

Palabras clave: Modelado. Optimización. Dicloroetileno. Cloruro de vinilo monómero. Torre de pirólisis. Pontryagin.

SUMMARY

Ethylene dichloride (EDC) cracker is the heart of vinyl chloride monomer (VCM) unit, so predicting the behavior of this cracker is mostly considered. In this work, mass, energy and momentum balances have been applied to the tube reactors in ethylene dichloride cracker and the obtained differential equations are solved simulta-

neously using the characterizations of an existing unit and the suitable numerical method to predict the reactor behavior. Profiles of concentration, temperature and pressure along the reactor have been obtained and compared with the operating data. Optimization of ethylene dichloride thermal cracking reactor for vinyl chloride monomer production has also been done in this work. The objective function for this problem depends on length of reactor which finds optimum external wall temperature profile along the reactor and can optimize the profile of heat transfer rate to the process fluid along the reactor in order to maximize the VCM product at the outlet of the reactor. Mass, energy and momentum differential equations derived from the modeling of reactor are the constraints of optimization problem. The present problem has been converted to an optimal control problem format by using the Pontryagin theory to solve it. Visual Fortran has been used for programming and optimum profiles of state and control variables have been analyzed as results of program. Finally, the results of both the usual method and the method using Pontryagin optimal theory are compared with operating data. This work shows Pontryagin optimal control theory can be applied to other cases and in general it has computational advantages, accuracy and also robustness.

Key words: Modelling. Optimization. Ethylene dichloride. Vinyl chloride monomer. Pyrolysis cracker. Pontryagin.

RESUM

La torre de craqueig de dicloroetilè (EDC) és el cor de la unitat de producció de clorur de vinil monòmer, així que predir el comportament d'aquesta torre de craqueig és quelcom a examinar en detall. En aquest treball, s'apliquen balanços de massa, energia i moment als reactores de tubs en la torre de craqueig de dicloroetilè i les equacions que s'obtenen es resolen simultàniament emprant les caracteritzacions d'una unitat existent i el mètode numèric adient per predir el comportament del reactor. S'obtenen els perfils de concentració, temperatura i pressió al llarg del reactor, i es comparen amb les dades d'operació. En aquest treball, també s'ha realitzat l'optimització

* E-mail: halladj@aut.ac.ir

zació del reactor de craqueig tèrmic de dicloroetilè per a la producció de clorur de vinil monòmer. La funció objectiva per a aquest problema depèn de la llargada del reactor, permetent trobar el perfil òptim de temperatura de la paret externa i optimitzar el perfil de la velocitat de transferència de calor al fluid del procés al llarg del reactor per tal de maximitzar el producte (VCM) a la sortida del reactor. Les equacions diferencials de massa, energia i moment derivades del modelatge del reactor són les restriccions al problema d'optimització. El present problema s'ha convertit en un problema de control òptim emprant la teoria de Pontryagin per resoldre'l. S'ha utilitzat Visual Fortran per a la programació, i s'han analitzat els perfils òptims d'estat i les variables de control com a resultats del programa. Finalment, es comparen els resultats del mètode usual i del mètode que empra la teoria de control òptim de Pontryagin amb les dades d'operació. Aquest treball mostra que la teoria de control òptim de Pontryagin es pot aplicar a altres casos i que en general té avantatges computacionals, a més de precisió i robustesa.

Mots clau: Modelatge. Optimització. Dicloroetilè. Clorur de vinil monòmer. Torre de piròlisi. Pontryagin.

INTRODUCTION

Modelling can predict the behavior of a process. In many cases, prediction the parameters such as concentration and temperature can help in optimization of process. A group of differential-algebraic equations which contain mass, energy and momentum balances can explain the behavior of the process. Ethylene dichloride cracker is one of these processes which due to its importance is considered by many investigators.

Vinyl chloride monomer has vast applications in polymer industry and is produced to manufacture different plastics such as poly vinyl chloride (PVC). Vinyl chloride can be produced in different ways but most of them are not economical. The economical method is to crack ethylene dichloride to vinyl chloride in a suitable furnace at temperature 500-550 °C and pressure 10-30 bar. The advantages of high pressure thermal cracking are: using liquid feed, enhancement of conversion, using no catalyst and smaller furnace⁽¹⁾. Conversion of ethylene dichloride to vinyl chloride is about 50-55% and if this is increased to 60%, it will cause to byproducts increase. Hydrogen chloride (HCl) is main byproduct in thermal cracking of EDC but a wide range of chlorinated byproducts are produced as a result of side reactions⁽¹⁾. Historically, simulation studies of hydrocarbon crackers for refinery have been conducted to upgrade the operability. These studies have been paralleled with the adaptation of a radiation model and a reaction mechanism, in which the cracker is divided into a furnace and a reaction model to identify variations in the heat supply.

In 1939, Lobo and Evans published their paper on «Heat Transfer in the Radiant Section of Petroleum Heaters», which rather accurately predicted the overall performance of the radiant section of the heaters being built at that time. The method, basically a theoretical one, was simple to use while it took into account such factors as the shape of the box, the amount of cold surface and refractory present, the properties of the fuel, the excess air, and the temperature and properties of the cold heat-receiving surface. It was based on the assumption, justified by the results, that in all the furnaces studied the mean radiating temperature could be taken as the temperature of the flue gases leaving the radiant section, obtained by heat balance, i.e. that the furnaces were essentially well-stirred boxes⁽²⁾. With the greater use of steam-hydrocarbon reforming furnaces, catalytic naphtha reformers and other processes

dealing with large furnace through-puts and requiring low coil pressure drops, a new form of vertical tube heater was developed, the cellular type in which, again, tubes might be arranged along the walls and fired from one side, or arranged in the center of the cell to be fired from both sides, usually from the floor.

These new furnace shapes and types usually could not be considered as well-stirred boxes although, to a very great extent, this classification is a function of the burner flame characteristics as well as of the box dimensions, something which is seldom taken into account. Some modification or improvement in the methods of design was indicated to take into account deviations from the well-stirred-box concept and the flue gas temperature gradient which now existed⁽²⁾. In 1952, Mekler and Fairall illustrated the use of Hottel's shape factors to calculate the difference in heat flux to various tube locations in petroleum heaters, but they did not consider the temperature gradient. In 1958, Hottel and Cohen presented their zone method for radiant heat exchange making allowance for non-uniformity of gas temperatures⁽²⁾. In 1967, Hottel and Sarofim simulated the firebox of the cracking furnaces⁽³⁾. We developed a mathematical model for the simulation of the ethylene dichloride cracker using the multi-zone technique and assuming one dimensional conduction heat transfer in the tube reactor wall. Also, we developed a mathematical model using Pontryagin theory for the optimization of the tube reactors in a EDC cracker, especially for maximizing the vinyl chloride monomer production rate.

Reaction mechanism and kinetic parameters

Although thermal cracking real mechanism is radically but using it to design and optimize the problems increases complexity. Modelling based on radically mechanism leads to a series of differential equations which is called hard differential equations where the solutions are complicated and special. So molecular model, in fact is used for explaining thermal cracking reaction mechanism. Table I shows the main elementary reactions with their kinetic parameters in an EDC thermal cracking molecular model. The general form of kinetic equation is $r_i = k_i \frac{\prod C_j^{v_j}}{j=\text{reactant}}$ where r_i is the i th reaction rate, k_i the rate constant of i th reaction, C_j the molar concentration of each reactant species j , v_j the molar stoichiometric coefficient for species j .

Reactor Mathematical Modelling

The EDC pyrolysis process has four conventionally distinguishable section: a radiation section, a convection section, a shock section and a stack. The radiation section,

TABLE I

Main reactions with kinetic parameters in an EDC thermal cracking molecular model^(1,3).

Reaction	Arrhenius equation $k_i = A_0 \exp\left[\frac{-E_0}{RT}\right]$	
	A_0	Activation energy E_0 (cal / gmol)
$1,2C_2H_4Cl_2 \xrightarrow{r_1} C_2H_3Cl + HCl$	$1 \times 10^{13.6}$	58000
$C_2H_3Cl \xrightarrow{r_2} C_2H_2 + HCl$	0.5×10^{14}	69000
$1,2C_2H_4Cl_2 \xrightarrow{r_3} C_2H_4 + Cl_2$	1×10^{13}	72000
$C_2H_4 \xrightarrow{r_4} C_2H_2 + H_2$	0.5×10^{15}	82000

the so-called firebox contains two reactors. The heat in radiation section of the cracking furnace is transferred to reactor external surface and cracking occurs in tubular reactors which are called coil. The inside of radiation section is completely heated by burners which located on the largest two opposing walls of the firebox. The heat required for the endothermic pyrolysis reactions is supplied via the combustion of fuel from these burners. The reason why the firebox or furnace frequently referred to as radiation section is that the temperature is so high and the main heat transfer mechanism is radiation. After the radiation section, the combustion gas flows through a shock area before going to the convection section where residual heat is recovered by pre-heating the EDC feed. The combustion gas finally is emitted to the atmosphere through the stack after the convection section or heat recovery utilities, the latter of which have various forms depending to the process designs. Fig. 1 shows schematics of an EDC pyrolysis process.

Mass, energy and momentum equations are obtained in radiation section considering a cylindrical element (Fig. 2) with length dz and radius R which is the radius of tube. Whereas the flow regime is turbulent and steady state it can be assumed that no gradient in r and θ directions exist and so differential variations do not exist in these directions and variations are considered in z direction.

ion.

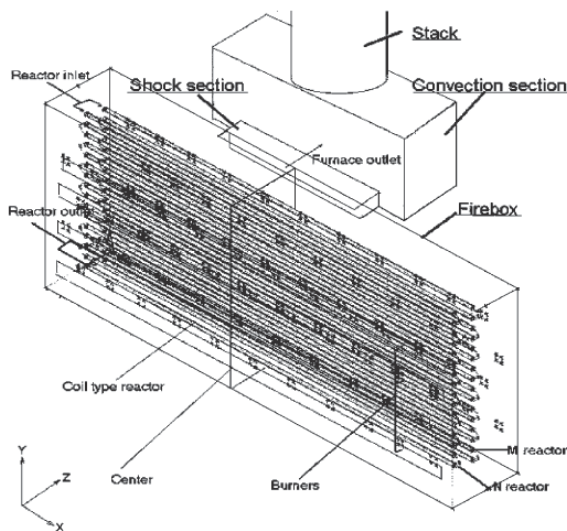


Figure 1. Schematics of an EDC pyrolysis furnace.

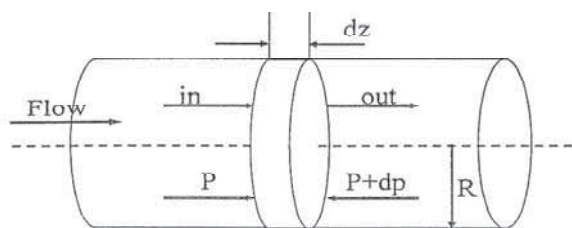


Figure 2. Cylindrical element.

$$\text{Mass balance: } \frac{dN_m}{dz} = A \sum v_{im} r_i \quad (1)$$

$$\text{Momentum balance: } -\frac{dp}{dz} = \left[\frac{2f}{d} + \frac{\xi}{\pi r_b} \right] \frac{G^2}{\rho} \quad (2)$$

$$\text{Energy balance: } \frac{dT}{dz} = \frac{U\pi d_o [T_w(z) - T] - \sum \Delta H_m^0 \frac{dN_m}{dz}}{\sum c_{pm} N_m} \quad (3)$$

In these equations, r_i is i th reaction rate, v_{im} is m th component stoichiometric coefficient in i th reaction, A is cross section area of reactor, dN_m is m th component molar rate, ρ is density of fluid, G is mass flow rate, f is friction factor, d is diameter of reactor, U is overall heat transfer coefficient, T_w is outside wall temperature of fluid, c_{pm} is heat capacity of m th component and ΔH^0 is enthalpy of formation.

Assumptions which are considered in reactor mathematical modelling are:

1. Temperature and concentration gradients in r and directions θ are negligible.
2. The steady state condition exists.
3. Plug flow is considered.
4. Coke formation is ignored in tube reactor.

Pontryagin optimal control theory⁽¹⁴⁾

In Pontryagin optimal control theory, the problem is to find an acceptable control path u^* that causes the following function:

$$\dot{x} = f(x(t), u(t), t) \quad (4)$$

minimizes the following objective function using an acceptable curve path such as x^* :

$$J(u) = h(x(t_f), t_f) + \int_{t_0}^{t_f} g(x(t), u(t), t) dt \quad (5)$$

Where $x(t_0) = x_0$ and t_0 is determined.

Therefore by defining Lagrange multiplier, $\lambda_1(t), \dots, \lambda_n(t)$, following relation will be introduced by using mathematical relations:

$$\int_{t_0}^{t_f} \left\{ \left[\frac{\partial g}{\partial x}(x^*(t), u^*(t), t) \right]^T + \lambda^{*T}(t) \left[\frac{\partial f}{\partial x}(x^*(t), u^*(t), t) \right] - \frac{d}{dt} \left[-\lambda^{*T}(t) \right] \right\} \delta x(t) + \left[\frac{\partial g}{\partial x}(x^*(t), u^*(t), t) \right]^T + \lambda^{*T}(t) \left[\frac{\partial f}{\partial x}(x^*(t), u^*(t), t) \right] \delta u(t) + \left[f(x^*(t), u^*(t), t) - x^*(t) \right]^T \delta \lambda(t) \right\} dt \quad (6)$$

This integral should be zero on external curve by ignoring the bounding conditions. For this purpose, the constraints:

$$x^*(t) = f(x^*(t), u^*(t), t) \quad (7)$$

should be satisfied by each external curve and therefore the coefficient of $\delta \lambda(t)$ will be zero. Hence, the arbitrary Lagrange multiplier should be selected such that the $x(t)$ become zero, i.e.:

$$\lambda^{*T}(t) = - \left[\frac{\partial f}{\partial x}(x^*(t), u^*(t), t) \right]^T \lambda^{*T}(t) - \frac{\partial g}{\partial x}(x^*(t), u^*(t), t) \quad (8)$$

Equation (8) is adjoint equation.

Since the constraint (4) is considered in the optimal path, Lagrange multipliers are a function of time in general and

are not a constant value such as static optimization problems. Now, only the $u(t)$ deviations have remained that should be zero because of independency of $u(t)$. Therefore:

$$\frac{\partial f}{\partial u}(x^*(t), u^*(t), t) + \left[\frac{\partial f}{\partial u}(x^*(t), u^*(t), t) \right]^T \lambda^{*T}(t) = 0 \quad (9)$$

Equations (7), (8) and (9) are important equations and they are solved simultaneously for optimum condition. To investigate the boundary conditions, we can gain the following relation from the mathematical proof:

$$\left[\frac{\partial h}{\partial x}(x^*(t), t) - \lambda^*(t) \right]^T \delta x_t + \left[g(x^*(t), u^*(t), t) + \frac{\partial h}{\partial t}(x^*(t), t) + \lambda^{*T}(t) \left[f(x^*(t), u^*(t), t) \right] \right] \delta t = 0 \quad (10)$$

Now, we define Hamiltonian function H as following equation:

$$H(x^*(t), u^*(t), \lambda^*(t), t) = +g(x^*(t), u^*(t), t) + \lambda^*(t) f(x^*(t), u^*(t), t) \quad (11)$$

Equations (7), (8), (9) and (10) are transformed to following relations:

$$x^* = \frac{\partial H}{\partial \lambda}(x^*(t), u^*(t), \lambda^*(t), t) = f(x^*(t), u^*(t), t) \quad (12)$$

$$\lambda^*(t) = \frac{\partial H}{\partial x}(x^*(t), u^*(t), \lambda^*(t), t) \quad (13)$$

For $t \in [t_0, t_f]$ we have:

$$\frac{\partial H}{\partial u}(x^*(t), u^*(t), \lambda^*(t), t) = 0 \quad (14)$$

And also:

$$\left[\frac{\partial h}{\partial x}(x^*(t), t) - \lambda^*(t) \right]^T \delta x_t + \left[H(x^*(t), u^*(t), \lambda^*(t), t) + \frac{\partial h}{\partial x}(x^*(t), t) \right] \delta t = 0 \quad (15)$$

Steepest descent algorithm for minimizing the functions (Gradient method) now is used to solve the following differential equations and it is assumed that the control curve $u^j(t)$, $t \in [t_0, t_f]$ is determined:

$$\dot{x}^j(t) = f(x^j(t), u^j(t), t) \quad (16)$$

$$\dot{\lambda}^j(t) = -\frac{\partial H}{\partial x}(x^j(t), u^j(t), \lambda^j(t), t) \quad (17)$$

Such that the state - adjoint paths curve λ^j, x^j satisfy the boundary conditions:

$$\lambda^j(t) = \frac{\partial h}{\partial x}(x^j(t)) \quad x^j(t_0) = x_0 \quad (18)$$

Furthermore, if this control curve satisfy the following relation, then $u^j(t)$, $\lambda^j(t)$ and $x^j(t)$ will be the external curve:

$$\left[\frac{\partial H}{\partial u}(x^j(t), u^j(t), \lambda^j(t), t) = 0 \quad t \in [t_0, t_f] \quad (19)$$

Consider above definitions, steepest descent algorithm is represented as follows:

- 1 - An approximation for control curve $u^{(0)}(t)$ for each $t \in [t_0, t_f]$ is selected and stored in computer memory. For example we can do this operation by dividing the time range to N (often equal) partition:

$$u^{(0)}(t) = u^{(0)}(t_k) \quad t \in [t_k, t_{k+1}] \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (20)$$

Iteration index is supposed zero.

- 2 - using $u^{(0)}(t)$, state equations are integrated from t_0 to t_f with considering $x(t_0) = x_0$ and using forth degree of range-kuta method and store the obtained state path curve $x^{(0)}$ as vector function.
- 3 - By alternating $x^{(0)}(t)$ from second step in equation (18), the value of $\lambda^{(0)}(t)$ can be calculated and store it as initial condition. Stored values of $x^{(0)}$ can be used to integrate the adjoint equation from t_0 to t_f using forth degree of range-kuta method.

The values of $\frac{\partial H(t^{(0)})}{\partial u}$ for $t \in [t_0, t_f]$ are also calculated and stored.

- 4 - The following relation is calculated:

$$d = \left\| \frac{\partial H^{(0)}}{\partial u} \right\|^2 = \int_{t_0}^{t_f} \left[\frac{\partial H^{(0)}}{\partial u}(t) \right]^T \left[\frac{\partial H^{(0)}}{\partial u}(t) \right] dt \quad (21)$$

And if the relation:

$$d \leq \gamma \quad (22)$$

be held (where γ is a positive small constant), iteration method is terminated and state and control variables are considered as the output program.

If the equation (22), that is the termination condition, not to be held, a new approximation for control curve is generated as:

$$u^{(i+1)}(t_k) = u^{(0)}(t_k) - \tau \frac{\partial H^{(0)}}{\partial u}(t_k) \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (23)$$

Where:

$$u^{(0)}(t) = u^{(0)}(t_k) \quad t \in [t_k, t_{k+1}] \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (24)$$

And τ is the step size that can be supposed constant.

Now, we alternate $u^{(0)}(t_k)$ by $u^{(i+1)}(t_k)$ (for $k = 0, 1, \dots, N-1$) and go to step 2.

We use the explained gradient method, (that causes solution of the problem by Pontryagin minimum principle), for solving the EDC pyrolysis reactor problem. First, we should formulize the problem such as Pontryagin formulation. EDC pyrolysis reactor system have a set of first-order differential equations such as (1), (2) and (3) equations that have been obtained from mass, momentum and energy balances in reactor mathematical modelling section.

If we choose VCM product maximizing in the outlet of reactor as the objective function, we should find an optimum temperature profile for the reactor tubes' wall. Therefore the objective function is as follows:

$$MAX_{T_w} \quad J = N_{VCM} \Big|_{z=L} \quad (25)$$

With regard to standard Pontryagin minimum principle theory, the negative of the objective function should be minimized in order to maximize it. So the final form of optimization will be as follows:

$$MAX_{T_w} \quad J = -N_{VCM} \Big|_{z=L} \quad (26)$$

For simplification, we use alternative variables as follow:

$$\frac{dN_j}{dz} = f_j \quad j = 1, 2, \dots, 7 \quad (27)$$

Since, we have seven types of component, j is varied from 1 to 7.

$$\frac{dP}{dz} = f_8 \quad (28)$$

$$\frac{dT}{dz} = f_9 \quad (29)$$

Here, the control variable is T_w . So:

$$u = T_w \quad (30)$$

Now, by using equation (5) and by comparing it with exiting objective function, we consider there is not the integral expression here. So if we use definition of equation (11) for forming Hamiltonian function then we will obtain the following relation:

$$H = \bar{\lambda}^T(z) \cdot \bar{f}(\bar{x}, u, z) \quad (31)$$

Here, $\bar{\lambda}(z)$ is Lagrange multipliers vector corresponding to differential constraints which are held in the system. Now if we use equation (12) then we will obtain the following relation:

$$\dot{\bar{x}} = \frac{d\bar{x}}{dz} = \frac{\partial H}{\partial \bar{x}} = \bar{f} \quad (32)$$

Equation (32) is the system state equations. In other hand, using equation (10), we define the adjoint equations as follow:

$$\dot{\bar{\lambda}} = \frac{d\bar{\lambda}}{dz} = \frac{\partial H}{\partial \bar{x}} = -\bar{\lambda}^T(z) \cdot \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{x}} \quad (33)$$

And finally equation (14) is formed as follow:

$$\frac{\partial H}{\partial u} = \bar{\lambda}^T(z) \cdot \frac{\partial \bar{f}}{\partial u} = \bar{\lambda}^T(z) \cdot \frac{\partial \bar{f}}{\partial T_w} = 0 \quad (34)$$

Visual Fortran is used for programming and optimum profiles of state and control variables are analyzed as results of program.

RESULTS AND DISCUSSION

In this section by using the operating data of EDC pyrolysis reactor characteristics extracted from existing unit in Abadan Petrochemical Complex, the results of programming are analyzed. Table II shows the characteristics of this EDC cracker.

- Temperature

Figures 3 and 4 show fluid temperature profiles as a function of reactor length in two states of optimized and non optimized, respectively. In both profiles, temperature increases with high rate at the beginning of tube but then the slope decreases. The reason is that the cracking reaction has not begun at first and heat transferred to reactor causes to increase fluid temperature, so the temperature increases quickly but then with beginning of endothermic cracking reactions, it absorbs the heat and temperature will not go high sharply as before.

The existing difference in two profiles is higher temperature at the end of reactor in optimum state. Fluid temperature at the end of reactor in optimum state is 835 K where as it is 814 K in non optimum state.

TABLE II

EDC pyrolysis reactor characteristics from existing unit in Abadan Petrochemical Complex.

Furnace dimensions	Length = 9305 mm Height = 4465 mm Depth = 2680 mm
Furnace length	300 m
Tube inlet diameter	10.16 cm
Thickness	1 cm
Mean length of each tube	8.57 m
Number of tube passes	35
Row in front of burner	1
Center to center distance of tubes	22.32 cm
Inlet temperature to reaction zone	2300 KPa
Reactor outlet temperature	810.9 K
Inlet pressure to reaction zone	810.9 K
Allowed pressure drop	412-2160 KPa
Feed flowrate	37.8 mol/s
Conversion percent	%53
Type of fuel	Natural gas
Excess air percent	%15
Pressure of inside radiation zone	5 psig
Reactor tubes material	Incoloy 800
Heat conductivity at 20°C	14.6 w/m.K

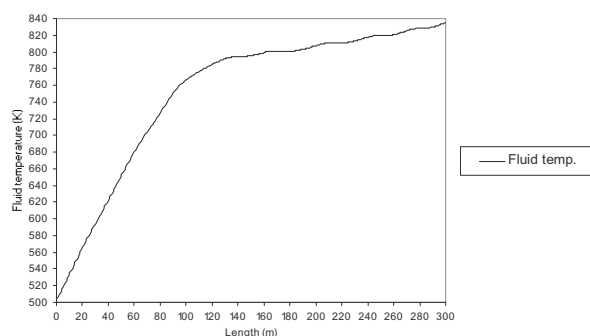


Figure 3. Fluid temperature profile as a function of reactor length in optimized state.

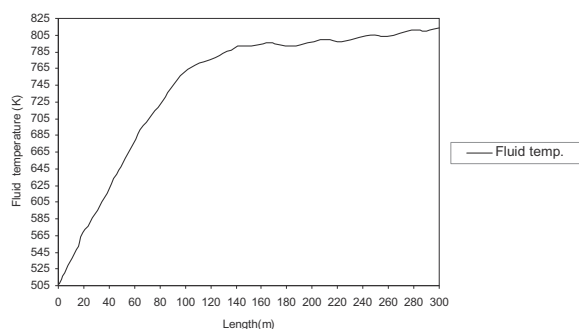


Figure 4. Fluid temperature profile as a function of reactor length in non optimized state.

- Tube reactor external wall temperature

Figures 5 and 6 show reactor external wall temperature profiles as a function of reactor length in two states of optimized and non optimized, respectively. In both figures, fluctuations exist in profiles. These fluctuations are due to existing tube passes which generally will depend on arrangement of tubes in the furnace. It is also observed in both figures that as we more approach the end of reactor, the reactor external wall temperature increases more. The reason is that, the fluid inside tube has low temperature at first and much more heat is transferred from tube wall to fluid, so wall temperature decreases but then fluid temperature increases and heat transferred from wall to fluid at the end of reactor is less than that in the beginning of reactor, as a result heat of furnace causes to increase tube external wall temperature.

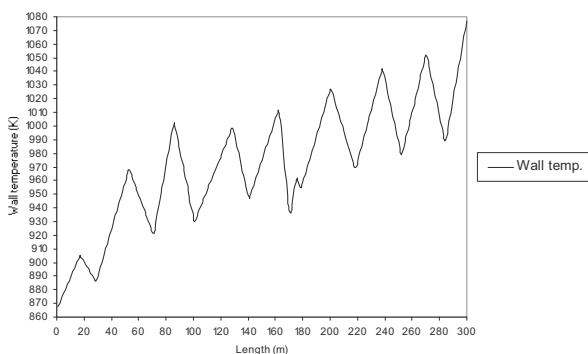


Figure 5. Reactor external wall temperature profile as a function of reactor length in optimized state.

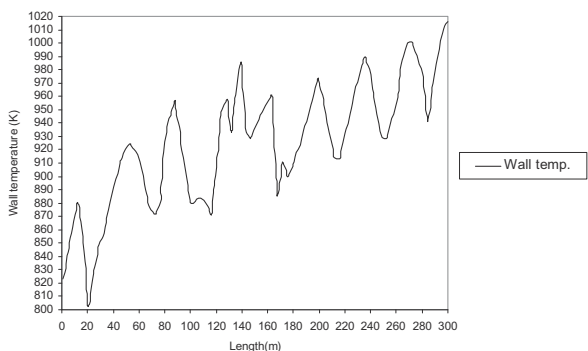


Figure 6. Reactor external wall temperature profile as a function of reactor length in non optimized state.

- Pressure

Figures 7 and 8 show pressure profiles as a function of reactor length in two states of optimized and non optimized, respectively. Comparing these figures shows that pressure drop in state of optimum is more than that of non optimum but the trend of pressure profile in both states is the same. The reason is that mechanical shape and essentially mechanical design of tube reactor in both states has been considered the same. In other words, figure and sum bends in both states is the same.

- Conversion

Figures 9 and 10 show molar flowrate profiles of ethylene dichloride and vinyl chloride monomer as a function of reactor length in two states of optimized and non optimized,

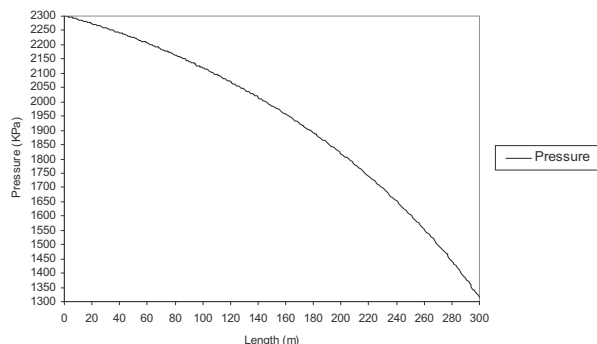


Figure 7. Pressure profile as a function of reactor length in optimized state.

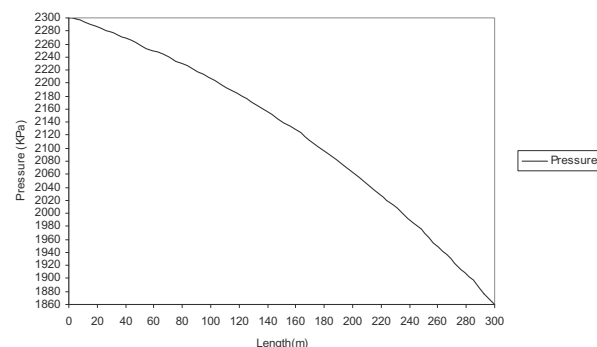


Figure 8. Pressure profile as a function of reactor length in non optimized state.

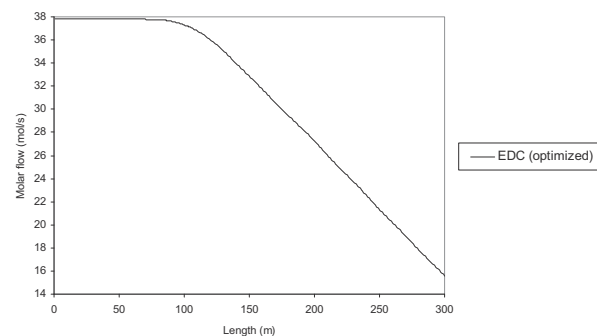


Figure 9. EDC molar flow profile as a function of reactor length in optimized state.

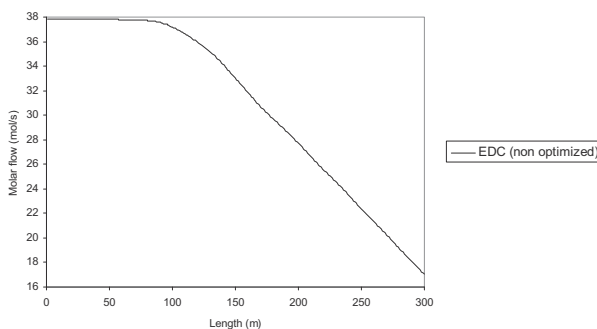


Figure 10. EDC molar flow profile as a function of reactor length in non optimized state.

respectively. In both profiles, in the beginning, the molar flows are constant because the cracking reaction has not begun yet and so heat transferred to reactor causes to increase fluid temperature but after that the change will occur and ethylene dichloride flowrate decreases whereas the vinyl chloride flowrate increases. This confirms the temperature profile that the cracking reaction begins after a while. Existing difference in these figures is due to ethylene dichloride conversion to vinyl chloride which is higher in optimum state and naturally, vinyl chloride flowrate in optimum state is more than that of non optimum. In other words, conversion of ethylene dichloride in optimum state is more than that of non optimum.

– Heat flux

Figures 11 and 12 show transferred heat flux profiles as a function of reactor length in two states of optimized and non optimized, respectively. In this figures, two points are in common: first, the causes of existing fluctuations in these profiles are the same as that of tube reactor external wall temperature. Second, generally heat flux begins from high levels and after some reduction it becomes almost fix but then somewhat increases again. The reason is that at the beginning of reactor, high temperature gradient exists between inside and outside of tube reactor and as we approach more to the end of reactor, temperature gradient becomes less, but because of the beginning of side reactions at the end of reactor, heat transferred to reactor increases due to their required heat.

Existing difference in these figures is due to heat flux transferred to reactor in optimum state which is higher than that of non optimum. In other words, in figure 9 maximum and minimum heat flux are $136 \frac{KW}{m^2}$ and $69 \frac{KW}{m^2}$, respectively. Whereas in figure 10 they are $113 \frac{KW}{m^2}$ and $44 \frac{KW}{m^2}$.

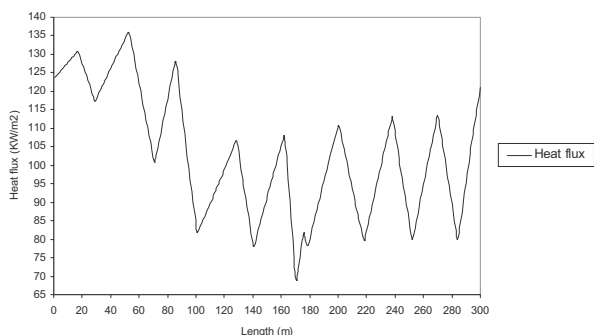


Figure 11. Heat flux profile as a function of reactor length in optimized state.

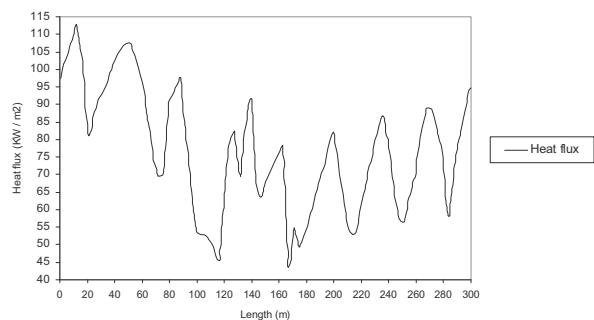


Figure 12. Heat flux profile as a function of reactor length in non optimized state.

CONCLUSIONS

Conversion of ethylene dichloride to vinyl chloride monomer is increased by using Pontryagin optimization method. Comparing the results obtained from modelling and optimization with Abadan Petrochemical Complex operating data show a good agreement. Table III presents this comparison.

TABLE III

Comparison of obtained results with operating data.

Method Parameter	Simulation Results	Operating Data	Optimization Results	Error %
Outlet Temperature (K)	814	811	835	0.369
Pressure Drop (KPa)	440	412 -2160	985	0
Conversion of feed(%)	55	53	58.6	3.63

Also modelling and Pontryagin optimal theory show:

1. In both optimized and non optimized states, temperature increases with high rate at the beginning of tube but then these decreases. The existing difference between two profiles is the higher temperature at the end of reactor in optimum state.
2. In both optimized and non optimized states, fluctuations exist in reactor external wall temperature profiles. It is also observed in both figures that as we more approach the end of reactor, the reactor external wall temperature increases more. Fluctuations are due to arrangement of tubes.
3. Comparing pressure profiles of optimized and non optimized states shows that pressure drop in optimized state is more than that of non optimized but the trend of pressure profile in both states is the same.
4. In both flowrate profiles of ethylene dichloride and vinyl chloride monomer in two states of optimized and non optimized, in the beginning, the molar flows are constant because the cracking reaction has not begun yet but after that the change will occur and ethylene dichloride flowrate decreases whereas the vinyl chloride flowrate increases. Existing difference between these profiles is due to ethylene dichloride conversion to vinyl chloride which is higher in optimized state and naturally, vinyl chloride flowrate in optimized state is more than that of non optimum. In other words, conversion of ethylene dichloride in optimized state is more than that of non optimum. It should be also mentioned that the goal of this work was to optimize the production rate of EDC.
5. Heat flux profiles in two states of optimized and non optimized, are common in two points: first, fluctuations exist in both profiles. Second, heat flux generally begins from high levels and after some reduction it becomes almost fix but then somewhat increases again. Existing difference between these profiles is due to higher heat flux transferred to reactor in optimized state. As the same of external wall temperature, fluctuations are due to arrangement of tubes and the differences between the heat fluxes obtained from optimized and non optimized results in length of 100 to 180 m is due to difference of wall temperature in this distance, because the heat fluxes are functions of wall temperature and we see the same difference in wall temperature.

Notation

C_p	heat capacity, J/mole.K
d	reactor diameter, m
N_m	molar flow rate, mole/s
ΔH_f	enthalpy of formation, J/mole
P	total pressure, Pa
Q	heat flux, W/m ²
r_b	radius of the tube bend, m
r_i	reaction rate in pyrolysis process, mole/m ³ .s
ν_j	stoichiometry factor
T	fluid temperature, K
u	control variable
τ	Pitch
f	friction factor
G	mass flow rate
ζ	supplementary pressure drop, Pa
z	axial coordinate, m
λ	Lagrange multiplier
ρ	fluid density, kg/m ³

BIBLIOGRAPHY

- (1). Wong, E.W.; Ambler, C.P. «Produce high purity VCM product». *Hydrocarbon Processing*, pp. 129-132, 1992.
- (2). Lobo, W.E. «Design of furnaces with flue gas temperature gradients». *Chemical Engineering Progress*, **70**, pp. 65-71, 1974.
- (3). Hottel, H.C.; Sarofim, A.F. «Radiative Transfer», New York: Mc Graw-Hill, 1993.
- (4). Biegler, L.T.; Cervantes, A.M. «A stable elemental decomposition for dynamic process optimization». *J. Computational and Applied Mathematics*, **120**, pp. 41-57, 2000.
- (5). Kirk-Othmer: Encyclopedia of chemical technology, 4th edition, Volume 24, John Wiley & Sons.
- (6). Plehiers, P.M.; Reyniers, G.C.; Froment, G.F. «Simulation of the run length of an ethane cracking furnace». *Industrial Engineering & Chemistry Research*, **29**, pp. 636-641, 1990.
- (7). Detemmerman, T.; Froment, G.F. «Three dimensional coupled simulation of furnaces and reactor tubes for the thermal cracking of hydrocarbons». *Revue De L'Institut Francais du Petrole*, **53**, pp. 181-194, 1998.
- (8). Wozney, G.; Li, P. «Planning and optimization of dynamic plant operation». *Applied Thermal Eng.*, **20**, pp. 1393-1407, 2002.
- (9). Rao, M.V.R.; Plehiers, P.M.; Froment, G.F. «The coupled simulation of heat transfer and reaction in a pyrolysis furnace». *Chem. Eng. Sci.*, **43**, pp. 1223-1229, 1988.
- (10). Chen, C.L.; Sun, D.Y.; Chang, Y.C. «Numerical solution of dynamic optimization problems with flexible inequality constraints by iterative dynamic optimization». *Fuzzy Sets and System*, **127**, pp. 167-176, 2002.
- (11). Edgar, T.F.; Himmelblau, D.M. «Optimization of chemical processes». New York: Mc Graw-Hill, 2001.
- (12). Storen, S.; Hertzberg, T. «Obtaining sensitivity information in dynamic optimization problems solved by the sequential approach». *Comp. & Chem. Eng.*, **23**, pp. 807-819, 1999.
- (13). Tong, W.H.; Liu, G.R. «An optimization procedure for truss structures with discrete design variables and dynamic constraints». *Computer & Structures*, **79**, pp. 155-162, 2001.
- (14). Lakshmanan, A.; Rooney, W.C.; Biegler, L.T. «A case study for reactor network synthesis: the vinyl chloride process», 1998.
- (15). Kirk, D.E. «Optimal control theory», London: Prentice-Hall, 1990.
- (16). Li, P.; Wendt, M.; Arellano-Garcia, H. «Optimal operation of distillation processes under uncertain inflows accumulated in a feed tank». *AIChE J.*, **48**, pp. 1198-1211, 2002.
- (17). Levenspiel, O. «Chemical Reaction Engineering»: John Wiley & Sons, 2000.
- (18). Lee, J.K.; Kang, K.H.; Song, K.H. «Increase VCM output». *Hydrocarbon Processing*, pp. 63-66, 2001.
- (19). Huang, J.Y.; Reklaitis, G.V.; Venkatasubramanian. «Model decomposition based method for solving general dynamic optimization problems». *Comp & Chem. Eng.*, **26**, pp. 863-873, 2002.
- (20). Nath, R.; Alzein, Z. «Dynamic optimization of olefins plants». *Comp & Chem. Eng.*, **24**, pp. 533-538, 2000.
- (21). Raha, S.; Petzold, L.R. «Constraint partitioning for structure in path-constrained dynamic optimization problems». *Applied Numerical Mathematics*, **39**, pp. 105-126, 2001.

Synthesis of Some Novel Thieno[2,3-c]pyridazines, Pyrimidothienopyridazines and Related Triazolo[1''5'':1',6']pyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c]pyridazines

A.M. Kamal El-Dean^a and A.S.N. Al-Kamali^b.

^aChemistry Department, Faculty of Science, Assiut University, Assiut 71516, Egypt,

^bChemistry Department, Faculty of Science, Taiz University, Republic of Yemen.

Síntesis de algunas nuevas tieno[2,3-c]piridazinas, pirimidotienopiridazinas y triazolo[1''5'':1',6']pirimido[4',5':4,5]tieno[2,3-c]piridazinas relacionadas

Síntesi d'algunes noves tieno[2,3-c]piridazines, pirimidotienopiridazines i triazolo[1''5'':1',6']pirimido[4',5':4,5]tieno[2,3-c]piridazines relacionades

Recibido: 19 de agosto de 2008; aceptado: 4 de diciembre de 2008

RESUMEN

Se sintetizan 3,4-dimetiltieno[2,3-c]piridazinas 5,6-disubstituidas (**5a-d**, **6** y **7**). El 5-amino-3,4-dimetiltieno[2,3-c]piridazina-6-carbonitrilo (**5b**) se usa como intermedio clave en la síntesis de nuevos derivados de pirimido[4',5':4,5]tieno[2,3-c]piridazina (**8-12**) y 1,2,4-triazolo[1'',5'':1',6']pirimido[4',5':4,5]tieno[2,3-c]piridazina (**14**, **15**).

Palabras clave: Tienopiridazina. Pirimidotienopiridazinas. Triazolopirimidotienopiridazinas.

SUMMARY

3,4-Dimethyl-5,6-disubstituted-thieno[2,3-c]pyridazines (**5a-d**, **6**, and **7**) have been synthesized. 5-Amino-3,4-dimethylthieno[2,3-c]pyridazine-6-carbonitrile (**5b**) was used as a key intermediate in the synthesis of novel pyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c]pyridazine derivatives (**8-12**) and 1,2,4-triazolo[1'',5'':1',6']pyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c]pyridazine (**14**, **15**).

Key words: Thienopyridazine. Pyrimidothienopyridazines. Triazolopyrimidothienopyridazines.

RESUM

Se sintetitzen 3,4-dimetiltieno[2,3-c]piridazines 5,6-disubstituídes (**5a-d**, **6** i **7**). El 5-amino-3,4-dimetiltieno[2,3-c]piridazina-6-carbonitril (**5b**) s'empra com a intermedi clau en la síntesi de nous derivats de pirimido[4',5':4,5]tieno[2,3-c]piridazina (**8-12**) i 1,2,4-triazolo[1'',5'':1',6']pirimido[4',5':4,5]tieno[2,3-c]piridazina (**14**, **15**).

Mots clau: Tienopiridazina. Pirimidotienopiridazines. Triazolopirimidotienopiridazines.

* E-mail: a.eldean@aun.edu.eg

1. INTRODUCTION

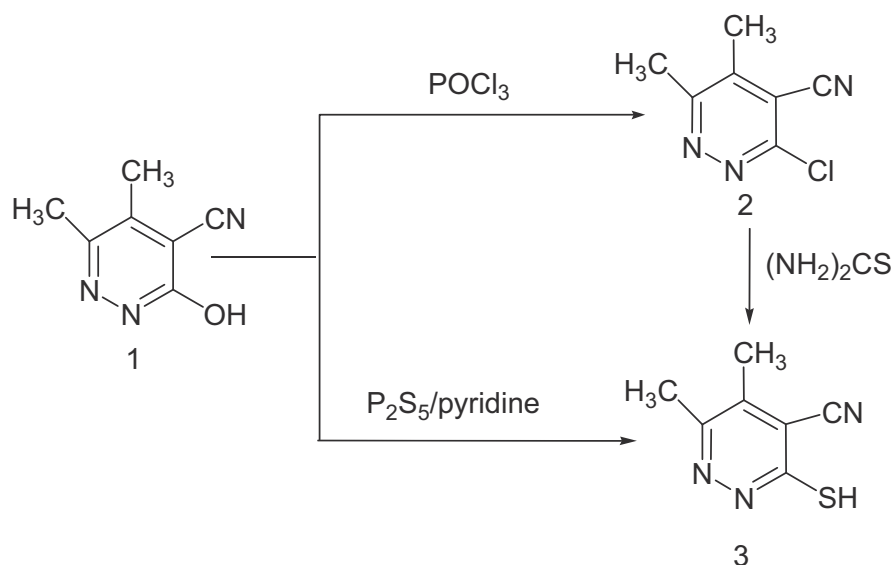
Thienopyridazine derivatives have aroused great interest in recent year because of the range of their biological and pharmacological properties. Thienopyridazine derivatives, for example, have been evaluated pharmacologically and used for potent and selective phosphodiesterase IV inhibitor⁽¹⁾, immunosuppressants⁽²⁾, antiarrhythmic⁽³⁾, anti-biotic⁽⁴⁾, antiasthmatic⁽⁵⁾, anti-tumor⁽⁶⁾, antispasmodic⁽⁷⁾, anti-tumor⁽⁸⁾, antimicrobials⁽⁹⁾, antibacterial⁽¹⁰⁾, antiviral⁽¹¹⁾, blood platelet aggregation inhibitors⁽¹²⁾, and enhanced fibrinolytic activity in intact and splenectomized rats⁽¹³⁾. In view of the forementioned facts and as a continuation on our previous work on the chemistry of pyridazine compounds⁽¹⁴⁻¹⁶⁾, we reported here the synthesis of some novel thieno[2,3-c]pyridazine, pyrimidothienopyridazin, and related triazolo[1'',5'':1',6']pyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c]pyridazines from 4-cyano-5,6-dimethyl-3-pyridazinone **1** as starting material.

2. RESULTS AND DISCUSSION

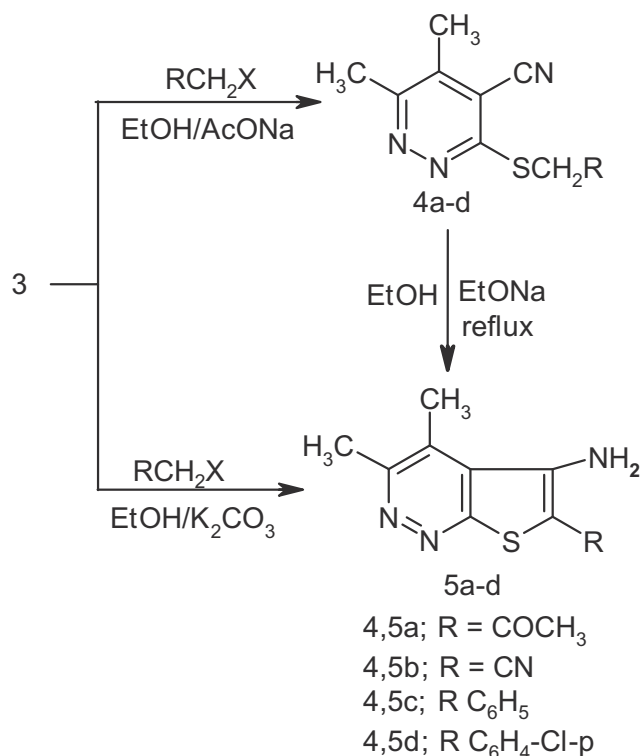
4-Cyano-5,6-dimethylpyridazin-3(2H)-one **1** which was prepared according to literature procedure⁽¹⁶⁾. The reaction of compound **1** with phosphorus oxychlorid gave the 3-chloropyridazine derivative **2** in quantitative yield 90%. Pyridazinethione **3** was achieved by treating of compound **2** with thiourea in refluxing ethanol (Scheme 1). The structure of pyridazinethione **3** was established by another synthetic route via thionation of pyridazinone **1** with phosphorus pentasulfide under reflux in pyridine.

The alkylation of compound (**3**) with some alkylating agents such as chloroacetone, chloroacetonitrile, phenacyl bromide and *p*-chlorophenacyl bromide in ethanol in the presence of sodium acetate to give the *s*-alkylated products **4a-d**. Thieno[2,3-c]-pyridazines (**5a-d**) were synthesized by ring closure of the intermediates (**4a-d**) in ethanol in presence of sodium ethoxide (Scheme 2). The structure of the new compounds (**4a-d**) was established on the basis of their elemental analysis and spectral date. The IR spectra showed bands at 2200-2220 cm⁻¹ (CN). Further support for the foregoing structure of the thieno[2,3-c]pyridazines (**5a-d**) was obtained from an alternative one-step synthesis. Thus, when compound **3** was allowed to react with the alkylating agents in the presence of potassium carbonate, products (**5a-d**) were isolated in good yield. The identity of the two products obtained from the different routes was indicated through their m.p.; m.m.p.; TLC and superimposed IR spectra.

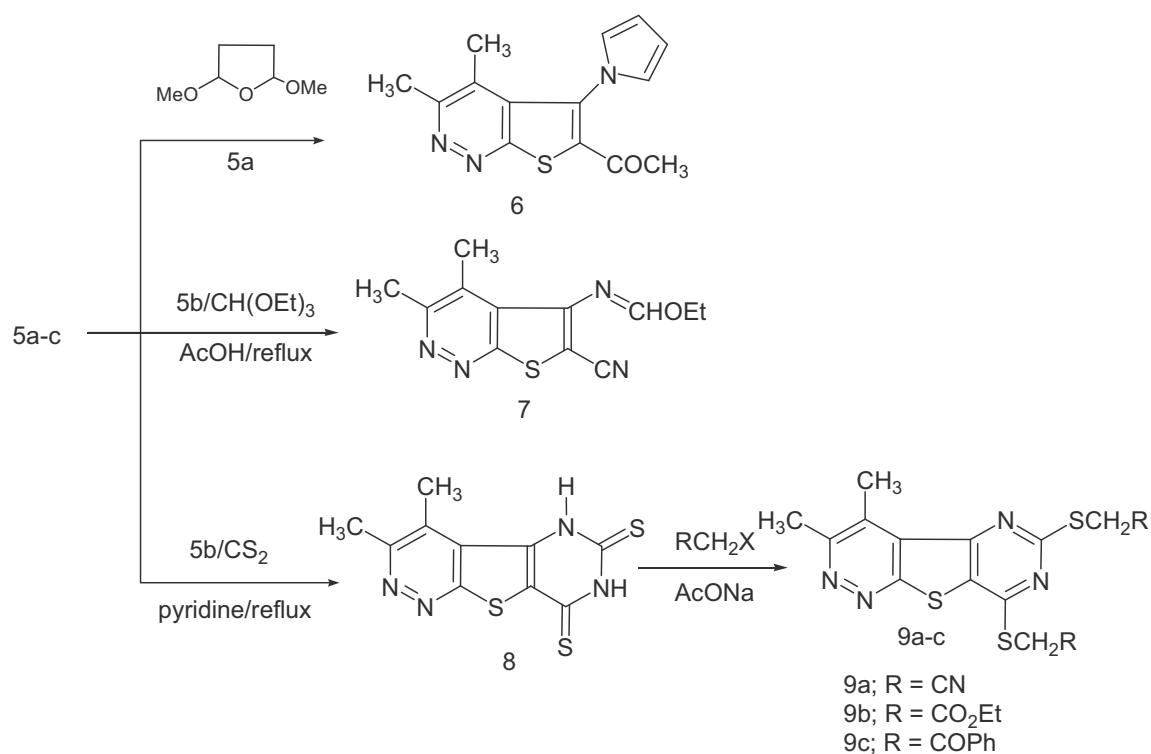
The amino group of compound (**5a**) was converted into the pyrrolyl moiety via the interaction with 2,5-dimethoxytetrahydrofuran in boiling acetic acid to give the pyrrolyl ketone (**6**). Heating of compound (**5b**) with triethyl orthoformate in acetic acid afforded the formaimidate derivative (**7**). The pyrimidothienopyridazine (**8**) was obtained by heating of compound (**5b**) with carbon disulfide in dry pyridine. This dithione was easily reacted with two mole equivalents of alkylating agents such as chloroacetonitrile, eth-



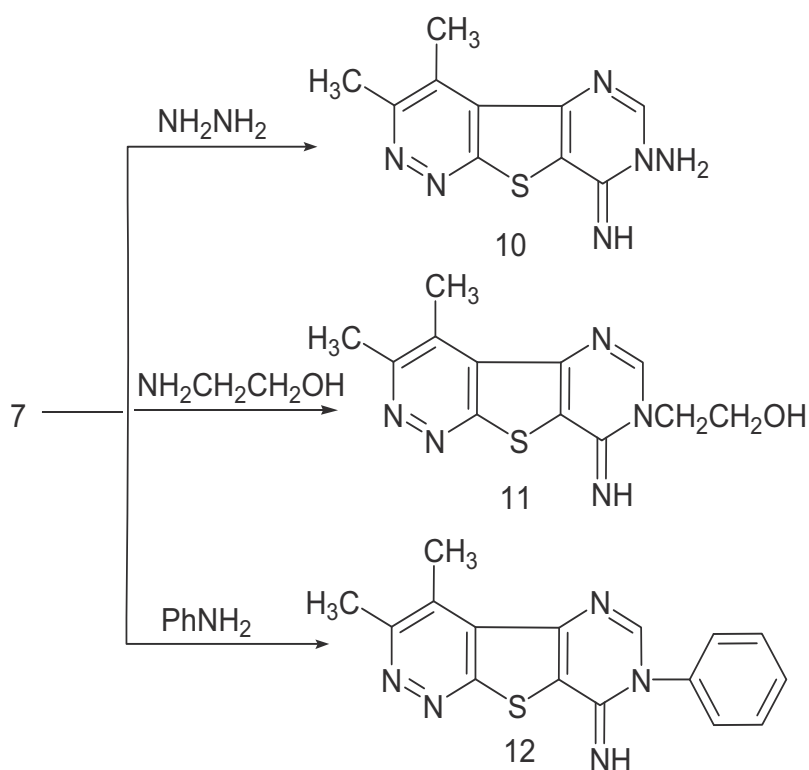
Scheme 1.



Scheme 2.



Scheme 3.



Scheme 4.

yl chloroacetate, and phenacyl bromide to furnish the S-alkylated (**9a-c**) (Scheme 3).

Ethyl N-(6-cyano-3,4-dimethyl-thieno[2,3-c]pyridazine-5-yl)-formimidate (**7**) was proved to be a versatile starting material for the synthesis of some novel substituted pyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c]pyridazine derivatives. Thus, cyclocondensation of compound (**7**) with hydrazine hydrate, ethanol amine and aniline in ethanol at room temperature produced the novel pyrimidothienopyridazine derivatives (**10-12**) (Scheme 4). Reaction of compound (**10**) with acetyl acetone afforded the 3,4,9-trimethyl-1,2,4-triazolo[1''5''1',6']pyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c]pyridazine (**14**) instead of the 3,4,9,11-tetramethylpyrimidino[3''4'':5',4']thieno[2',3':5,4]pyrimido[1,6-b]1,2,4-triazepine (**13**). Heating of compound (**10**) with triethyl orthoformate under boiling condition yielded the novel 3,4-dimethyl-1,2,4-triazolo[1''5''1',6']pyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c]-pyridazine (**15**) (Scheme 5).

3. EXPERIMENTAL

All melting points are uncorrected and measured on a Fisher-John apparatus. Elemental analyses were determined on an Elementar Analysensystem GmbH-VarioEL V.3 microanalyzer in the central lab of Assiut University. IR spectra were

recorded on a Pye-Unicam Sp-100 spectrophotometer using KBr wafer technique. NMR spectra were recorded on a varian EM-390 90 MHz and Joel 400 MHz spectrometers in a suitable deuterated solvent using TMS as internal standard (chemical shifts in ppm). MS spectra were recorded on Jeol JMS-600 apparatus.

4-Cyano-5,6-dimethylpyridazine-3(2H)-one (**1**):

This compound was prepared according to the reported method⁽¹⁶⁾.

3-Chloro-4-cyano-5,6-dimethylpyridazine (**2**):

A mixture of compound **1** (0.01 mol) and phosphorus oxychloride (30 ml) was heated under for 4 h, then allowed to cool, the cooled reaction mixture was added with stirring to an ice-water the solid product was collected and recrystallized from petroleum ether (60–80°C) as white crystals, in 84% yield, m.p. 80°C. IR: $\nu = 2210 \text{ cm}^{-1}$ (CN). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): $\delta = 2.4, 2.7$ (2 s, 6H, 2CH₃). Anal. Calcd. for C₇H₈CIN₃ (167.60): C, 50.16; H, 3.16; N, 25.07%. Found: C, 50.30; H, 3.27; N, 25.15%.

4-Cyano-5,6-dimethylpyridazin-3(2H)-thione (**3**):

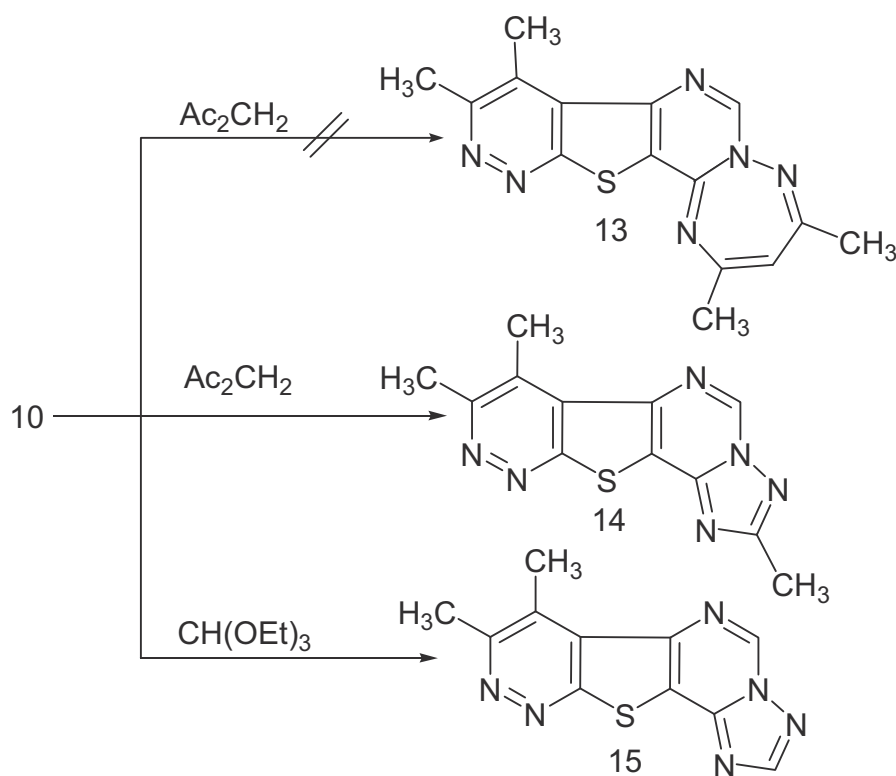
Method A: A mixture of compound **1** (0.01 mole) and phosphorous pentasulfide (mole) in dry pyridine (50 ml) was refluxed for 4 h. The cold clear solution was poured into ice-water and the solid product obtained was recrystallised from ethanol as yellow crystals in 90% yield, m.p. 212–213°C. IR: $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$ (NH) and 2200 cm^{-1} (CN). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): $\delta = 2.33, 2.4$ (2s, 6H, 2CH₃), 12.24 (hump, 1H, NH). Anal. Calcd. for C₇H₈N₃S (165.12): C, 50.89; H, 4.27; N, 25.44; S, 19.41%. Found: C, 50.80; H, 4.10; N, 25.50; S, 19.30%.

Method B: A mixture of compound **2** (0.01 mole) and thiourea (0.02 mole) in ethanol (20 ml) was heated under reflux for 4 h, then allowed to cool. The solid product was collected and recrystallized from ethanol as Yellow crystals in 86% yield.

4-Cyano-5,6-dimethyl-3-substituted mercapto-pyridazines (**4a-d**):

General procedure: A mixture of compound **3** (0.01 mole), alkylating agents (0.01 mole) and sodium acetate (2 g) in ethanol (30 ml) was heated under reflux for 2 h. The precipitated solid which formed on cooling was filtered off, washed with water and recrystallized from ethanol.

4a: Yellow crystals, yield (85%), m.p. 162°C. IR: $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$ (CN) and 1725 cm^{-1} (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.35, 2.62$ (2s, 6H, 2CH₃), 2.5 (s, 3H, COCH₃), 4.2 (s, 2H, SCH₂). Anal. Calcd for C₁₀H₁₁N₃OS (221.28): C, 54.28; H, 5.01; N, 18.99; S, 14.49%. Found: C, 54.20; H, 4.90; N, 19.01; S, 14.52%.



Scheme 5.

4b: Yellow crystals, yield (75%), m.p. 154°C. IR: $\nu = 2280 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 2210 cm^{-1} (CN). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.3, 2.6$ (2s, 6H, 2CH₃), 4.1 (s, 2H, SCH₂). Anal. Calcd for C₉H₈N₄S (204.25): C, 52.92; H, 3.95; N, 27.43; S, 15.70%. Found: C, 52.80; H, 3.80; N, 27.33; S, 15.50%.

4c: Brown crystals, yield (55%), m.p. 138°C. IR: $\nu = 2220 \text{ cm}^{-1}$ (CN) and 1680 cm^{-1} (CO). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): $\delta = 2.3, 2.5$ (2s, 6H, 2CH₃), 4.5 (s, 2H, SCH₂), 7.3–7.7 (m, 5H, Ar-H). Anal. Calcd for C₁₅H₁₃N₃OS (283.35): C, 63.58; H, 4.62; N, 14.62; S, 11.32%. Found: C, 63.70; H, 4.57; N, 14.70; S, 11.50%.

4d: Yellow crystals, yield (55%), m.p. 176°C. IR: $\nu = 2220 \text{ cm}^{-1}$ (CN) and 1675 cm^{-1} (CO). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): $\delta = 2.3, 2.5$ (2s, 6H, 2CH₃), 4.32 (s, 2H, SCH₂), 7.3, 7.5 (2d, 4H, Ar-H). Anal. Calcd for C₁₅H₁₂CIN₃OS (317.79): C, 56.69; H, 3.81; N, 13.22; S, 10.09%. Found: C, 56.80; H, 4.00; N, 13.12; S, 10.30%.

5-Amino-3,4-dimethyl-6-R-thieno[2,3-c]pyridazines (**5a-d**): General procedure:

Method A: To a suspension of **3** (0.01 mol) and anhydrous potassium carbonate was added (0.02 mol) in ethanol (50 ml), the respective halocompound (0.012 mol). The resulting mixture was heated for 3 h, and then left to cool. The precipitate that formed was filtered thoroughly with water, and recrystallized from ethanol.

Method B: A sample of compound **4** (0.01 mol) in sodium ethoxide (0.23 Na/30 ml ethanol) was heated under reflux for 2 h, then allowed to cool. The solid product was collected by filtration, washed with water and recrystallized to give (**5a-d**).

5a: Orange crystals, yield 87%, m.p. 240°C. IR: $\nu = 3380, 3250 \text{ cm}^{-1}$ (NH₂) and 1590 cm^{-1} (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.55, 2.9$ (2s, 6H, 2CH₃); 3.3 (s, 3H, COCH₃); 7.45 (s, 2H, NH₂). Anal. Calcd for C₁₀H₁₁N₃OS (221.28): C, 54.28; H, 5.01;

N, 18.99; S, 14.49%. Found: C, 54.72; H, 5.20; N, 19.02; S, 14.40%.

5b: Yellow crystals, yield (75%), m.p. 240°C. IR: $\nu = 3400, 3320 \text{ cm}^{-1}$ (NH₂) and 2200 cm^{-1} (CN). ¹H-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 2.77, 3.3$ (2s, 6H, 2CH₃), 6.20 (broad, 2H, NH₂). Anal. Calcd for C₉H₈N₄S (204.25): C, 52.92; H, 3.95; N, 27.43, S, 15.70%. Found: C, 52.80; H, 3.80; N, 27.33; S, 15.50%.

5c: Orange crystals yield (92%), m.p. 310°C. IR: $\nu = 3400, 3290 \text{ cm}^{-1}$ (NH₂), 1585 cm^{-1} (CO). ¹H-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 2.32, 2.8$ (2s, 6H, 2CH₃), 4.95 (s, 2H, NH₂), 7.1-7.6 (m, 5H, Ar-H). Anal. Calcd for C₁₅H₁₃N₃OS (283.35): C, 63.58; H, 4.62; N, 14.62, S, 11.32%. Found: C, 63.70; H, 4.72; N, 14.70; S, 11.50%.

5d: Orange crystals yield (83%), m.p. 310°C. IR: $\nu = 3400, 3290 \text{ cm}^{-1}$ (NH₂) and 1590 cm^{-1} (CO). ¹H-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 2.32, 2.8$ (2s, 6H, 2CH₃), 5.9 (s, 2H, NH₂), 7.2, 7.5 (2d, 4H, Ar-H). Anal. Calcd for C₁₅H₁₂ClN₃OS (317.79): C, 56.69; H, 3.81; N, 13.22; S, 10.09%. Found: C, 56.52; H, 3.90; N, 13.15; S, 10.33%.

6-Acetyl-3,4-dimethyl-5-(1-pyrrolyl)thieno[2,3-c]pyridazine (6)

A mixture of compound **5a** (0.01 mol) and 2,5-dimethoxytetrahydrofuran (0.01 mol) in glacial acetic acid (30 ml) was heated under reflux for 2 h. The solid product was collected and recrystallized from acetic acid as yellow crystals in 78% yield, m.p. 288°C. IR: $\nu = 1655 \text{ cm}^{-1}$ (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.2, 2.35$ (2s, 6H, 2CH₃), 3.1 (s, 3H, COCH₃), 6.8 (m, 2H, CH Pyrrole); 6.9 (m, 2H, CH Pyrrole). Anal. Calcd for C₁₄H₁₃N₃OS (271.34): C, 61.97; H, 4.83; N, 15.49, S, 11.82%. Found: C, 61.70; H, 4.92; N, 15.70; S, 11.90%.

6-Cyano-3,4-dimethyl-5-ethoxymethylene amino thieno[2,3-c]pyridazine (7):

A mixture of compound **5b** (0.01 mol) and triethylorthoformate (4 ml) in acetic acid (20 ml) was refluxed for 3 h. After cooling the solid product was collected and recrystallized from ethanol to give white crystals in 81% yield, m.p. 162°C. IR: $\nu = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (CH-aliphatic), 2220 cm^{-1} (CN), 1620 cm^{-1} (C = N). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.2-1.6$ (t, 3H, CH₃), 2.5, 2.7 (2s, 6H, 2CH₃), 4.1-4.5 (q, 2H, OCH₂) 8.2 (s, 1H, N = CH). Anal. Calcd. for C₁₂H₁₂N₄OS (260.31): C, 55.36; H, 4.65; N, 21.52; S, 12.32%. Found: C, 55.50; H, 4.70; N, 21.32; S, 12.30%.

3,4-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-6,8-dithioxopyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c]pyridazine (8):

A mixture of compound **5b** (0.01 mol), carbon disulphide (10 ml) in dry pyridine (30 ml) was heated on water bath for 12 h. After cooling, the precipitate was filtered and recrystallized from pyridine as yellow crystals, yield 80%, m.p. 300°C. IR: $\nu = 3150 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1150 cm^{-1} (C = S). ¹H-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 3.32, 3.6$ (2s, 6H, 2CH₃). Anal. Calcd. for C₁₀H₈N₄S₃ (280.38): C, 42.83; H, 2.88; N, 19.98; S, 3.45%. Found: C, 42.63; H, 3.00; N, 20.01; S, 3.65%.

Alkylation of 3,4-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-6,8-dithioxopyrimido[4',5':4,5]-thieno[2,3-c]pyridazine (8). Formation of (9a-d) General procedure:

To a solution of **8** (0.001 mol) in ethanol (30 ml), sodium acetate (0.0022 mol) and halocompounds (0.0025 mol) was refluxed for 3 h. After cooling the solid product was collected and recrystallized from the proper solvent to give **9a-d**.

9a: Yellow crystals, yield (60%), m.p. 154 °C. IR: $\nu = 2220 \text{ cm}^{-1}$ (CN), 2920 cm^{-1} (CHaliph). ¹H-NMR (CF₃CO₂D): $\delta = 3.2, 3.5$ (2s, 6H, 2CH₃), 4.26, 4.46 (2s, 4H, 2CH₂). Anal. Calcd for C₁₄H₁₀N₆S₃ (358.64): C, 46.91; H, 2.81; N, 23.45, S, 26.83%. Found: C, 46.70; H, 2.72; N, 23.60; S, 27.10%.

9b: Yellow crystals, yield (50%), m.p. 138 °C. IR: $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$ (CO ester). ¹H-NMR (CF₃CO₂D): $\delta = 1.5$ (t, 6H, 2CH₃), 3.2, 3.5 (2s, 2CH₃), 4.2 (s, 4H, 2SCH₂), 4.43 (q, 4H, 2OCH₂). Anal. Calcd for C₁₈H₂₀N₄O₄S₃ (452.56): C, 47.77; H, 4.45; N, 12.83, S, 21.25%. Found: C, 47.70; H, 4.62; N, 12.50; S, 21.50%.

9c: Yellow crystals, yield (50%), m.p. 170 °C. IR: $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$ (CO). Anal. Calcd for C₂₆H₂₀N₄O₂S₃ (516.64): C, 60.44; H, 3.90; N, 10.84; S, 18.62%. Found: C, 60.50; H, 4.12; N, 11.02; S, 18.94%.

7-Amino-8-imino-3,4-dimethylpyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c] pyridazine (10):

A mixture of **7** (0.001 mol) and hydrazine hydrate (0.001 mol) in ethanol (30 ml) was stirred at room temperature for 6 hours. The product obtained was filtered off and recrystallized from dioxan to afford **10** as white crystals in 76% yield, m.p. 262°C. IR: $\nu = 3300, 3200, 3080 \text{ cm}^{-1}$ (NH₂, NH). ¹H-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 2.87, 3.4$ (2s, 6H, 2CH₃), 5.5 (s, 2H, NH₂), 7.6 (s, 1H, NH). Anal. Calcd for C₁₀H₁₀N₆S (246.29): C, 48.76; H, 4.09; N, 34.13, S, 13.02%. Found: C, 48.70; H, 4.22; N, 34.31; S, 13.20%.

7-Ethanol-8-imino-3,4-dimethylpyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c] pyridazine (11):

To a solution of **7** (0.001 mol) in ethanol (20 ml), ethanolamine (0.001 mol) was added and the mixture was refluxed for 3 h. After cooling the solid product was collected and recrystallized from methanol to give white crystals in 56% yield, m.p. 250°C. IR: $\nu = 3320 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3450 cm^{-1} (OH). Anal. Calcd for C₁₂H₁₃N₅OS (275.32): C, 52.35; H, 4.76; N, 25.44, S, 11.65%. Found: C, 52.62; H, 4.72; N, 25.70; S, 11.75%.

8-Imino-3,4-dimethyl-7-phenyl-pyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c]pyridazine (12):

A mixture of **7** (0.001 mol) and aniline (2 ml) in ethanol (20 ml) was refluxed for 3 h. The solid product was filtered off and recrystallized from methanol to give white crystals, yield (54%), m.p. 255°C. IR: $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$ (NH). ¹H-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 2.86, 3.3$ (2s, 6H, 2CH₃), 7.2-7.8 (m, 5H, Ar-H), 9.6 (s, 1H, NH). Anal. Calcd for C₁₆H₁₃N₅S (307.38): C, 62.52; H, 4.26; N, 22.78, S, 10.43%. Found: C, 62.70; H, 4.52; N, 22.70; S, 10.50%.

3,4,9-Trimethyl-1,2,4-triazolo[1''5''1',6']pyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c]pyridazine (14):

A sample of compound **7** (0.001 mol) and acetyl acetone (6 ml) was refluxed for 3 h. After cooling the solid product obtained was filtered off and recrystallized from ethanol to give **14** as white crystals in 70% yield, m.p. 320°C. IR: $\nu = 1610 \text{ cm}^{-1}$ (C = N). ¹H-NMR (CF₃CO₂D): $\delta = 2.8, 3.2, 3.5$ (3s, 3CH₃), 9.6 (s, 1H, CH pyrimidine). Anal. Calcd for C₁₂H₁₀N₆S (270.31): C, 53.32; H, 3.73; N, 31.09, S, 11.86%. Found: C, 53.63; H, 3.92; N, 31.35; S, 12.01%.

3,4-Dimethyl-1,2,4-triazolo[1''5''1',6']pyrimido[4',5':4,5]thieno[2,3-c]pyridazine (15):

A mixture of **7** (0.001 mol) was refluxed in triethyl orthoformate (5 ml) for 4 h. The solid product obtained after cooling was filtered off and recrystallized from ethanol /DMF to give **15** as grey crystals in 65% yield, m.p. >300°C. IR: $\nu = 1610 \text{ cm}^{-1}$ (C = N) ¹H-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 2.85, 3.30$ (2s, 6H, 2CH₃), 7.5 (s, 1H, CH pyrimidine), 9.5 (s, 1H, triazole). Anal. Calcd. for C₁₁H₈N₆S (256.29): C, 51.55; H, 3.15; N, 32.79, S, 12.51%. Found: C, 51.95; H, 3.35; N, 33.09, S, 12.50%.

BIBLIOGRAPHY

- ⁽¹⁾. Dal Piaz, V.; Givannoni, M.P.; Castellana, C.; Palacios, J.M.; Beleta, J.; Domenech, T.; Segarra, V. *Eur. J. Med. Chem.*, **33**, 789, 1998.
- ⁽²⁾. Bantick, J.; Cooper, M.; Thorne, P.; Perry, M. PCT Int. Appl. Wo, 1999, 9929, 625 (Cl. C07D487/04), SE Appl., 1998, 1998/1,989; C.A., **131**, 44836e, 1999.
- ⁽³⁾. Johnson, R. E.; Charles, D.C.; Ezrin, A.M. Eur. Pat. Appl. EP, 1994, 597, 540 (Cl. C07D243/04); US Appl., 1992, 974, 396; C.A., **121**, 280683s, 1994.
- ⁽⁴⁾. Arnould, J.C.; Lohmann, J.J.; Pasquet, G. Eur. Pat. EP, 1987, 225, 182 (Cl. C07D501/46); EP Appl., 1995, 85/402,331; C.A., **109**, 92660k, 1998.
- ⁽⁵⁾. Yamaguchi, M.; Maruyama, N.; Koga, T.; Kamei, K.; Akima, M.; Kuroki, T.; Hamana, M.; Ohi, N. *Chem. Pharm. Bull.*, **43** (2), 236, 1995.
- ⁽⁶⁾. Boigegrain, R.; Maffrand, J.P.; Fr. Demande FR, 1981, 2, 278, 640; (Cl. C07D495-05), Appl., 1980; C.A., **96**, 85569x, 1982.
- ⁽⁷⁾. Robeb, S.; Klutchek-Popova, E.; Dicheva, M. *Dokl. Akad. Nauk*, **36** (12), 155, 1983; C.A., **101**, 110846s, 1984.
- ⁽⁸⁾. Dumas, J.P.; Joe, T.K.; Kluender, H.C.E.; Lee, W.; Nagarathnam, D.; Sibley, R.N.; Su, N.; Boyer, S.J.; Dal Piaz, V.; Dixon, J.A., PCT Int. Appl. WO, 2001, 01, 23, 375 (Cl. C07D401/12); US Appl., 1999, 407, 600; C.A., **134**, 266326q, 2001.
- ⁽⁹⁾. Somoza, J.R.; Skillman, A.G.; Munagala Jr., N.R. *Biochemistry*, **37**(16), 5344, 1998.
- ⁽¹⁰⁾. Abbady, M.S.; Radwan, Sh.M. *Phosphorus, Sulfur and Silicon Relat. Elem.*, **86**, 203, 1994.
- ⁽¹¹⁾. Bundy, G.L.; Ciske, F.L.; Genin, M.J.; Heasley, S.E.; Larsen, S.D.; Lee, B.H.; May, P.D.; Palmer, J.R.; Schnute, M.E.; Vaillancourt, V.M.; Thorarensen, A.; Wolf, W.A.J.; Wilhite, D., PCT Int Appl. WO, 2002, 02, 444 (Cl. C07D47/00); US Appl., 2001, PV 272, 142; C.A., **136**, 118476q, 2002.
- ⁽¹²⁾. Iwase, N.; Morinaka, Y.; Tamao, Y.; Kanayama, T.; Yamada, K., Eur. Pat. Appl. EP, 1993, 534, 443 (Cl. C07D237/34), JP Appl., 1991, 91/249,647; C.A., **119**, 249963t, 1993.
- ⁽¹³⁾. Vartanyan, R.S.; Kazaryan, Zh.V.; Sheiranyan, M.A.; Agaronyan, A.S.; Stebanyan, N.O. *Khim Farm. Zh.*, **30**(5) 29(1996); C.A., **125**, 158226n, 1996.
- ⁽¹⁴⁾. Gaber, A.M.; El-Gaby, M.S.A.; Kamal El-Dean, A. M.; Eyada, H.A.; Al-Kamali, A.S.N. *J. Chin. Chem. Soc.*, **51**, 1325, 2004.
- ⁽¹⁵⁾. El-Gabey, M.S.A.; Kamal El-Dean, A.M.; Gaber, A.M.; Eyada, H.A.; Al-Kamali, A.S.N. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 1181, 2003.
- ⁽¹⁶⁾. Kamal El-Dean, A.M.; El-Gabey, M.S.A.; Eyada, H.A.; Al-kamali, A.S.N. *Phosphorus, sulfur and silicon; Relat. Elem.*, **180**, 413, 2005.

Synthesis, biological activity and electron impact of mass spectra of trisubstituted-2-thiohydantoins

Aly H. Atta, Sahar S. El-Sakka* and Mohamad Abd El-Meniem.
Chemistry Department, Faculty of Science, Suez Canal University, Suez, Egypt.
*Chemistry Department, Faculty of Science, Suez Canal University, Port Said, Egypt.

Síntesis, actividad biológica y espectros de masas de impacto electrónico de 2-tiohidantoínas trisustituïdas

Síntesi, activitat biològica i espectres de masses d'impacte electrònic de 2-tiohidantoïnes trisustituïdes

Recibido: 16 de septiembre de 2008; aceptado: 22 de octubre de 2008

RESUMEN

Se prepara la 3-[1-(2-hidroxifenil)etilidenamino]-2-tiohidantoína (2) por ciclación de la tiosemicarbazona de la 2-hidroxiacetofenona (1) con cloroacetato de etilo en presencia de acetato sódico fundido. Se describe el comportamiento químico de 2 frente anhídrido acético, cloruro de arenodiazonio, aldehidos aromáticos e hidrato de hidrazina. Los espectros de masas con ionización por impacto electrónico de los compuestos 2 y 3 muestran el pico del ión molecular intenso, y el pico base a m/z 232 como resultado de la fragmentación. El ión molecular de los compuestos 4a, 4b y 8 es el pico base, a m/z 353, 387 y 288, respectivamente. En contraste, los compuestos 5a y 5b muestran el pico base a m/z 336 y 370 como resultado de la fragmentación. Los compuestos 6a,b y 7a,b presentan un patrón de fragmentación característico, con un fragmento muy estable a m/z 326 y 350, respectivamente. Algunos de los compuestos sintetizados exhiben además actividades antimicrobianas.

Palabras clave: Tiohidantoína. Tiosemicarbazona. Espectros de masas. Actividades antimicrobianas.

SUMMARY

3-[1-(2-Hydroxyphenyl)ethylideneamino]-2-thiohydantoin (2) was prepared via cyclization of 2-hydroxyacetophenone thiosemicarbazone (1) with ethyl chloroacetate in the presence of fused sodium acetate. The chemical behaviour of 2 towards acetic anhydride, arenediazonium chloride, aromatic aldehydes and hydrazine hydrate is described. The electron impact ionization mass spectra of compounds 2 and 3 show a strong molecular ion peak and a base peak of m/z 232 resulting from cleavage fragmentation. The molecular ion of compounds 4a, 4b, and 8 is a base peak of m/z 353, 387 and 288, respectively.

In contrast, compounds 5a and 5b show a base peak at m/z 336 and 370 resulting from fragmentation. Compounds 6a,b and 7a,b give a characteristic fragmentation pattern with a very stable fragment of m/z 326 and 350, respectively. Some of the synthesized compounds also exhibited antimicrobial activities.

Key words: Thiohydantoin. Thiosemicarbazone. Mass spectra. Antimicrobial activities.

RESUM

Es prepara la 3-[1-(2-hidroxifenil)etilidenamino]-2-tiohidantoína (2) per ciclització de la tiosemicarbazona de la 2-hidroxiacetofenona (1) amb cloroacetat d'etil en presència d'acetat sòdic fos. Es descriu el comportament químic de 2 front anhídrid acètic, clorur d'arendiazoni, aldehids aromàtics i hidrat d'hidrazina. Els espectres de masses amb ionització per impacte electrònic dels compostos 2 i 3 mostren el pic de l'ió molecular intens, i el pic base a m/z 232 com a resultat de la fragmentació. L'ió molecular del compostos 4a, 4b i 8 és el pic base, a m/z 353, 387 i 288, respectivament. En contrast, els compostos 5a i 5b mostren el pic base a m/z 336 i 370 com a resultat de la fragmentació. Els compostos 6a,b i 7a,b presenten un patró de fragmentació característic, amb un fragment molt estable a m/z 326 i 350, respectivament. Alguns dels compostos sintetitzats exhibeixen a més activitats antimicrobianes.

Mots clau: Tiohidantoína. Tiosemicarbazona. Espectres de masses. Activitats antimicrobianes.

* E-mail: saharelsakka@hotmail.com

1 - INTRODUCTION

Derivatives of 2-thiohydantoin have found application in clinical medicine as therapeutics⁽¹⁻³⁾ as well as fungicides and herbicides⁽⁴⁾. Among these compounds the pyridyl imidazolidinones were recently found to have strong activity virus (EV 71)^(5,6) and the S-glucosylated hydantoin⁽⁷⁾ exhibit properties against the herpes simplex virus⁽⁸⁾ (HSV), the human immuno deficiency virus⁽⁹⁾ (HIV). Keeping these in view, 3,5-disubstituted-2-thiohydantoin (2, 3, 4, 5, 6 and 7) was synthesized from 2-hydroxyacetophenone as key starting material. The electron Impact (EI) ionization mass spectral fragmentation of some synthesized 2-thiohydantoin derivatives was described.

2 - RESULTS AND DISCUSSION

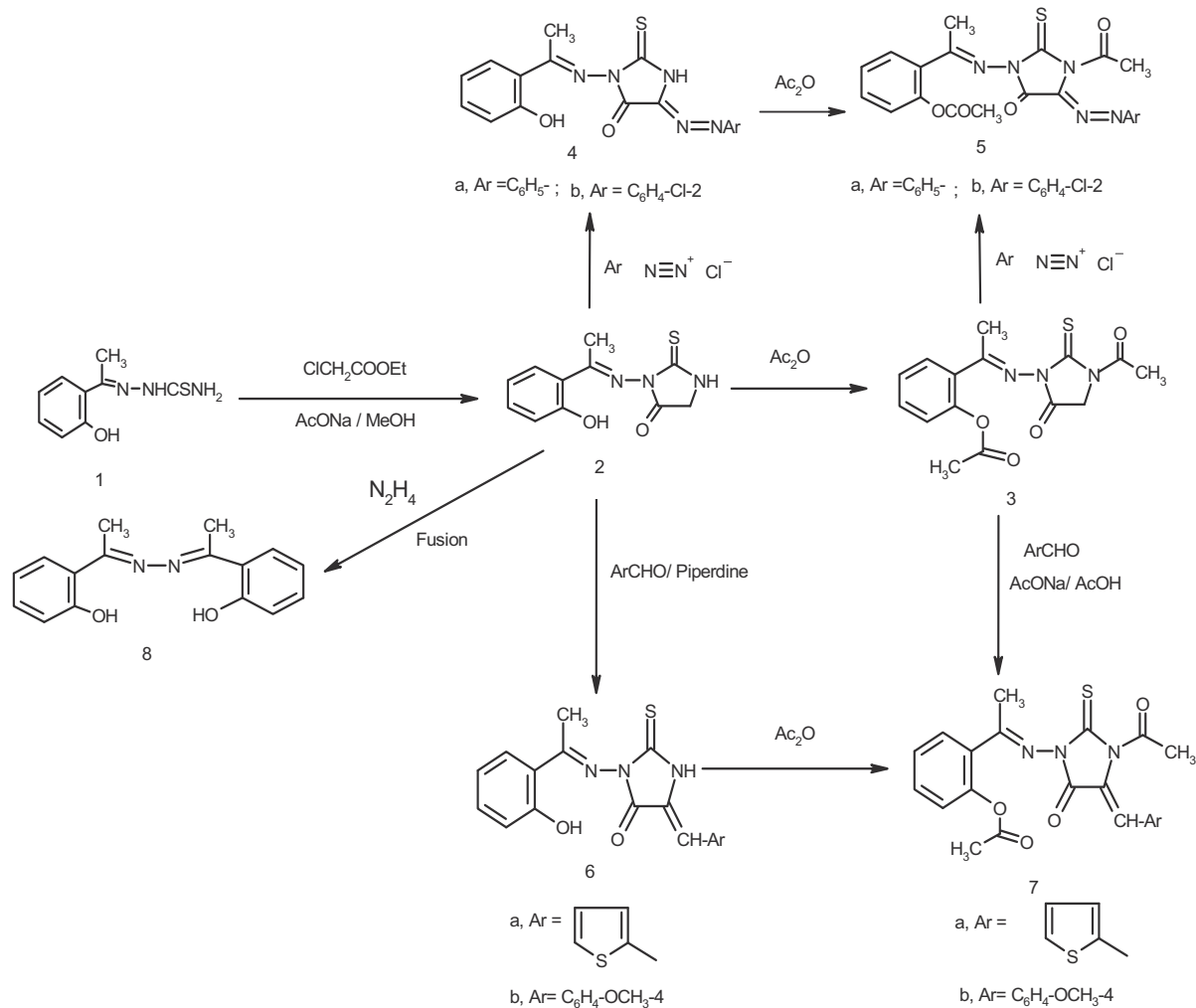
2.1. Chemistry

The synthetic pathways leading to the new 2-thiohydantoin derivatives are illustrated in scheme 1. The reaction of 2-hydroxyacetophenone with thiosemicarbazide in ethanol under reflux led to the corresponding 2-hydroxyacetophenone thiosemicarbazone (1). 3-[1-(2-hydroxyphenylethylidene) amino]-2-thiohydantoin (2) was prepared by reaction⁽¹⁰⁾ of compound 1 with ethyl chloroacetate

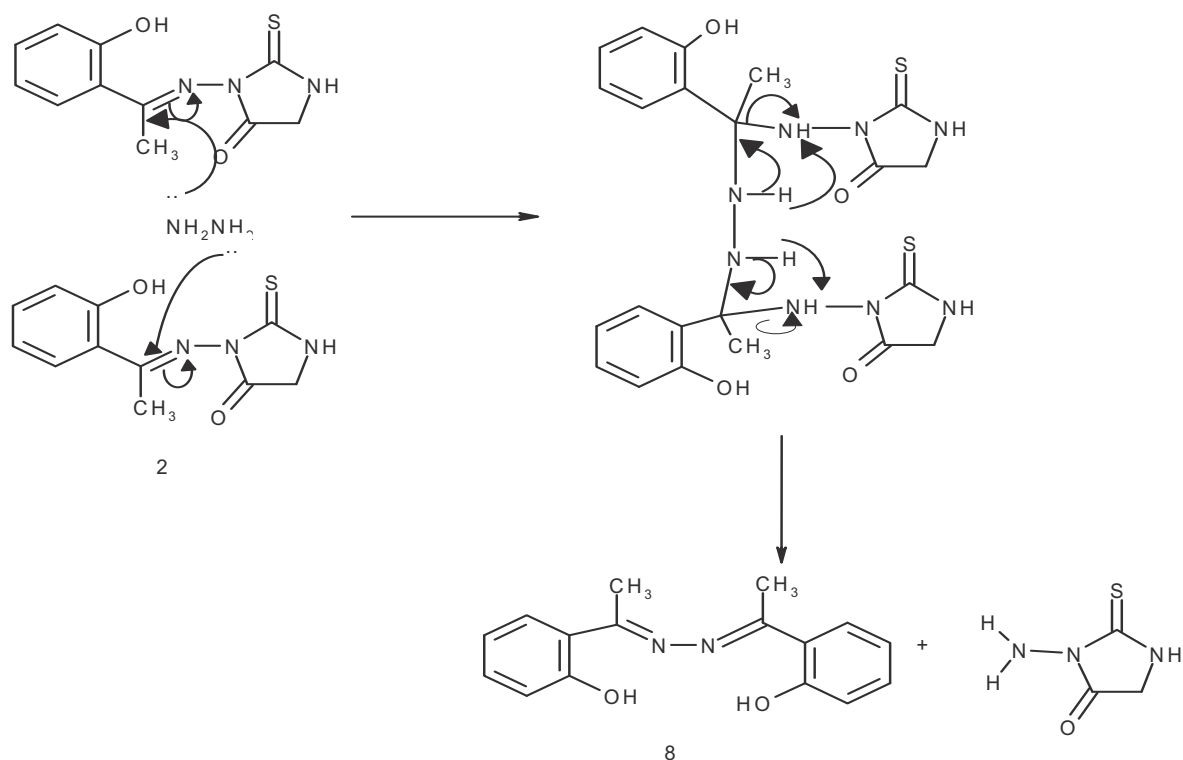
in the presence of fused sodium acetate in methanol. Acylation of 2-thiohydantoin (2) with acetic anhydride under reflux led to the formation of 1-acetyl-3-[1-(2-acetoxyphenylethylidene) amino]-2-thiohydantoin (3).

Diazotization⁽¹¹⁻¹³⁾ of aromatic amines (such as aniline and 2-chloroaniline) followed by coupling with sodium salt of 2-thiohydantoin (2) gave the corresponding 5-aryloxy-3-[1-(2-hydroxyphenylethylidene)-amino]-2-thiohydantoin (4a, b). Acylation of 4 with acetic anhydride under reflux afforded the corresponding 1-acetyl-3-[1-(2-acetoxyphenylethylidene)-amino]-5-aryloxy-2-thiohydantoin (5a, b). Condensation⁽¹⁴⁾ of 2-thiohydantoin (2) with aromatic aldehydes (such as thiophene-2-carboxaldehyde and anisaldehyde) in the presence of piperidine under fusion led to the formation of 5-arylidene-3-[1-(2-hydroxyphenylethylidene)-amino]-2-thiohydantoin (6a, b). Acylation of compound 6 with acetic anhydride under reflux yielded the corresponding 1-acetyl-3-[1-(2-acetoxyphenylethylidene)-amino]-5-arylidene-2-thiohydantoin (7a, b). The compound 7 was obtained via another way with condensation of compound 3 with aromatic aldehydes under reflux in acetic acid with sodium acetate.

Hydrazonolysis⁽¹⁵⁾ of 2-thiohydantoin (2) with hydrazine hydrate by fusion at 150°C, gave the corresponding 1,2-bis(2-hydroxyacetophenone)-hydrazone (8), which may be formed by the nucleophilic attack at methylene carbon atom in 2 by hydrazine via the removal of 1-amino-2-thiohydantoin as shown in scheme 2.



Scheme 1.



Scheme 2.

2.2. Mass Spectrometry

The mass spectral decomposition modes⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ of the prepared 3,5-disubstituted-2-thiohydantoin containing 1-(2-hydroxyphenyl) ethylidene amino ring have been investigated.

Table 1 lists the m/z (relative abundance, %) values of the principle fragment of synthesized compounds. The mass spectrum of compound 2 (Fig. 1) showed an intense molecular ion peak at m/z 249, corresponding to the molecular formula $C_{11}H_{11}N_3O_5S$. The molecular ion of m/z 249 fragmented further involving two various pathways. The ion of m/z 249 underwent fragmentation via the pathway A to produce a stable peak at m/z 232 by losing hydroxyl group (OH). The loss of two molecules from hydrogen cyanide and thioformyl group (CHS) from the ion of m/z 232 resulted in an ion at m/z 133. The ion at m/z 133 underwent loss of nitrogen atom, methylene group, carbon monoxide and acetylene molecule to give peaks at m/z 119, 105, 77 and m/z 51, respectively. Accordingly, the same molecular ion of m/z 249 fragmented via the pathway B by cleavage of 2-thiohydantoin radical, has relatively low abundance to give the ion of m/z 134 which lost nitrogen atom to give the ion of m/z 120. The loss of formyl group from the ion with m/z 120 gave a torpylium ion at m/z 91, which lost acetylene molecule to give the ion of m/z 65.

From the mass spectrum of compound 3 (Fig. 2), it was concluded that the molecular ion was at m/z 333. The ion of m/z 333 underwent fragmentation to produce a peak at m/z 291 by losing CH_2CO molecule. The loss of $CH_2=C=O$ ketene molecule from the ion peak at m/z 291 gave a peak at m/z 249, corresponding to the molecular ion peak of compound 2. The ion of m/z 249 further broke via pathway similar to compound 2. The molecular ion of compound 2 and 3 fragmented further and involved two suggested pathways as illustrated in scheme 3.

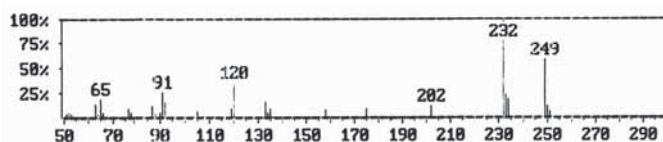


Figure 1.

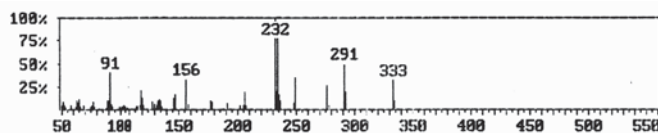
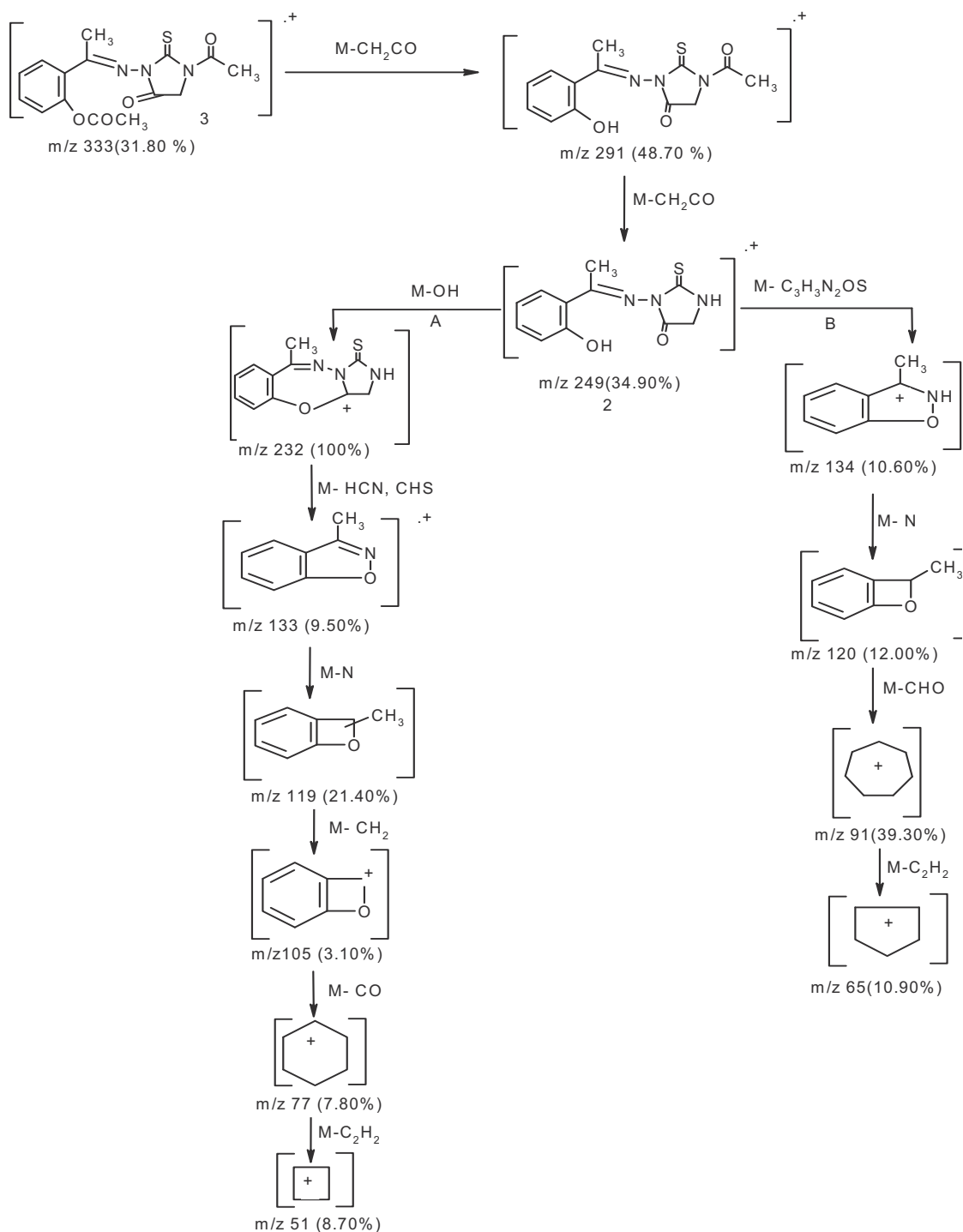


Figure 2.

The mass spectra of compounds 4a, b showed intense molecular ion peaks at m/z 353 and 387, consistent with molecular formula $C_{17}H_{15}N_5O_2S$ and $C_{17}H_{14}ClN_5O_2S$, respectively. The molecular ion of compounds 4a and 4b underwent fragmentation via pathway A to produce peaks at m/z 336 and m/z 370 by losing hydroxyl group. The ions at m/z 336 and m/z 370 underwent fragmentation to give peak at m/z 161. The loss of $CH=NH$ group from the ion with m/z 161 resulted in an ion at m/z 133. The ion at m/z 133 underwent loss nitrogen atom, methylene group, carbon monoxide and acetylene molecule to give peaks at m/z 119, 105, 77 and m/z 51, respectively. Also, the ions of m/z 336 and m/z 370 underwent broken to give an ions at 175 and m/z 209. The ions of m/z 175 and m/z 209 underwent loss of carbon monothiooxide ($C=S$), cyano group (CN) and nitrogen molecule (N_2) to give peaks at m/z 131, 105, 77 and m/z 165, 139, 111, respectively.



Scheme 3. Main fragmentation pathway of compds 2 and 3.

The molecular ions of compounds 4a and 4b were also found to undergo fragmentation via pathway B to produce the ion of m/z 276 by losing phenyl radical and/ or chlorophenyl radical. The loss of nitrogen molecule (N_2) from the ion with m/z 276 resulted in an ion at m/z 248. The ion at m/z 248 underwent loss of HCN-CO, CS, NH, N and CHO to give peaks at m/z 193, 149, 134, 120 and m/z 91, respectively. The molecular ion peaks of compounds 5a and 5b were observed at m/z 437 and m/z 471, corresponding to the molecular formula $C_{21}H_{19}N_5O_4S$ and $C_{21}H_{18}ClN_5O_4S$. The molecular ion of compounds 5a and 5b

(m/z 437 and 471) had fragmented to give the ions of m/z 395 and 429. The loss of $CH_2 = C = O$ ketene molecule from the ion of m/z 395 and 429 gave peaks at m/z 353 and m/z 387, corresponding to the molecular ion of compounds 4a and 4b. The ions of m/z 353 and 387 were broken via pathway in the same fragmentation processes which observed for compound 4. The mass spectra of compounds 4a, b (Fig. 3) showed the molecular ion peaks were found to be the base peak. The mass spectra of compounds 5a, b illustrated in scheme 4 (Fig. 4) showed the base peak at m/z 336 and m/z 370, respectively.

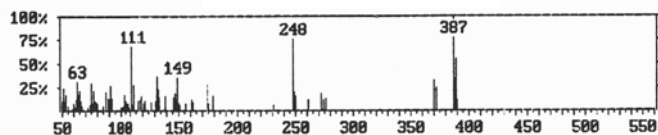


Figure 3.

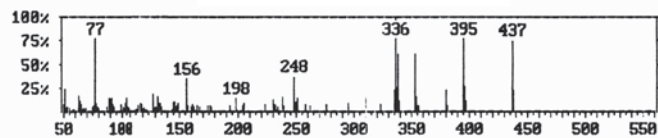
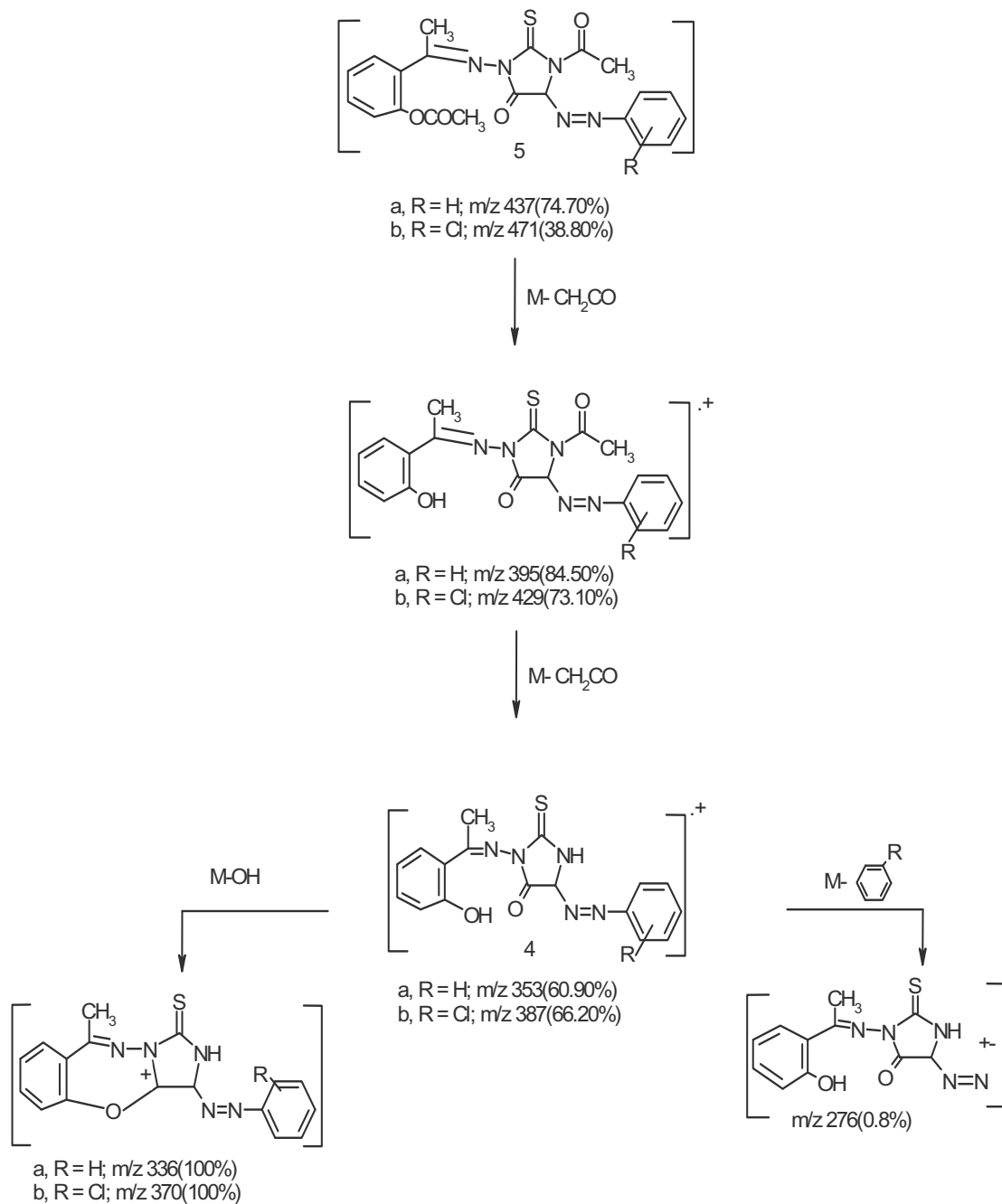
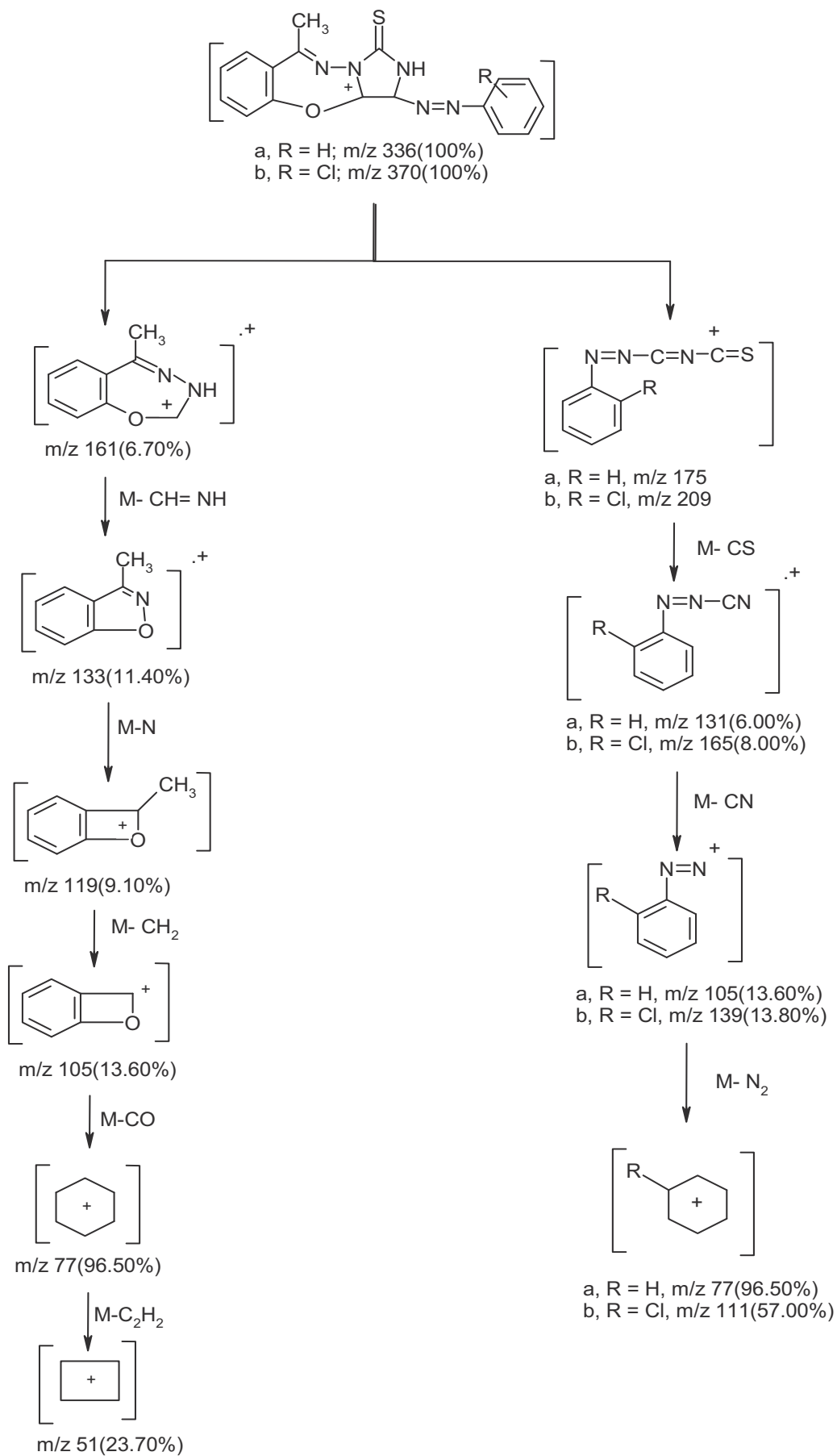


Figure 4.

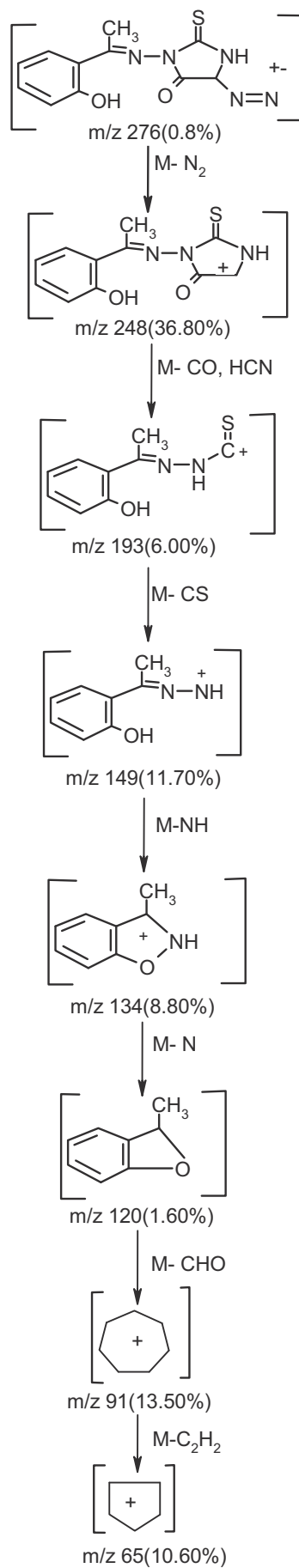
The mass spectra of compounds 6a, b and 7a, b are fully consistent with the assigned structures. In most cases, intense molecular ion peaks were observed. Thus, compounds 6a, 6b, 7a and 7b showed intense molecular ion peaks at m/z 343, 367, 427 and m/z 451, consistent with the molecular formula $C_{16}H_{13}N_3O_2S_2$, $C_{19}H_{17}N_3O_3S$, $C_{20}H_{17}N_3O_4S_2$ and $C_{23}H_{21}N_3O_5S$, respectively. From a study of the mass spectra of compounds 6a, b and 7a, b, it was found that the molecular ion for all these compounds fragmented further and involved two various suggested pathways as illustrated by scheme 5. The molecular ion of compounds 6a and 6b had fragmented to stable ions of m/z 326 and m/z 350. This ions of m/z 326 and m/z 350 fragmented further and involved two various pathways as illustrated in Table I.



Scheme 4. Main fragmentation pathway of compds 4 and 5.



condt Scheme 4. Main fragmentation pathway of compds 4 and 5.



condt Scheme 4.

TABLE I
EI mass spectra (70eV) of compounds 1-8, m/z (relative intensity, %).

Compd	M+	Pathway A		Pathway B		Other Ions
		-M	m/z	-M	m/z	
1	[C ₅ H ₁₁ N ₃ OS] ⁺ 209(63.40)	NH	[C ₅ H ₁₀ N ₃ OS] ⁺ 194(100)	NH ₂	[C ₅ H ₉ N ₃ OS] ⁺ 193(4.10)	210(M ⁺ +1,6.50), 208(M±1,3.80), 196(8.30) 195(11.60), 167(14.40), 166(10.10), 150(7.80), 145(7.80), 132(4.60), 122(7.20), 119(9.40), 118(4.40), 104(6.10), 103(4.70), 102(3.20), 92(12.60), 90(10.40), 89(4.00), 78(3.60), 76(5.20), 75(9.70), 66(4.40), 60(34.60), 59(3.90), 53(8.30), 52(2.90), 50(5.60)
		CHS	[C ₅ H ₉ N ₃ O] ⁺ 149(26.10)	CHS	[C ₅ H ₈ N ₃ O] ⁺ 148(3.40)	
		NH	[C ₅ H ₉ N ₃ O] ⁺ 134(16.20)	N ₂	[C ₅ H ₈ O] ⁺ 120(20.40)	
		N	[C ₅ H ₈ O] ⁺ 120(20.40)	CH ₃	[C ₅ H ₇ O] ⁺ 105(8.30)	
		CHO	[C ₅ H ₇] ⁺ 91(41.10)	CO	[C ₅ H ₇] ⁺ 77(10.50)	
		C ₂ H ₂	[C ₅ H ₅] ⁺ 65(23.30)	C ₂ H ₂	[C ₅ H ₅] ⁺ 51(11.30)	
2	[C ₁₁ H ₁₀ N ₃ O ₂ S] ⁺ 249(57.90)	OH	[C ₁₁ H ₁₀ N ₃ OS] ⁺ 232(100)	C ₆ H ₉ N ₂ OS	[C ₆ H ₈ NO] ⁺ 134(4.70)	250(M ⁺ +1,10.90), 234(18.70), 233(21.60) 202(10.90), 175(8.20), 158(7.30), 135(8.70), 92(14.90), 90(3.80), 88(4.90), 87(10.70), 78(4.70), 66(4.00), 64(3.60), 63(13.10), 53(3.60), 51(4.70)
		2(HCN), CHS	[C ₆ H ₉ NO] ⁺ 133(14.90)	N	[C ₆ H ₈ O] ⁺ 120(33.60)	
		N	[C ₆ H ₈ O] ⁺ 119(8.50)	CHO	[C ₆ H ₇] ⁺ 91(24.30)	
		CH ₂	[C ₆ H ₇ O] ⁺ 105(5.80)	C ₂ H ₂	[C ₆ H ₅] ⁺ 65(17.60)	
		CO	[C ₆ H ₅] ⁺ 77(8.20)			
		C ₂ H ₂	[C ₆ H ₃] ⁺ 51(3.30)			
3	[C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂ S] ⁺ 333(31.80)	CH ₂ CO	[C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂ S] ⁺ 291(48.70)	CH ₂ CO	[C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂ S] ⁺ 291(48.70)	334(M ⁺ +1,10.10),292(18.70), 278(4.50), 276(26.90), 248(7.40), 236(10.30), 235(17.10), 234(86.20), 233(18.90), 207(4.50), 206(19.70), 205(3.90), 202(3.80), 191(6.60), 178(7.90), 177(9.60), 158(5.90), 156(32.20), 147(16.30), 146(12.30), 135(10.30), 132(4.30), 91(39.30), 12(4.30), 118(4.30), 104(4.00), 103(2.40), 102(3.20), 101(3.50), 92(5.50), 90(9.80), 89(9.50), 78(3.20), 76(4.00), 69(3.80), 66(3.40), 64(6.90), 63(9.90), 58(4.80), 52(3.70), 50(3.70)
		CH ₂ CO	[C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S] ⁺ 249(34.90)	CH ₂ CO	[C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S] ⁺ 249(34.90)	
		OH	[C ₁₁ H ₁₀ N ₃ OS] ⁺ 232(100)	C ₆ H ₉ N ₂ OS	[C ₆ H ₈ NO] ⁺ 134(10.60)	
		2(HCN), CHS	[C ₆ H ₉ NO] ⁺ 133(9.50)	N	[C ₆ H ₈ O] ⁺ 120(12.00)	
		N	[C ₆ H ₈ O] ⁺ 119(21.40)	CHO	[C ₆ H ₇] ⁺ 91(39.30)	
		CH ₂	[C ₆ H ₇ O] ⁺ 105(3.10)	C ₂ H ₂	[C ₆ H ₅] ⁺ 65(10.90)	
		CO	[C ₆ H ₅] ⁺ 77(7.80)			
		C ₂ H ₂	[C ₆ H ₃] ⁺ 51(8.70)			
4a	[C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O ₂ S] ⁺ 353(100)	OH	[C ₁₇ H ₁₅ N ₅ OS] ⁺ 336(23.40)	C ₆ H ₅	[C ₁₁ H ₁₀ N ₅ O ₂ S] ⁺ 276(4.70)	354(M ⁺ +1,25.10), 251(4.80), 250(6.70), 249(11.70), 238(8.30), 179(6.10), 177(2.70), 166(3.50), 162(3.50), 148(4.60), 147(7.20), 146(4.40), 132(19.50), 130(1.80), 121(8.10), 119(6.00), 118(4.30), 104(10.20), 92(10.00), 90(5.80), 89(7.60), 78(11.60), 76(4.80), 66(5.40), 64(9.30), 63(16.20), 53(7.90), 50(6.10)
		[C ₆ H ₉ N ₂ O] ⁺ 161(5.10)	[C ₆ H ₉ N ₂ S] ⁺ 175(4.30)	N ₂	[C ₁₁ H ₁₀ N ₅ O ₂ S] ⁺ 248(39.00)	
		-M	-M	HCN, CO	[C ₆ H ₉ N ₂ OS] ⁺ 193(7.20)	
		m/z	m/z	CS	[C ₆ H ₉ N ₂ O] ⁺ 149(15.40)	
		CH=NH	[C ₆ H ₉ NO] ⁺ 133(8.60)	CS	[C ₆ H ₉ N ₂ O] ⁺ 134(3.80)	
		N	[C ₆ H ₈ O] ⁺ 119(6.00)	NH	[C ₆ H ₉ NO] ⁺ 89(7.60), 78(11.60), 76(4.80), 66(5.40), 64(9.30), 63(16.20), 53(7.90), 50(6.10)	
		CH ₂	[C ₆ H ₇ O] ⁺ 105(8.60)	N	[C ₆ H ₈ O] ⁺ 120(3.20)	
		CO	[C ₆ H ₅] ⁺ 77(67.10)	CHO	[C ₆ H ₇] ⁺ 91(13.50)	
		C ₂ H ₂	[C ₆ H ₃] ⁺ 51(33.20)	C ₂ H ₂	[C ₆ H ₅] ⁺ 65(13.10)	

TABLE I (cont.)

EI mass spectra (70eV) of compounds 1-8, m/z (relative intensity, %).

Compd	M+	Pathway A				Pathway B		Other Ions
		-M		m/z		-M	m/z	
4b	[C ₁₇ H ₁₄ ClN ₅ O ₂ S] ⁺ 387(100)	OH		[C ₁₇ H ₁₃ ClN ₅ O ₂ S] ⁺ 370(31.70)		C ₆ H ₄ Cl	[C ₁₁ H ₁₀ N ₅ O ₂ S] ⁺ 276(13.00)	389(M ⁺ +2,54.10), 372(23.20), 274(10.70), 272(18.20), 261(11.70), 250(15.70), 249(20.00), 231(6.30), 179(15.10), 175(7.30), 174(27.90), 162(9.10), 156(7.00), 151(5.00), 150(8.90), 148(11.50), 147(17.70), 146(13.50), 132(35.70), 131(10.40), 122(9.70), 118(11.90), 106(7.10), 104(16.40), 103(4.10), 92(12.50), 90(11.40), 89(13.00), 87(19.20), 78(9.70), 76(7.50), 66(9.40), 64(16.40), 63(29.70), 62(11.20), 53(16.10), 52(8.60)
		[C ₈ H ₈ N ₂ O] ⁺ 161(11.50)		[C ₈ H ₇ ClN ₅ S] ⁺ 209(0.01)		N ₂	[C ₁₁ H ₁₀ N ₅ O ₂ S] ⁺ 248(75.00)	
		-M	m/z	-M	m/z	HCN	[C ₈ H ₈ N ₂ OS] ⁺ 193(0.20)	
		CH=NH	[C ₈ H ₇ NO] ⁺ 133(21.90)	CS	[C ₇ H ₇ ClN ₅ S] ⁺ 165(2.10)	CS	[C ₈ H ₈ N ₂ O] ⁺ 149(34.70)	
		N	[C ₈ H ₇ O] ⁺ 119(14.80)	CN	[C ₈ H ₇ ClN ₅ S] ⁺ 139(14.80)	NH	[C ₈ H ₈ NO] ⁺ 134(14.60)	
		CH ₂	[C ₇ H ₇ O] ⁺ 105(9.40)	N ₂	[C ₆ H ₇ Cl] ⁺ 111(67.70)	N	[C ₈ H ₇ O] ⁺ 120(6.70)	
		CO	[C ₈ H ₅] ⁺ 77(20.30)	C ₂ H	[C ₆ H ₅] ⁺ 75(29.20)	CHO	[C ₇ H ₇] ⁺ 91(25.80)	
		C ₂ H ₂	[C ₇ H ₅] ⁺ 51(23.50)		[C ₇ H ₂] ⁺ 50(10.10)	C ₂ H ₂	[C ₈ H ₅] ⁺ 65(21.40)	
5a	[C ₂₁ H ₁₉ N ₅ O ₅ S] ⁺ 436(74.70)	CH ₂ CO		[C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₅ S] ⁺ 395(89.50)		CH ₂ CO	[C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₅ S] ⁺ 395(89.50)	438(M ⁺ +1,22.30), 397(11.40), 396(25.80), 381(6.20), 380(21.70), 354(15.50), 339(11.50), 338(60.60), 337(24.40), 335(21.70), 323(6.80), 310(5.30), 295(8.10), 262(6.00), 251(13.60), 249(9.80), 238(15.10), 234(4.80), 231(6.70), 230(12.10), 223(7.70), 205(8.30), 204(5.60), 198(13.20), 176(5.70), 167(3.90), 165(5.30), 162(3.90), 157(5.90), 156(39.30), 148(5.50), 146(9.60), 145(9.70), 132(15.60), 130(4.90), 121(3.30), 118(8.60), 104(8.50), 103(3.50), 92(6.80), 90(12.10), 89(13.70), 78(8.40), 76(5.50), 64(11.20), 63(17.70), 53(3.80), 50(6.70)
		CH ₂ CO		[C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O ₅ S] ⁺ 353(60.90)		CH ₂ CO	[C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O ₅ S] ⁺ 353(60.90)	
		OH		[C ₁₇ H ₁₄ N ₅ OS] ⁺ 336(100)		C ₆ H ₅	[C ₁₁ H ₁₀ N ₅ O ₂ S] ⁺ 276(7.60)	
		[C ₈ H ₈ N ₂ O] ⁺ 161(6.70)		[C ₈ H ₈ N ₂ S] ⁺ 175(5.70)		N ₂	[C ₁₁ H ₁₀ N ₅ O ₂ S] ⁺ 248(36.40)	
		-M	m/z	-M	m/z	HCN, CO	[C ₈ H ₈ N ₂ OS] ⁺ 193(6.00)	
		CH=NH	[C ₈ H ₇ NO] ⁺ 133(8.20)	CS	[C ₇ H ₅ N ₃] ⁺ 131(3.50)	CS	[C ₈ H ₈ N ₂ O] ⁺ 149(8.10)	
		H	[C ₈ H ₇ O] ⁺ 119(7.60)	CN	[C ₆ H ₅ N ₂] ⁺ 105(13.60)	NH	[C ₈ H ₈ NO] ⁺ 134(8.80)	
		N	[C ₇ H ₇ O] ⁺ 105(13.60)	N ₂	[C ₆ H ₅] ⁺ 77(96.50)	N	[C ₈ H ₇ O] ⁺ 120(1.60)	
CH ₂	[C ₈ H ₅] ⁺ 77(96.50)	C ₂ H	[C ₇ H ₅] ⁺ 52(3.50)	CHO	[C ₇ H ₇] ⁺ 91(13.50)			
CO	[C ₇ H ₅] ⁺ 51(23.70)			C ₂ H ₂	[C ₈ H ₅] ⁺ 65(7.60)			

TABLE I (cont.)

El mass spectra (70eV) of compounds 1-8, m/z (relative intensity, %).

Compd	M+	Pathway A				Pathway B		Other Ions
		-M		m/z		-M	m/z	
5b	[C ₂₁ H ₁₉ N ₅ O ₅ S] ⁺ 471(38.80)	CH ₂ CO	[C ₁₉ H ₁₆ ClN ₅ O ₅ S] ⁺		CH ₂ CO	[C ₁₉ H ₁₆ ClN ₅ O ₅ S] ⁺		473(M ⁺ +2,20.60), 431(28.40), 430(19.30), 416(11.80), 415(12.80), 414(24.60), 389(37.60), 388(18.80), 374(26.00), 373(29.50), 372(80.40), 371(27.50), 369(11.70), 344(22.70), 316(13.30), 284(10.20), 274(16.20), 273(12.60), 272(26.40), 259(10.20), 258(11.60), 257(10.90), 233(7.90), 232(16.30), 230(17.60), 227(10.10), 205(10.10), 197(3.80), 192(4.00), 174(6.30), 148(4.00), 146(8.80), 141(4.80), 140(5.80), 132(15.80), 131(6.00), 128(30.20), 127(10.40), 118(13.30), 113(23.60), 104(13.70), 103(3.10), 90(20.60), 89(20.40), 78(4.40), 76(8.30), 64(10.70), 63(13.40), 52(7.80)
		CH ₂ CO	[C ₁₇ H ₁₄ ClN ₅ O ₅ S] ⁺		CH ₂ CO	[C ₁₇ H ₁₄ ClN ₅ O ₅ S] ⁺		
		OH	[C ₁₇ H ₁₆ ClN ₅ OS] ⁺		C ₆ H ₅ Cl	[C ₁₇ H ₁₆ ClN ₅ O ₅ S] ⁺		
			[C ₈ H ₈ N ₂ O] ⁺			[C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₅ S] ⁺		
			161(11.50)			276(10.80)		
			[C ₈ H ₇ ClN ₅ S] ⁺			[C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₅ S] ⁺		
			209(0.01)			248(36.80)		
						[C ₉ H ₉ N ₂ OS] ⁺		
						193(3.30)		
						[C ₈ H ₉ N ₂ O] ⁺		
				149(11.70)				
				[C ₈ H ₈ NO] ⁺				
				139(4.80)				
				[C ₈ H ₈ O] ⁺				
				120(6.80)				
				[C ₇ H ₇] ⁺				
				91(12.10)				
				[C ₆ H ₅] ⁺				
				65(10.60)				
6a	[C ₁₆ H ₁₃ N ₅ O ₅ S ₂] ⁺ 343(45.70)	OH	[C ₁₆ H ₁₂ N ₅ OS ₂] ⁺		OH	[C ₁₆ H ₁₂ N ₅ OS ₂] ⁺		344(M ⁺ +1,14.40), 328(23.50), 327(26.80), 300(3.70), 250(2.10), 176(4.80), 175(4.20), 169(5.90), 168(2.60), 146(3.50), 142(8.80), 141(14.00), 139(5.10), 135(9.90), 134(5.50), 120(3.50), 108(6.60), 105(2.70), 104(2.90), 103(11.60), 97(8.40), 95(7.60), 92(5.30), 90(2.70), 77(4.40), 64(6.60), 63(8.00), 52(2.60), 51(5.20), 50(2.90)
		C ₆ H ₅ N ₂ S ₂	[C ₆ H ₅ NO] ⁺		C ₆ H ₅ NO	[C ₆ H ₅ N ₂ S ₂] ⁺		
			133(3.00)			193(2.10)		
		N	[C ₆ H ₇ O] ⁺		CN	[C ₇ H ₅ NS ₂] ⁺		
			119(6.60)			167(6.50)		
		CO	[C ₇ H ₇] ⁺		HCN	[C ₆ H ₄ S ₂] ⁺		
	91(16.90)			140(74.30)				
				[C ₅ H ₅ S] ⁺				
				96(9.00)				
				[C ₅ H ₄] ⁺				
				64(6.60)				

TABLE I (cont.)

EI mass spectra (70eV) of compounds 1-8, m/z (relative intensity, %).

Compd	M+	Pathway A		Pathway B		Other Ions
		-M	m/z	-M	m/z	
6b	[C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃ S] ⁺ 367(52.70)	OH C ₁₁ H ₉ N ₂ OS N CO C ₂ H ₂	[C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₃ S] ⁺ 350(100) [C ₈ H ₇ NO] ⁺ 133(2.00) [C ₈ H ₇ O] ⁺ 119(2.10) [C ₇ H ₇] ⁺ 91(1.70) [C ₅ H ₅] ⁺ 65(2.40)	OH C ₈ H ₇ NO CN HCN CS CH ₂ O C ₂ H ₂	[C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₃ S] ⁺ 350(100) [C ₁₁ H ₉ N ₂ OS] ⁺ 217(0.10) [C ₁₀ H ₈ NOS] ⁺ 191(5.10) [C ₉ H ₆ OS] ⁺ 164(39.00) [C ₈ H ₆ S] ⁺ 120(0.30) [C ₇ H ₆] ⁺ 90(3.60) [C ₅ H ₄] ⁺ 64(3.60)	368(M ⁺ +1,21.20), 352(21.10), 351(28.50), 175(4.20), 165(8.50), 150(5.30), 149(21.10), 91(1.70), 105(1.20), 92(1.20), 91(1.70), 89(3.30), 78(0.60), 77(1.40), 76(2.50), 63(4.20), 51(2.60), 50(3.00)
7a	[C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₃ S ₂] ⁺ 427(49.70)	CH ₂ CO CH ₂ CO OH C ₈ H ₉ N ₂ S ₂ N CO C ₂ H ₂	[C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₃ S ₂] ⁺ 385(35.00) [C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₃ S ₂] ⁺ 343(9.40) [C ₁₆ H ₁₂ N ₃ OS ₂] ⁺ 326(100) [C ₈ H ₇ NO] ⁺ 133(7.80) [C ₈ H ₇ O] ⁺ 119(16.10) [C ₇ H ₇] ⁺ 91(21.40) [C ₅ H ₅] ⁺ 65(11.20)	CH ₂ CO CH ₂ CO OH C ₈ H ₇ NO CN HCN CS S	[C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₃ S ₂] ⁺ 385(35.00) [C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₃ S ₂] ⁺ 343(9.40) [C ₁₆ H ₁₂ N ₃ OS ₂] ⁺ 326(100) [C ₈ H ₉ N ₂ S ₂] ⁺ 193(1.30) [C ₇ H ₈ NS ₂] ⁺ 167(2.90) [C ₆ H ₆ S ₂] ⁺ 140(39.60) [C ₅ H ₄ S] ⁺ 96(16.20) [C ₅ H ₄] ⁺ 64(5.30)	428(M ⁺ +1,21.60), 412(8.70), 387(7.60), 386(9.10), 370(26.60), 331(3.20), 330(16.50), 329(21.70), 328(84.00), 327(34.30), 300(17.90), 284(7.90), 252(5.70), 250(21.40), 182(1.10), 181(9.10), 178(7.40), 176(3.10), 175(4.40), 169(4.70), 168(2.50), 146(9.00), 141(11.00), 139(2.80), 135(8.40), 134(7.80), 121(2.30), 120(9.60), 108(9.10), 101(4.10), 97(6.70), 95(5.40), 92(3.40), 90(5.70), 75(2.00), 63(9.20), 52(2.50), 51(3.80), 50(2.80)
7b	[C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₃ S] ⁺ 451(53.20)	CH ₂ CO CH ₂ CO OH C ₁₁ H ₉ N ₂ OS N CO C ₂ H ₂	[C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₃ S] ⁺ 409(39.50) [C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃ S] ⁺ 367(13.30) [C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₃ S] ⁺ 350(100) [C ₈ H ₇ NO] ⁺ 133(6.80) [C ₈ H ₇ O] ⁺ 119(17.20) [C ₇ H ₇] ⁺ 91(27.25) [C ₅ H ₅] ⁺ 65(7.20)	CH ₂ CO CH ₂ CO OH C ₈ H ₇ NO CN HCN CS CH ₂ O C ₂ H ₂	[C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₃ S] ⁺ 409(39.50) [C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃ S] ⁺ 367(13.30) [C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₃ S] ⁺ 350(100) [C ₁₁ H ₉ N ₂ OS] ⁺ 217(0.30) [C ₁₀ H ₈ NOS] ⁺ 191(6.30) [C ₉ H ₆ OS] ⁺ 164(43.30) [C ₈ H ₆ O] ⁺ 120(1.30) [C ₇ H ₆] ⁺ 90(7.60) [C ₅ H ₄] ⁺ 64(5.30)	452(M ⁺ +1,22.50), 410(21.30), 407(3.50), 368(3.50), 366(4.20), 352(12.30), 351(72.30), 349(26.30), 285(2.30), 284(6.20), 250(1.30), 232(1.30), 216(1.60), 210(1.30), 205(2.20), 134(5.50), 132(2.50), 192(4.20), 190(1.10), 165(10.20), 163(8.50), 157(1.30), 156(12.30), 149(6.30), 148(4.00), 121(1.30), 105(2.30), 104(2.20), 93(2.10), 89(5.20), 77(11.60), 75(6.50), 52(3.50), 51(6.50)

TABLE I (cont.)

El mass spectra (70eV) of compounds 1-8, m/z (relative intensity, %).

Compd	M+	Pathway A		Pathway B		Other Ions
		-M	m/z	-M	m/z	
8	[C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂] ⁺ 268(100)	C ₅ H ₈ NO	[C ₅ H ₈ NO] ⁺ 134(40.50)	CH ₃	[C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂] ⁺ 253(82.80)	269(M ⁺ +1,20.0), 254(23.40), 252(10.40), 251(32.70), 212(10.10), 148(10.90), 133(24.90), 132(4.30), 131(3.30), 107(6.80), 106(5.60), 104(5.20), 102(4.40), 93(8.10), 92(12.00), 90(7.10), 89(4.60), 79(4.10), 78(6.80), 75(4.70), 66(5.80), 64(11.10), 63(15.20), 62(4.70), 55(4.40), 53(11.80), 52(6.10), 50(5.20)
		C ₁₁ H ₈ N ₂ OS	[C ₈ H ₈ O] ⁺ 120(19.70)	CH=CHOH	[C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O] ⁺ 210(14.20)	
		N	[C ₇ H ₇] ⁺ 91(49.00)	C ₆ H	[C ₈ H ₈ N ₂ O] ⁺ 149(11.70)	
		CO	[C ₅ H ₅] ⁺ 65(43.50)	N	[C ₈ H ₈ NO] ⁺ 135(18.50)	
				CH ₃	[C ₇ H ₇ NO] ⁺ 119(12.40)	
				N	[C ₇ H ₇ O] ⁺ 105(5.30)	
				CO	[C ₆ H ₅] ⁺ 77(10.90)	
				C ₂ H ₂	[C ₄ H ₃] ⁺ 51(10.90)	

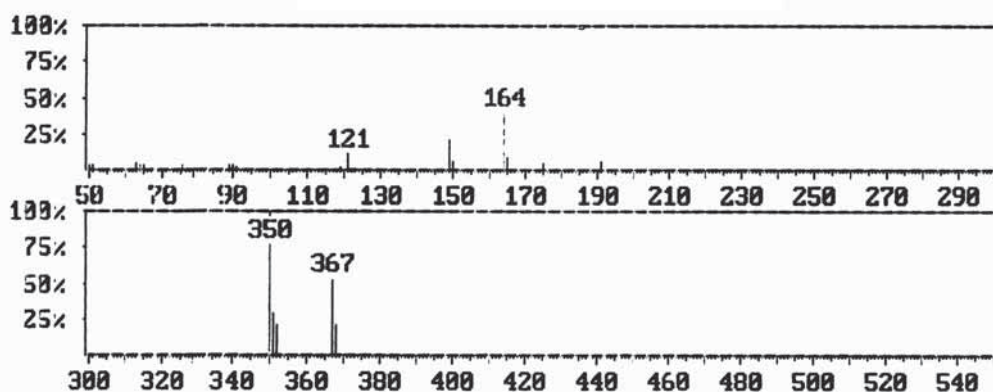


Figure 5.

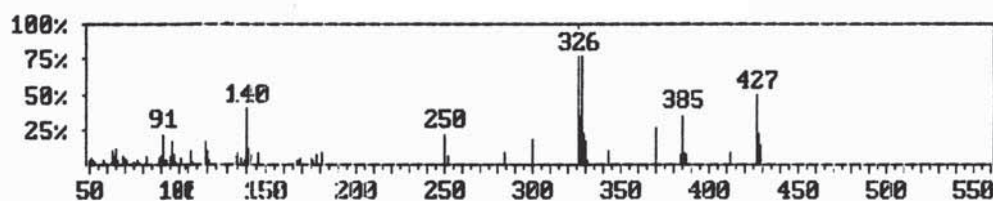


Figure 6.

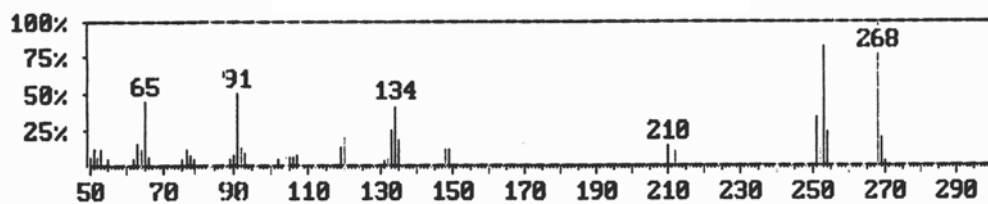
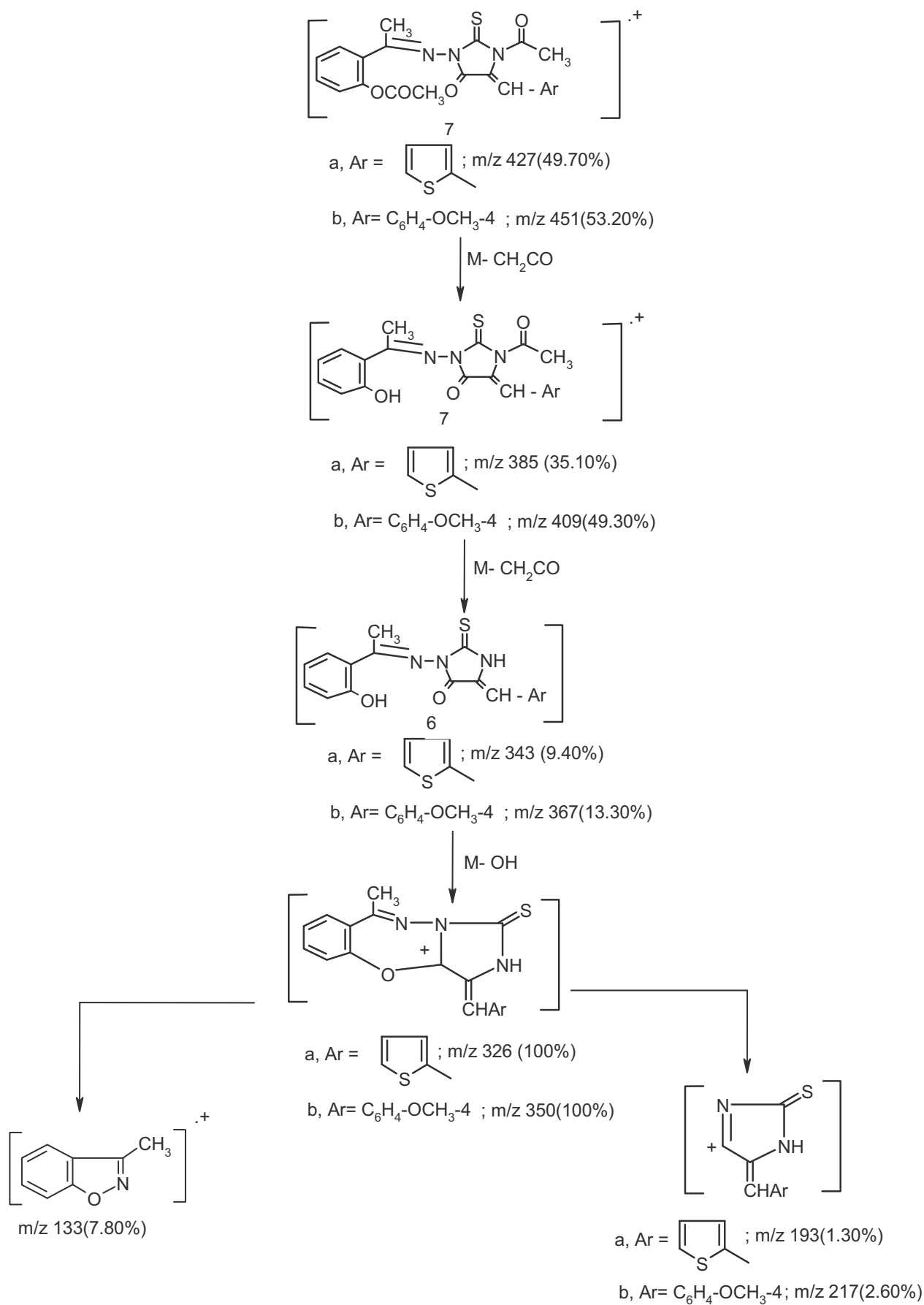
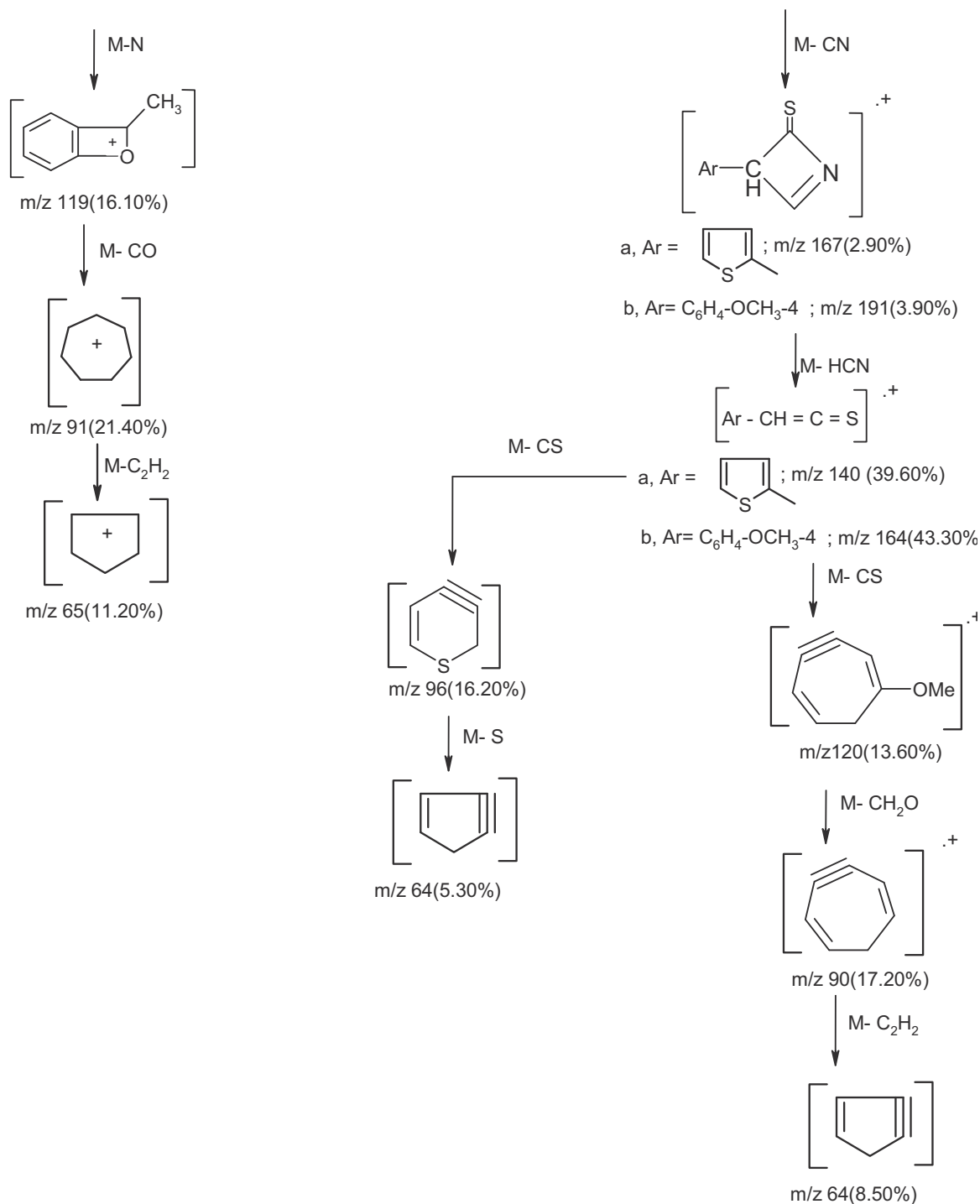


Figure 7.



Scheme 5. Main fragmentation pathway of compds 6 and 7.



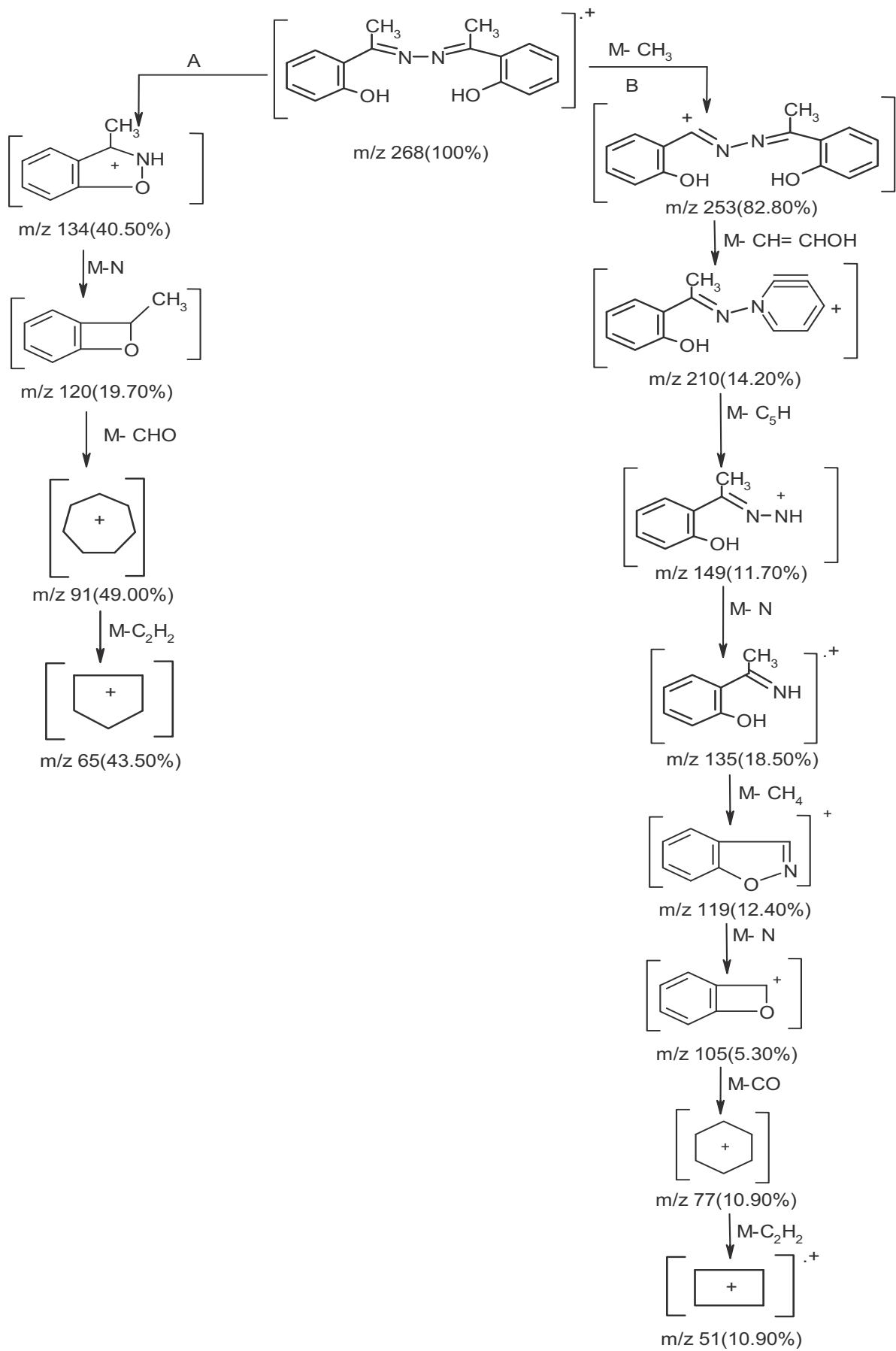
condt Scheme 5. Main fragmentation pathway of compds 6 and 7.

The ions of m/z 326 and m/z 350 fragmented via the pathway A and gave a fragmented ion of m/z 133 which further fragmented and gave a fragmented ion of m/z 119 by losing nitrogen atom. The loss of carbon monoxide from the ion of m/z 119 gave a peak at m/z 91.

Subsequently, the fragmented ions of m/z 326 and m/z 350 fragmented via pathway B to give fragmented ions of m/z 193 and m/z 217. This fragmentation led to other different ions, which depending on the nature of substituent in aromatic ring.

The molecular ions of compounds 7a, b (m/z 427 and 451) had fragmented to give the ion of m/z 385 and 409 by losing CH_2CO molecule. The loss of $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$ ketene molecule from the ions at m/z 385 and m/z 409 gave peaks at m/z 343 and m/z 367, corresponding to the molecular ion of compounds 6a and 6b. The ions of m/z 343 and m/z 367 were broken via pathway in the same fragmentation processes which observed for compound 6.

The mass spectra of compounds 6a, b (Fig. 4) and 7a, b (Fig. 5) showed the base peak at m/z 326 and m/z 350.



Scheme 6. Main Fragmentation Pathway of compound 8.

TABLE II

- No antimicrobial activity, + Mild activity, ++ Moderate activity, +++ Marked activity.

Compd No	Antibacterial Activity					Antifungal Activity	
	Gram Positive Bacteria			Gram Negative Bacteria		Aspergillus Nigraer	Penicillium
	Bacillus Subtilis	Staphylococcus Aureas	Streptococcus Pneumonia	Escherichia Coli	Pseudomonas Solanarium		
1	+	-	-	-	-	+	+
2	+	++	-	+	-	-	+
3	+++	+++	+	+	+	+	+++
4a	+	-	-	++	-	++	+
4b	++	+	-	+++	+	+++	+++
5a	+	-	+++	+	+++	+	+++
5b	-	+	+	+++	+++	+	-
6a	+	++	+++	+	+	+++	+
7a	+	++	+	+	+++	+++	+++
8	+	+	-	-	++	+++	+

The mass spectrum of compound 8 showed an intense molecular ion peak at m/z 268, corresponding to the molecular formula $C_{16}H_{16}N_2O_2$. The molecular ion peak was found to be the base peak (Fig. 6). The molecular ion of 8 (Scheme 6) underwent fragmentation via pathway A to produce peak at m/z 134. It further underwent loss of N, CHO and C_2H_2 to give peaks at m/z 120, 91 and m/z 65, respectively.

The molecular ion of compound 8 was also found to undergo fragmentation via the pathway B to produce the ion of m/z 253 by losing methyl group. This fragmentation led to m/z 210, 149, 135, 114, 105 and m/z 77, respectively.

3 - BIOLOGICAL ACTIVITY

Using paper disc agar diffusion technique^(19, 20) all the newly synthesized compounds were tested in vitro for antibacterial activity against sever at strains of bacteria such as *Bacillus subtilis*, *Straphylococcus aureas*, *Streptococcus pneumonia*, *Escherichia coli* and *Pseudomonas solanarium*. Also these compounds were tested in vitro against some fungi such as *Aspergillus Nigar* and *Penicillium*. The compounds were tested at 100 μ g/ml concentration and the activity was determined by measuring Zone of inhibition. The screening results given in Table II indicated that all the compounds exhibited antibacterial and antifungal activities against one or the other type of bacteria and fungi.

4 - EXPERIMENTAL

Melting points were determined in capillaries with a Thomas-Hover Uni-Melt apparatus and are uncorrected. Infrared spectra were taken on a Perkin-Elmer 337 spectrophotometer using KBr wafers. Proton NMR spectra were obtained on a Varian EM 360 spectrometer using solutions in hexadeuteriodimethyl sulfoxide with tetramethyl silana as the internal standard. Mass spectra were recorded on a VG Autospec GEI FAB⁺ and a Hewlett Packard MS-Engine thermo spray and ionization by electron impact at 70 eV.

The accelerating voltage was 6 kv, the temperature of the source was ~ 200oC, and the emission current ~100 mA. Microanalysis were conducted using on a Perkin-Elmer 2408 CHN analyzer.

2-Hydroxyacetophenone thiosemicarbazone (1)

A mixture of 2-hydroxyacetophenone (0.01 mole) and thiosemicarbazide (0.01 mole) in methanol (30 ml) was heated under reflux for 4 hr, and then cooled. The resulting solid was filtered off, washed with methanol, dried and recrystallized from methanol to give 1 as colourless, yield 76%, mp: 167 °C, IR (KBr): 3398, 3213 (NH₂), 3270 (NH), 3430-2727 (br. OH), 1620 (C=N), 1605, 1581 (C=C), 1423 (C=S), 1238, 1107 (C-O) cm⁻¹. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 3.21 (S, 3H, CH₃), 6.91 (S, 2H, NH₂), 7.12-7.83 (m, 4H, Ar H), 10.65 (s, 1H, NH), 11.98 (S, 1H, OH) ppm. Anal. Calcd for C₉H₁₁N₃OS: C, 51.67; H, 5.26; N, 20.10; S, 15.31. Found: C, 51.33; H, 5.02; N, 19.82; S, 15.11.

3-[1-(2-Hydroxyphenylethylidene)-amino]-2-thiohydantoin (2)

A mixture of 1 (0.01 mole) and ethylchloroacetate (0.01 mole) in methanol (50 ml) in the presence of fused sodium acetate (0.03 mole) was heated under reflux for 4 hr. The reaction mixture was cooled and poured into water. The resulting solid was filtered off, washed with hot water, dried and recrystallized from ethanol to give 2 as pale yellow crystals, yield 75%, mp: 225 °C, IR (KBr): 3252 (NH), 3430-2590 (br. OH), 1701 (C=O), 1623 (C=N), 1612, 1562 (C=C), 1442 (C=S), 1161, 1026 (C-O) cm⁻¹. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 3.38 (S, 3H, CH₃), 3.55 (S, 2H, COH₂-N), 6.91-7.71 (m, 4H, Ar H), 12.16 (S, 1H, NH), 12.61 (S, 1H, OH) ppm. Anal. Calcd for C₁₁H₁₁N₃O₂S: C, 53.01; H, 4.42; N, 16.87; S, 12.85. Found: C, 52.81; H, 4.19; N, 16.69; S, 12.59.

5-Arylazo-3-[1-(2-hydroxyphenylethylidene)-amino]-2-thiohydantoins (4a, b)

A solution of 2 (0.01 mole) in aqueous sodium hydroxide (5 ml, 10%) was chilled in ice to 0-5 °C. A cold aqueous solution (0-5 °C) of the diazonium salt (0.01 mole) was added dropwise with stirring during 45 min. After addition the

reaction mixture was stirred for further 30 min. and then left for 2 hr. in a refrigerator. The precipitated product was collected, washed with water, dried, and purified by recrystallization with ethanol to give 4. 5-phenylazo-3-[1-(2-Hydroxyphenylethylidene)-amino]-2-thiohydantoin (4a) as red crystals, yield 68%, mp: 286 °C, IR(KBr): 3143 (NH), 3395-2588 (br. OH), 1716 (C=O), 1623 (C=N), 1612, 1580 (C=C), 1419 (C=S), 1122, 1072 (C-O) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 3.24 (S, 3H, CH₃), 4.21 (S, 1H, COHN), 7.10- 8.01 (m, 9H, Ar H), 12.23 (S, 1H, NH), 13.27(S, 1H, OH) ppm. Anal. Calcd for C₁₇H₁₅N₅O₂S: C, 57.79; H, 4.25; N, 19.83; S, 9.07. Found: C, 57.52; H, 4.03; N, 19.71; S, 8.88.

5-(2-chlorophenylazo)-3-[1-(2-Hydroxyphenylethylidene)-amino]-2-thiohydantoin (4b) as deep orange crystals, yield 63%, mp: 279 °C, IR (KBr): 3136 (NH), 3381-2557 (br. OH), 1716 (C=O), 1623 (C=N), 1612, 1589 (C=C), 1415 (C=S), 1118, 1056 (C-O) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 3.34 (S, 3H, CH₃), 4.25 (S, 1H, COHN), 7.41-8.40 (m, 8H, Ar H), 12.18 (S, 1H, NH), 13.30 (S, 1H, OH) ppm. Anal. Calcd for C₁₇H₁₄ClN₅O₂S: C, 52.71; H, 3.62; N, 18.09; Cl, 9.04; S, 8.27. Found: C, 52.49; H, 3.43; N, 17.82; Cl, 8.79; S, 8.02.

5-Arylidene-3-[1-(2-hydroxyphenylethylidene)-amino]-2-thiohydantoins (6a, b)

A mixture of 2 (0.01 mole), aromatic aldehydes (such as thiophene-2-carboxaldehyde and 4-methoxybenzaldehyde (0.01 mole)) and piperidine (1 ml) was fused on a hot plate at 120-125 °C for 1 hr. The reaction mixture was cooled and acidified with dilute hydrochloric acid (2%). The crude product was filtered off, washed with water, dried and purified by recrystallization from acetic acid to give compound 6. 5-(Thiophen-2-ylidene)-3-[1-(2-hydroxyphenylethylidene)-amino]-2-thiohydantoin (6a) as yellow crystals, yield 73%, mp: 256 °C, IR (KBr): 3190 (NH), 3380-2480 (br. OH), 1701 (C=O), 1626 (C=N), 1612, 1589 (C=C), 1415 (C=S), 1203, 1053 (C-O) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2.81(S, 3H, CH₃), 6.80-8.11(m, 8H, Ar H, olefinic proton and thiophene-H), 12.17 (S, 1H, NH), 12.76 (br. S., 1H, OH) ppm. Anal. Calcd for C₁₆H₁₃N₅O₂S₂: C, 55.98; H, 2.99; N, 12.24; S, 18.66. Found: C, 55.67; H, 2.78; N, 12.03; S, 18.39.

5-(4-Methoxy)benzylidene-3-[1-(2-Hydroxyphenylethylidene)-amino]-2-thiohydantoin (6b) as yellow crystals, yield 79%, mp: 263 °C, IR (KBr): 3210 (NH), 3440-2750 (br. OH), 1712 (C=O), 1620 (C=N), 1605, 1508 (C=C), 1446 (C=S), 1164, 1026 (C-O) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2.61 (S, 3H, CH₃), 3.98 (S, 3H, OCH₃), 6.81-7.91 (m, 9H, Ar H, olefinic proton), 12.10 (S, 1H, NH), 12.81 (S., 1H, OH) ppm. Anal. Calcd for C₁₉H₁₇N₅O₃S: C, 62.13; H, 4.63; N, 11.44; S, 8.72. Found: C, 62.01; H, 4.34; N, 11.21; S, 8.51.

1-Acetyl-3-[1-(2-acetoxyphenylethylidene)- amino]-5-substituted-2-thiohydantoins (3,5 and 7)

A solution of 2, 4 and/ or 6 (0.01 mole) in acetic anhydride (25 ml) was heated under reflux for 2 hr, then cooled and poured into ice-water. The solid formed was filtered off, washed with water, dried and recrystallization from benzene to give 3, 5 and 7.

1-Acetyl-3-[1-(2-acetoxyphenylethylidene)-amino]-2-thiohydantoin (3) as pale yellow crystals, yield 53%, mp: 120 °C, IR (KBr): 1759, 1724 (C=O), 1625 (C=N), 1612, 1592 (C=C), 1415 (C=S), 1191, 1010 (C-O) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2.11 (S, 3H, COCH₃), 2.24 (S, 3H, COCH₃), 3.35 (S, 3H, CH₃), 4.23 (S, 2H, NCH₂CO), 7.11-7.78 (m, 4H, Ar H) ppm. Anal. Calcd for C₁₅H₁₅N₅O₄S: C, 54.05; H, 4.50; N, 12.61; S, 9.61. Found: C, 53.82; H, 4.33; N, 12.28; S, 9.34.

1-Acetyl-3-[1-(2-acetoxyphenylethylidene)-amino]-5-phenylazo-2-thiohydantoin (5a) as pale red crystals, yield 51%, mp: 165 °C, IR (KBr): 1753, 1732 (C=O), 1625 (C=N), 1604, 1582 (C=C), 1411 (C=S), 1188, 1010 (C-O) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2.21(S, 3H, COCH₃), 2.31 (S, 3H, COCH₃), 3.35

(S, 3H, CH₃), 4.25 (S, 2H, NCH₂CO), 7.12-8.10 (m, 9H, Ar H) ppm. Anal. Calcd for C₂₁H₁₉N₅O₄S: C, 57.66; H, 4.35; N, 16.02; S, 7.32. Found: C, 57.35; H, 4.22; N, 15.87; S, 7.02.

1-Acetyl-3-[1-(2-acetoxyphenylethylidene)-amino]-5-(2-chloro)phenylazo-2-thiohydantoin (5b) as orange crystals, yield 58%, mp: 175 °C, IR (KBr): 1753, 1735, 1711 (C=O), 1623 (C=N), 1605, 1578 (C=C), 1418 (C=S), 1200, 1015 (C-O) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2.12(S, 3H, COCH₃), 2.22 (S, 3H, COCH₃), 3.35 (S, 3H, CH₃), 4.21 (S, 2H, NCH₂CO), 7.12-7.98 (m, 8H, Ar H) ppm. Anal. Calcd for C₂₁H₁₈ClN₅O₄S: C, 53.50; H, 3.82; N, 14.86; Cl, 7.43; S, 6.79. Found: C, 53.28; H, 3.67; N, 14.58; Cl, 7.17; S, 6.41.

1-Acetyl-3-[1-(2-acetoxyphenylethylidene)-amino]-5-thinylidene-2-thiohydantoin (7a) as yellow crystals, yield 56%, mp: 142 °C, IR (KBr): 1753, 1720, 1705 (C=O), 1625 (C=N), 1612, 1587 (C=C), 1418 (C=S), 1210, 1078 (C-O) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2.29 (S, 3H, COCH₃), 2.38 (S, 3H, COCH₃), 3.35 (S, 2H, NCH₂CO), 7.11-8.01(m, 8H, Ar H, olefinic proton and thiophene-H) ppm. Anal. Calcd for C₂₀H₁₇N₅O₄S₂: C, 56.21; H, 3.98; N, 9.84; S, 14.99. Found: C, 56.00; H, 3.68; N, 9.59; S, 14.71.

1-Acetyl-3-[1-(2-acetoxyphenylethylidene)-amino]-5-(4-methoxy)benzylidene-2-thiohydantoin (7b) as yellow crystals, yield 57%, mp: 152 °C, IR (KBr): 1751, 1732, 1706 (C=O), 1623 (C=N), 1611, 1583 (C=C), 1417 (C=S), 1125, 1095 (C-O) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 2.21 (S, 3H, COCH₃), 2.35 (S, 3H, COCH₃), 3.35 (S, 3H, CH₃), 3.98 (S, 3H, OCH₃), 7.01-8.10 (m, 9H, Ar H, olefinic proton) ppm. Anal. Calcd for C₂₃H₂₁N₅O₅S: C, 61.20; H, 4.66; N, 9.31; S, 7.10. Found: C, 61.02; H, 4.33; N, 9.07; S, 6.88.

Reaction of 3 with aromatic aldehydes: Formation of 7a, b

A mixture of 3 (0.01 mole), aromatic aldehydes (such as thiophene-2-carboxaldehyde and anisaldehyde(0.01 mole)) and sodium acetate (0.03 mole) in acetic acid (50 ml) was heated under reflux for 4 hr. The reaction mixture was cooled and poured into water. The solid obtained was filtered off, washed with hot water, dried and recrystallized from acetic acid to give 7.

1,2-Bis(2-hydroxyacetophenone)-hydrazine (8)

A mixture of 2 (0.01 mole) and hydrazine hydrate (0.02 mole) was fused on a hot plate for 1 hr. The reaction mixture was added to boiling methanol (30 ml) and heated under reflux for 1 hr, then cooled and poured into dilute hydrochloric acid (2%). The solid formed was filtered off, washed with water, dried and purified by recrystallization with ethanol to give 8 as pale yellow crystals, yield 49%, mp. 178 °C, IR (KBr): 3420 (OH), 1625 (C=N), 1608, 1562 (C=C), 1242, 1161 (C-O) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 3.51 (S, 6H, 2 \times CH₃), 7.10-7.89 (m, 8H, Ar H), 12.30 (S, 2H, 2 \times OH) ppm. Anal. Calcd for C₁₆H₁₆N₂O₂: C, 71.64; H, 5.97; N, 10.45. Found: C, 71.33; H, 5.63; N, 10.26.

BIBLIOGRAPHY

- (1). Mehat, N.; Risinger, C.; Soroko, F. E.; *J. Med. Chem.*, 1981, 24, 465.
- (2). Wssels, F. L.; Schwan, J. J.; Pong, S. F.; *J. Pharm. Sci.*, 1980, 69, 1102.
- (3). Cadwell, A. G.; Harris, C. J.; Stepney, R.; Wittaker, N.; *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.* 1980, 1, 495.
- (4). Cremlyn, R. J.; Elias, R. S.; Geoghagan, M. J. A.; Braunholtz, J. L.; *Brit.*, 1964, 166, 967. *Chem. Abstr.* 1965, 62, 7768 g.
- (5). Shia, K. S.; Li, W. T.; Chang, C. M.; Hsu, M. C.; Chern, J. H.; Leong, M. K.; Tseng, S. N.; Lee, C. C.; Lee, Y. C. *Chem. S. J.*; Peng, K. C.; Tseng, H. Y.; Chang, Y. L.; Tai, C. L.; Shin, S. R.; *J. Med. Chem.*, 2002, 45, 1644.

-
- ⁽⁶⁾. Chern, J. H.; Lee, C. C.; Chang, C. S.; Lee, Y. C.; Tai, C. L.; Lin, Y. T.; Shia, K. S.; Lee, C. Y.; Shih, S. R.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2004, 14, 5051.
- ⁽⁷⁾. Khodair, A. I.; *Carbohydr. Res.*, 2001, 331, 445.
- ⁽⁸⁾. El-Barbary, A. A.; Khodair, A. I.; Pederscn, E. B.; Nielsen, C.; *J. Med. Chem.*, 1994, 37, 73.
- ⁽⁹⁾. Khodair, A. I.; El-Subbagh, H. I.; El-Eman, A. A.; *Bull. Soc. Chim. Farn.*, 1997, 136, 561.
- ⁽¹⁰⁾. Mohamed, S. M.; *Egypt. J. Chem.*, 2006, 49, 85.
- ⁽¹¹⁾. El-Deen, I. M.; Ibrahim, H. K.; *Chem. Pap.* 2004, 58, 200.
- ⁽¹²⁾. Saleh, R. M.; El-Deen, I. M.; *Rev. Roum. Chem.* 1993, 38 (11), 133; *Chem. Abstr.* 1994, 121, 108560p.
- ⁽¹³⁾. Farag, A. M.; Algharib, M. S.; *Org. Prep. Proc. Int.* 1988, 20, 52. *Chem. Abst.* 1989, 110, 94897n.
- ⁽¹⁴⁾. Hasanen, J. A.; *Egypt. J. Chem.*, 2006, 49 (6), 709.
- ⁽¹⁵⁾. Mohamed, S. M.; Unis, M.; Abd El-Hady, H.; *Indian J. Chem.*, 2006, 45 (B), 312.
- ⁽¹⁶⁾. El-Deen, I. M.; Abd El-Fattah, M. E.; *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2003, 24 (4), 473.
- ⁽¹⁷⁾. El-Deen, I. M.; Abd El-Fattah, M. E.; Ibrahim, H. K.; El-Gohary, A.; *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 2003, 178, 1463.
- ⁽¹⁸⁾. Mohamed, S. M.; *Bull. Chemists and Technol. Macedonia*, 2005, 24 (2), 117.
- ⁽¹⁹⁾. Cooper, K. E.; Kavanagh, E. E.; *Analytical Microbiology*, Vol. 2 (Academic Press, New York), 1972, pp 13.
- ⁽²⁰⁾. Betina, V.; *The chemistry and biology of antibiotics* (Edl) with natura RF Rekker, Cezhoslovakia (Elsevier Scientific Publishing, New York, 1983).

INFORMACIÓN GENERAL

INFORMACIÓN DE CURSOS, CONGRESOS, SIMPOSIUMS

MEDIO AMBIENTE

POLLUTEC **Feria Internacional del Medio Ambiente**

Del 11 al 13 de diciembre de 2009, París, Francia.

El Pollutec Horizontes reunirá en París durante 4 días, 40.000 especialistas encargados de adoptar decisiones en la industria y las comunidades locales para discutir los retos ambientales y económicos de hoy y de mañana, para conocer acerca de las innovaciones la prevención y el tratamiento de la contaminación, y aplicar soluciones para el futuro.

El mercado ambiental es impulsado por los nuevos desafíos relacionados con la escasez de recursos, el cambio climático, el aumento de la conciencia de los riesgos para la salud, los problemas de la urbanización y la necesidad de equilibrio, el crecimiento económico y la protección del medio ambiente.

Información: www.pollutec.com

ECO-SÍ **Feria de la cultura ecológica de Girona**

Del 11 al 13 de diciembre de 2009, Girona, España.

Se presentará: alimentación ecológica, energías renovables, bioconstrucción, terapias naturales, centros de belleza y cosmética, tejido y calzado.

Objetivo: fomentar el consumo de productos biológicos, el conocimiento de terapias naturales, energías renovables y la importancia del reciclaje, para conseguir un mundo más sostenible y respetuoso con el medio.

Información: www.firagirona.com

ENERGÍA

EXPOBIOENERGÍA'09

Del 21 al 23 de octubre de 2009, Valladolid, España.

El principal motivo de los expositores para participar en Expobioenergía se justifica en el cumplimiento de sus obje-

tivos: los contactos y el volumen de negocio generado con el cliente profesional del sector, la calidad y profesionalidad de los visitantes tanto nacionales como internacionales, la representación de toda la cadena de valor de la bioenergía, el alto grado de especialización, el alto número de nuevos clientes en cada una de las ediciones, la tecnología y maquinaria puntera representada y la diversidad de actividades paralelas de gran interés. Además la ubicación de la feria en Valladolid, centro neurálgico de Castilla y León, convierte a Expobioenergía en el evento sectorial más importante de Europa. No en vano, Castilla y León cuenta con un potencial de biomasa cercano a los 62 millones de toneladas anuales, equivalentes de 13,5 millones de tep.

El IV Congreso Internacional de Bioenergía organizado por AVEBIOM será otra de las actividades complementarias que se celebrará en el marco de Expobioenergía'09.

Las sesiones monográficas en las que se estructura el Congreso permiten a los asistentes conocer, a través de las intervenciones de los expertos, las cuestiones actuales más importantes que afectan al sector de la bioenergía tales como proyectos industriales, I+D, legislación o subvenciones, por citar algunos de los aspectos que se abordarán.

Información: www.expobioenergia.com

SECTORIALES

XXIII CONGRESO TÉCNICO DE PINTURAS Y TINTAS DE IMPRIMIR

27 de octubre de 2009, Barcelona, España.

Organizado por ASEFAPI

Será un grato motivo de encuentro, para compartir e ilustrarse sobre diversos asuntos de actualidad tecnológica y ambiental y conocer de primera mano los productos disponibles en la cartera de los principales suministradores con especial incidencia en sus novedades.

En la pasada edición el evento contó con un récord de participantes, superando las expectativas más optimistas y asentándose como punto de encuentro entre técnicos, compradores y proveedores del sector. Será un grato motivo de encuentro, para compartir e ilustrarse sobre diver-

sos asuntos de actualidad tecnológica y ambiental y conocer de primera mano los productos disponibles en la cartera de los principales suministradores con especial incidencia en sus novedades.

En el 2009 se ampliará la posibilidad de tener más puntos de información y se dará cabida a un mayor número de empresas con interés en la fabricación de pinturas y tintas de imprimir.

Información: <http://www.asefapi.es>

CAIP2009

9º Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos

Del 25 al 28 de Agosto del año 2009, Montevideo, Uruguay.

El congreso contempla la presentación de ponencias que permitan conocer el avance científico y tecnológico en el tema de la Computación Aplicada a la Industria de Procesos, para el beneficio de la comunidad Iberoamericana. También, CAIP representa una especial oportunidad para que la comunidad académica y profesional de Ibero América intercambie ideas, establezca contactos profesionales y académicos, y discuta respecto al desarrollo y la investigación en el tema de la computación aplicada.

Información: www.citchile.cl/caip.htm

NOVEDADES TECNICAS

NACE LA PLATAFORMA TECNOLÓGICA ESPAÑOLA DE EFICIENCIA ENERGÉTICA (PTE-.EE) NACE CON EL OBJETIVO DE REDUCIR EL CONSUMO ENERGÉTICO

El Ministerio de Ciencia e Innovación y las principales empresas energéticas, tecnológicas y centros de investigación e instituciones han creado la Plataforma Tecnológica Española de Eficiencia Energética (PTE-.EE). Se trata de la primera plataforma tecnológica, tanto a nivel español como a nivel europeo, que trata la eficiencia energética con un enfoque transversal. También es la primera plataforma tecnológica que se constituye tras la incorporación de la Ministra Cristina Garmendia al frente del Ministerio de Ciencia e Innovación.

La Secretaría Técnica de la Plataforma ha sido encomendada a la Fundació b_TEC, la Presidencia del Grupo Rector a Endesa, y la Vicepresidencia al Centro Tecnológico EnergyLab. El carácter limitado de las fuentes energéticas tradicionales, la tendencia alcista de su precio y el impacto medioambiental son algunos de los motivos que han puesto de relieve la necesidad de generar soluciones y desarrollar nuevas técnicas, productos y servicios eficientes, que contribuyan a reducir el consumo energético. La investigación y la innovación son las vías necesarias para alcanzar este objetivo y por eso, la PTE-EE, a través de sus grupos de trabajo presentados, pretende impulsar la I+D+i de sello español a través de la cooperación entre instituciones y empresas, las sinergias que eviten las duplicidades y consigan el aprovechamiento óptimo de los recursos, la implantación de estándares en la eficiencia energética y la incorporación del talento español a los distintos proyectos internacionales que están desarrollándose en este ámbito.

Tras la Reunión Inaugural, la PTE-EE espera poder dar a conocer algunos resultados de su trabajo en un plazo corto de tiempo como un Mapa de Situación y Capacidades en I+D+i y un primer Documento de Visión Estratégica en el que se dibujarán las líneas de actuación como determinar áreas de investigación, en función de las necesidades de la industria española, procurar que los estudios se lle-

ven a cabo de manera conjunta, promover la creación de centros experimentales y el desarrollo de normas y estándares de eficiencia energética.

Información: www.pte-ee.org/

NOVEDAD DE FORTRESS INTERLOCKS

Fortress Interlocks, empresa especializada en sistemas de seguridad ha lanzado una nueva modalidad de control de acceso, al introducir módulos de llave de seguridad para su gama de productos eGard compatibles con interfaz AS. Destinada para uso en maquinarias y equipos peligrosos, esta nueva modalidad permite combinar sistemas de control de maquinarias con sistemas de control de seguridad, ofreciendo así un sistema completo de control de acceso. Habiéndose incorporado módulos con llave de seguridad en las configuraciones eGard, el personal que entra a la zona de peligro contará con protección original contra la posibilidad de quedar atrapado en el recinto o de que la máquina vuelva a ponerse en marcha. Al hacer girar y quitar la llave de seguridad, se hace imposible que la puerta se trabe y que la máquina se ponga en marcha sin antes introducir la llave en el módulo de seguridad eGard que se halla en la misma unidad. Esto también significa que solamente el personal autorizado podrá quitar la llave.

eGard es un sistema compacto que puede combinar el enclavamiento por medio de llave atrapada con funciones eléctricas y de control, todo incorporado en una sola unidad. Simplemente cambiando el módulo de conexión, las configuraciones con componentes eléctricos pueden conectarse con alambrado convencional o con instalaciones con interfaz AS. El interfaz AS es un sistema de red por cable que permite que la tecnología de seguridad para máquinas funcione conjuntamente con los sistemas estándar de control, usando una sola red con un protocolo de comunicación en común. La base AS-i puede usarse en combinación con todos los módulos eGard por separado, y cuenta con dos direcciones, una para conectar los circuitos de seguridad, y otra para conectar las entradas y salidas del sistema de control. Como eGard usa circuitos de seguridad dobles y tecnología de desconexión rápida,

el sistema reduce significativamente el coste de la cablearía en comparación con instalaciones permanentes.

Información: www.soltekin.com

NOVEDAD DE DUPONT

Una mejor protección para los técnicos polivalentes, gracias a los trajes Nomex® Comfort de DuPont

Estos trabajadores precisan una protección frente al arco eléctrico, chispas y salpicaduras de metal.

Tras una fase de pruebas muy complejas, la distribuidora alemana de electricidad Stadtwerke Karlsruhe (SWK) eligió los trajes de protección Nomex® Comfort para equipar a sus técnicos polivalentes. Estas nuevas prendas protegen contra el calor y la llama, resisten a los arcos eléctricos y ofrecen una protección ligera contra chispas y partículas metálicas incandescentes.

Los nuevos trajes están fabricados con un tejido monocapa Nomex® Comfort (93% de Nomex®, 5% de Kevlar®, 2% de fibras antiestáticas P140) con un peso de 300 g/m², teñido con los colores que corresponden a la identidad corporativa de la empresa.

LA NUEVA TECNOLOGÍA DE SOBREMOLDEADO DE DUPONT ABRE UN NUEVO CAMPO DE DISEÑO PARA EL ENVASADO COSMÉTICO

DuPont Cosmetics Solutions presenta una nueva e innovadora tecnología basada en el sobre-moldeado de insertos de polímeros con DuPont™ Surlyn®. Proporciona una mayor libertad de diseño de los envases con paredes gruesas para fragancias y cosméticos, permitiendo la producción de geometrías diferentes para las paredes internas y externas, técnicas de decoración como el revestimiento de etiquetas y encartes, el coloreado sencillo del inserto de polímero empleando aditivos concentrados, o la aplicación de efectos mate o brillantes sobre la superficie exterior directamente en el molde.

La nueva tecnología patentada de sobre-moldeado ha sido desarrollada por DuPont Mitsui Polychemicals (MDP), una joint venture entre DuPont y Mitsui Chemical. Esta tecnología puede emplearse para la producción de botellas y frascos de paredes gruesas (de 10 milímetros y más) libres de desechos. Existe un alto control del diámetro del cuello y del grosor de las paredes, debido a la precisión del proceso de moldeado por inyección, que permite el uso de maquinaria estándar y con poca inversión extra por parte del moldeador. Las ventajas de la nueva tecnología, como alternativa al moldeado por extrusión y soplado o al sobre-moldeado de insertos de vidrio, incluyen una producción efectiva en costes, una decoración con atractivo visual y unos envases más duraderos, fabricados completamente de polímero, lo cual permite reciclar fácilmente las mermas.

Información: es.news.dupont.com

ABLYNX ANUNCIA AVANCES TÉCNICOS EN SU TECNOLOGÍA «NANOCUERPOS®»: MEJORA DE LOS BENEFICIOS FRENTE A ENFERMEDAD PULMONAR Y ALARGAN LA VIDA MEDIA

El uso de «Nanocuerpos®» pulmonares anti-virales ofrecen protección ampliada contra la infección viral en vivo cuando se administra a través de una ruta intrapulmonar.

Ablynx ha demostrado in vivo, en un enfermo nuevo, que permite la extensión de la tecnología de la vida media de su «Nanocuerpos®» basados en terapias adaptadas en función de la indicación de la enfermedad.

Ablynx, un pionero en el descubrimiento y desarrollo de «Nanocuerpos®», una nueva clase de anticuerpos derivados de proteínas terapéuticas anti-virales Nanocuerpos® dan mayor protección contra la infección viral en vivo.

Ablynx ha demostrado que los anti-virales «Nanocuerpos®» protege contra los signos de la infección viral y la presencia de virus remite a través de una ruta intrapulmonar. Tras una única administración su biodisponibilidad se incrementa por un factor de cinco a diez veces en comparación con la administración intravenosa. Con los Nanocuerpos® a través de los pulmones, la neutralización del virus se observó por lo menos 72 horas.

Información: <http://www.ablynx.com/home/index.php>

HONEYWELL LANZA UN NUEVO DISPOSITIVO DE DETECCIÓN DE GAS PARA LA SUPERVISIÓN DE GASES TÓXICOS Y OXÍGENO

Honeywell (NYSE: HON) acaba de anunciar el lanzamiento de Signalpoint Pro, un detector de gas con seguridad intrínseca (SI) certificada que ofrece una solución de bajo coste para la detección de gases tóxicos y oxígeno en atmósferas potencialmente explosivas de todo el mundo. Signalpoint Pro es idóneo para una gran variedad de aplicaciones de interior y exterior, y detecta gases tóxicos u oxígeno en un formato de 4-20 mA y 2 hilos con SI. Esta configuración del cableado hace de Signalpoint Pro la herramienta idónea para la actualización de otros dispositivos de 2 hilos con SI, entre ellos la gama Sieger serie 2000 de detectores de gases tóxicos de 2 hilos con SI.

Este dispositivo ofrece una fiabilidad y una facilidad de uso excepcionales, y sus sensores de gas inteligentes se detectan de forma automática cuando se conectan al detector, por lo que ya no es necesario abrir la caja de terminales principal para acceder al sensor. Esto permite reducir el tiempo de inactividad durante los procedimientos de sustitución del sensor.

El fondo de escala para el gas del detector y los puntos de calibración de span pueden ajustarse en función de las necesidades individuales, lo que hace de Signalpoint Pro un dispositivo flexible idóneo para una amplia gama de aplicaciones.

Signalpoint Pro utiliza un conmutador con activación magnética, lo que permite iniciar las rutinas de calibración y comprobación sin necesidad de abrir la caja ni de obtener un permiso de trabajo en zona restringida.

Además, los diagnósticos integrados muestran códigos de fallo y de advertencia en la pantalla que resultan fundamentales para resolver problemas de una instalación.

Información: www.honeywellanalytics.com

LANXESS LANZA UN PRODUCTO BIOCIDA QUE PROLONGA LA VIDA DE LOS COMPUESTOS DE MADERA Y PLÁSTICO

LANXESS, grupo alemán de especialidades químicas, ha lanzado al Mercado el Preventol MPT 11, un producto biocida que incrementa considerablemente el período de vida de los compuestos de madera y plástico (WPC). El aditivo, creado especialmente para estos compuestos, está basado en una cuidadosa combinación de materiales que

protege el material orgánico frente a los hongos que pueden decolorar y dañar el material.

Los WPC son compuestos respetuosos con el medio ambiente, hechos de madera y termoplásticos, que actualmente están experimentando un rápido crecimiento en todo el mundo debido a sus diversos usos potenciales y a su rentabilidad.

Los compuestos de madera y plástico contienen entre un 60 y un 80% de madera en forma de astillas, fibras o incluso partículas más finas que se combinan con termoplásticos tales como polipropileno, polietileno o PVC en proporciones considerablemente más pequeñas (aproximadamente del 20%) para crear un material que se pueda extrudir. Los gránulos de WPC pueden ser procesados mediante extrusión o incluso mediante inyección.

Debido a que la madera es susceptible al ataque de microorganismos, es necesario proteger a los WPC desde la primera fase de la producción. El Preventol MPT 11 bloquea eficazmente el crecimiento de ciertos tipos de microorganismos como el *penicillium funiculosum* y el *aspergillus niger*. Este nuevo producto biocida es efectivo en dosis bajas y simplemente hay que añadirlo durante la extrusión. Después se distribuye de forma rápida y efectiva por todo el compuesto aumentando el periodo de vida de los productos WPC.

LOS NEUMÁTICOS DE ALTO RENDIMIENTO, DE LANXESS, FAVORECEN LA REDUCCIÓN DE CO₂

La Comisión Europea obligará a partir de 2012 a utilizar los nuevos neumáticos ecológicos. Según la Comisión, los neumáticos son los responsables del 20% del consumo de combustible de un coche.

En este sentido, el fabricante de neumáticos Michelin ha estimado que si todos los coches y camiones de Europa usaran neumáticos ecológicos se ahorrarían 4,5 billones de litros de diesel y 15 millones de litros de gasolina al año; por tanto, se reduciría la emisión de CO₂ en 15 millones de toneladas.

Los fabricantes de caucho sintético como LANXESS han desarrollado diferentes productos que mejoran el rendimiento de los neumáticos. Concretamente, esta empresa alemana ha desarrollado nuevos productos que pueden suponer una mejora significativa en la fabricación de neumáticos más eficientes, que ayuden a reducir el consumo energético y, por lo tanto, que sean más respetuosos con el medio ambiente:

LANXESS ha fabricado un nuevo nanoaditivo, el nanopro, que prolonga la vida del neumático en un 15%, aumenta la adherencia y reduce la resistencia al rodamiento evitando así la emisión de partículas de caucho.

Por otro lado, ha creado un aditivo denominado Vulcuren® que consigue que las cubiertas de los neumáticos se endurezcan y envejezcan más lentamente.

Además, la nueva generación de cauchos de SBR en solución permiten una unión más efectiva de la sílice al caucho, con lo que el neumático mejora en prestaciones, adhesión, resistencia al rodamiento y resistencia al desgaste. Otros cauchos que ayudan al medioambiente son los BR catalizados con neodimio y los butilos, que mantienen la presión correcta logrando un óptimo uso del combustible y disminuyendo así la emisión de CO₂.

Gracias a todas estas innovaciones, LANXESS será una de las primeras compañías que cumpla con la normativa de procesamiento de aceites de la Comisión Europea.

Al usar neumáticos ecológicos nos beneficiaremos de utilizar mejores productos a mejores precios ya que todas las medidas están enfocadas a responder a las exigencias del triángulo mágico, a la reducción del impacto ambiental y al ahorro económico.

En los neumáticos existen tres características básicas conocidas con el nombre de triángulo mágico. Éstas son: la resistencia a la rodadura, la adherencia en mojado y la resistencia al desgaste.

Información: www.lanxess.com

NOTICIAS DE EMPRESA

LA SOCIEDAD DE COPERFIL REAL ESTATE GROUP PARA LA INVERSIÓN EN ENERGÍAS RENOVABLES OBTIENE SUS PRIMEROS RESULTADOS

CORE ENERGY genera el 73% de la energía consumida en el parque logístico Logisbages.

CORE ENERGY, sociedad para la inversión en energías renovables, ha generado 38.000 Kw/h durante el mes de septiembre en su instalación fotovoltaica del parque logístico Logisbages, en Sallent (Barcelona). Esta cifra supone el 73% de la totalidad de la energía consumida en todo el parque, en el que la compañía prevé producir 450.000 Kw/h anuales con su instalación fotovoltaica. CORE ENERGY pertenece a Coperfil Real Estate Group, líder en el desarrollo y gestión de inversiones en parques logísticos y Retail & Mixed Use. Los módulos fotovoltaicos utilizados por Coperfil Real Estate Group se realizan con silicio amorfo en capa delgada, ya que es el producto que mejor se adapta a las cubiertas de las naves, sin necesidad de realizar modifi-

caciones en ellas. Además, este producto permite reducir de manera importante el gasto energético en su proceso de fabricación y, por tanto, con este sistema los módulos tienen un tiempo de amortización de la energía muy bajo, es decir, necesitan menos meses para generar tanta energía como la consumida en su propio proceso de fabricación.

Coperfil Real Estate Group, con la técnica del silicio amorfo en capa fina, reduce a la mitad el EPT (Energy Payback Time) o tiempo de amortización de la energía respecto a las tecnologías cristalinas que se utilizaban hasta ahora, que necesitan unos procesos de fabricación energéticamente más costosos.

Los módulos utilizados por la compañía, además, mantienen una productividad prácticamente constante y presentan un comportamiento menos dependiente de la temperatura y de la orientación que los que se utilizan comúnmente. También, su mantenimiento es más sencillo, por lo que son idóneos para inversiones a largo plazo.

Información: www.coperfilrealestate.com/

MERCK INVERTIRÁ 2,6 MILLONES DE EUROS EN DESARROLLAR UNA NUEVA LÍNEA DE PRODUCCIÓN DE SUS PIGMENTOS XIRALLIC®

El aumento de la demanda y el éxito de los pigmentos perlados justifican la inversión de la compañía

Estos pigmentos se usan en la industria automovilística, plástica y gráfica debido a su fuerza reflectante y la aportación de brillos intensos

Los pigmentos de efecto Xirallic® están basados en pequeñas láminas de óxido de aluminio (Al₂O₃) fabricadas sintéticamente en un proceso especial de cristalización. Una de sus características más importantes es su sorprendente fuerza reflectante, que crea un efecto de brillo intenso con una gran calidad de reflejo. Asimismo, se distinguen por su tono de color claro generalizado, su gran intensidad cromática y su potente brillo

Información: www.merck.es

AIR PRODUCTS ANUNCIA VARIAS INVERSIONES EN EUROPA

Air Products, compañía matriz de Carburos Metálicos, ha anunciado nuevas inversiones en el Este de Europa. Por un lado, la compañía ha firmado un acuerdo con Alcoa, en Rusia, para suministrar hidrógeno a su planta de aluminio ubicada en Samara. Como parte de este acuerdo, Air Products instalará dos generadores de hidrógeno altamente purificado y se hará cargo de otros dos generadores existentes on-site. Los nuevos generadores estarán en funcionamiento en el 2009. Rusia es un mercado con un importante crecimiento para Air Products. En este país la compañía está implicada en otros proyectos en la zona de Moscú y la región de Samara.

Por otro lado, en Polonia, donde Air Products es el mayor proveedor de gases industriales, está reforzando su posición de liderazgo con el anuncio de la construcción de una planta de llenado de gases en Warsaw. La construcción comenzará en el 2009 y se espera que la planta esté operativa durante el 2010. Esta nueva planta estará dotada de las últimas tecnologías y podrá llenar unas 3.000 botellas al día a una presión de 200 bar. Esta nueva planta está diseñada tanto para el llenado de botellas de todo tipo de gases medicinales, de gases industriales como el argón, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, mezclas de gases y los gases Linx™, la gama de gases más avanzada técnicamente en Polonia para soldadura, así como los gases para alimentación para el envasado en atmósfera modificada (EAP).

Información: www.airproducts.com

ATLAS COPCO TRABAJA PARA CONSEGUIR AGUA POTABLE PARA VIVIR

Más de mil millones de personas no tienen acceso al agua potable. Cada día, enfermedades que podrían evitarse con una mejor calidad del agua matan a miles de niños, la mayor parte de ellos con menos de cinco años.

Existen varios proyectos de ejecución de obras civiles relacionadas con el agua para afrontar esta crisis mundial. Ya en 1984, más de veinte años antes de la campaña «Agua para la Vida», los empleados de Atlas Copco lanzaron la campaña Water For All (Agua para Todos). Desde entonces la organización ha contribuido a que más de un millón

de personas tengan acceso al agua potable, tan necesaria para la vida.

En estos momentos, Atlas Copco España se ha unido a esta lucha colaborando con la ONG «Movimiento Por La Paz» en la construcción de un pozo de agua potable en Mali.

Para poder colaborar con Water For All, los empleados de la Compañía pueden colaborar donando una cantidad fija al mes, descontada de su salario. A su vez, Atlas Copco España aportará una donación equivalente a lo recaudado por los empleados.

Este proyecto, al igual que el resto de los proyectos de otros países que componen el Grupo Atlas Copco, son supervisados por el Consejo de Organización para garantizar que el dinero recaudado llegue a su destino final.

Todos aquellos que quieran hacer su aportación al proyecto, se pueden dirigir al teléfono 91 627 91 00 o bien email water.forall@es.atlascopco.com, donde se os informará debidamente de cómo hacerlo.

Información: <http://www.atlascopco.es/eses/>

NOVARTIS FORTALECE SU CARTERA DE VACUNAS CON UN ACUERDO PARA UN NUEVO CANDIDATO DE VACUNA CONTRA EL CMV

El Cytomegalovirus (CMV) infecta aproximadamente a 86.000 recién nacidos en Estados Unidos y la Unión Europea cada año, causando 700 muertes y 17.500 casos de incapacidad grave.

Hasta la fecha, no hay aprobada ninguna vacuna para prevenir las infecciones por CMV.

Se espera que la vacuna entre en estudios clínicos de fase II en 2009

Novartis ha fortalecido su cartera de vacunas a través de un acuerdo exclusivo para licenciar el programa de investigación de la vacuna contra el citomegalovirus (CMV) de Alpha Vax. Este acuerdo sobre el CMV se añade a la prometedora cartera de nuevas vacunas en estadio inicial de Novartis, que se centra en necesidades significativas no satisfechas para la prevención de enfermedades fatales, como las infecciones meningocócicas y otras infecciones hospitalarias y adquiridas en la comunidad. Estas necesidades incluyen vacunas para prevenir las infecciones por *Helicobacter pylori*, una causa importante de gastritis que puede conducir a cáncer gástrico, y un candidato a vacuna para *Streptococcus* del grupo B con potencial para proteger contra el 85% de meningitis y sepsis neonatal.

EL DEPARTAMENTO DE SALUD Y SERVICIOS SOCIALES DE EE.UU. OTORGA A NOVARTIS UN CONTRATO DE 486 MILLONES DE DÓLARES PARA CONSTRUIR UNA PLANTA DE ELABORACIÓN DE LA VACUNA CONTRA LA GRIPE

La planta de Holly Springs, en Carolina del Norte, tendrá capacidad para suministrar 150 millones de dosis de vacuna pandémica en menos de seis meses tras la declaración de gripe pandémica.

La novedosa tecnología de cultivo celular de Novartis ofrece una alternativa vital a la producción tradicional de vacunas a partir de huevos.

La producción comercial de vacunas pre-pandémicas y estacionales está prevista tras su finalización en 2012.

La planta facilitará 300 puestos de trabajo altamente especializados tras su apertura.

Novartis anunció que el Departamento de Salud y Servicios Sociales, la Autoridad en Investigación y Desarrollo Avanzados en Biomedicina (Biomedical Advanced Research and Development Authority de EE.UU. (HHS, BARDA) ha otorgado a la División de Vacunas de Novartis un contrato por 486 millones de dólares durante más de ocho años para contribuir al diseño, la construcción, la validación y la obtención de la licencia de las instalaciones para la elaboración de la vacuna contra la gripe mediante cultivo celular en Holly Springs, North Carolina, con el objetivo de proporcionar el suministro de una vacuna pre-pandémica contra la gripe y de elaborar 150 millones de dosis de vacunas pandémicas en menos de seis meses, en caso de desatarse una pandemia de gripe.

Información: www.novartis.es

LA FUNDACIÓN BIODIVERSIDAD APOYA INICIATIVAS POR MÁS DE 42.000 EUROS QUE FOMENTAN EL EMPLEO Y LAS BUENAS PRÁCTICAS AMBIENTALES EN CANTABRIA

El Programa empleaverde tiene por objeto apoyar a más de 50.000 personas y fomentar la creación de 1.000 empresas en el sector ambiental español.

La Fundación Biodiversidad, fundación pública del Gobierno de España, dependiente del Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, apoya diferentes proyectos, enmarcados en el Programa empleaverde, para fomentar el empleo y las buenas prácticas ambientales en Cantabria, por un importe total de 42.067 euros.

Así, las iniciativas de la Asociación Vida Sana, de la Asociación Nacional de Empresarios Fabricantes de Áridos (ANEFA) y de la Asociación para la Certificación Española Forestal (PEFC España), estarán dirigidas, en parte, a trabajadores de Cantabria.

El proyecto de la Asociación Vida Sana se orienta a apoyar la agricultura ecológica en todos sus ámbitos, promoviendo el incremento de la superficie dedicada a la producción agrícola y ganadera, fomentando las empresas de transformación de productos ecológicos y mejorando su distribución y venta. Además, trata de orientar y dar apoyo a las fincas agroecológicas y a los establecimientos de venta de productos ecológicos, así como a aquellos que quieran poner en marcha empresas de artesanía alimentaria.

Por su parte, la Asociación Nacional de Empresarios Fabricantes de Áridos desarrollará su Programa.

LA FUNDACIÓN BIODIVERSIDAD APOYA AL AYUNTAMIENTO DE CALAHORRA EN EL DESARROLLO DE SU PROGRAMA DE EDUCACIÓN AMBIENTAL «AMBIENTUM III»

Se ha presentado, en la Rioja el programa de educación ambiental integral «Ambientum III. Acércate al medio».

Dentro de la Agenda Local 21, el Ayuntamiento de Calahorra viene desarrollando este programa que, apoyado por la Fundación Biodiversidad, el Servicio Riojano de Empleo y el Fondo Social Europeo llega a su tercera edición. «Ambientum III» se pone en marcha en el término municipal de Calahorra, en La Rioja, tanto en el casco urbano como en el entorno natural más próximo.

Con esta iniciativa de educación ambiental –que se desarrolla en colaboración con los alumnos del Taller de Empleo Calagurris–, el Ayuntamiento pretende transmitir conocimientos y valores ambientales que conduzcan a la adop-

ción buenas prácticas con la sociedad y el entorno. Se han programado más de 265 actividades con la participación directa de cerca de 3.000 personas, así como la edición de material divulgativo sobre la diversidad biológica de la zona y con pautas para la conservación y el uso sostenible de los recursos naturales.

Se trata de sensibilizar a la población y promover, de este modo, la creación de empresas de turismo ecológico. Además, se formará a cuatro personas desempleadas que se convertirán en los monitores de educación ambiental y turismo que desarrollarán las actividades planteadas en centros escolares y entidades representativas de la sociedad calagurritana.

Información: www.fundacion-biodiversidad.es

LA FÁBRICA DE ERCROS EN Cerdanyola DEJA DE ESTAR AFECTADA POR LA NORMATIVA DE ACCIDENTES GRAVES, SEVESO II

El centro de la División de Química intermedia de Ercros en Cerdanyola del Vallès (Barcelona) ha comunicado formalmente al Ayuntamiento de esta localidad que deja de estar afectada por la Directiva europea Seveso II, sobre control de riesgos de accidentes graves en el que intervienen sustancias peligrosas. Esta exclusión está motivada por la sustitución del uso de formol por formurea como materia prima en los procesos de elaboración de sus productos. La empresa, en su interés por minimizar riesgos medioambientales y de seguridad, a través de la disminución del riesgo en origen, inició hace dos años un proceso de sustitución del formol, producto que había utilizado como materia prima para la fabricación de sus productos y que había implicado su inclusión dentro de la normativa Seveso II, en nivel bajo, por otra sustancia que no fuese tóxica, como es la formurea. El éxito alcanzado en el desarrollo del proyecto y en las pruebas que han efectuado los clientes permitió que, a mediados de 2008, esta materia prima se aplicase a todas las plantas de producción de la fábrica y formalmente se dejase de utilizar formol, hecho que ha permitido la exclusión del centro de la normativa Seveso.

Información: www.ercros.es

FEIQUE (FEDERACIÓN EMPRESARIAL DE LA INDUSTRIA QUÍMICA ESPAÑOLA) PRESENTA LOS DATOS DE EVOLUCIÓN MEDIOAMBIENTAL DEL SECTOR QUÍMICO ESPAÑOL

Responsible Care es un programa de la industria química que tiene por objetivo que las empresas del sector mejoren de forma continua su actuación en materia de medio ambiente, seguridad y salud. Aplicado actualmente en 53 países del mundo, el Programa fue adoptado en España en 1993. Dos terceras partes de la producción química española se generan bajo la aplicación de este programa, el cual establece estrictas prácticas de actuación orientadas a mejorar la seguridad y la protección del Medio Ambiente.

El Informe Responsible Care 2008 presenta la evolución de los indicadores cualitativos y cuantitativos desde el inicio del programa, incluyendo los referidos a inversiones, índices de siniestralidad, activación de planes de emergencia, o accidentes durante el transporte.

Información: www.feique.org

«LOS NÚMEROS UNO EN ESPAÑA» INCLUYE A HENKEL COMO EMPRESA EJEMPLAR

El libro «Los números uno en España» se ha presentado en Madrid de la mano de Antonio Garrigues, presidente de Garrigues, Javier Sanz, consejero delegado de Invest Spain y Francesc Ribera, coordinador y director editorial de la obra, y Gerardo Díaz Ferrán, presidente de la CEOE.

La obra recoge la trayectoria de empresas y entidades líderes en el proceso de inversión extranjera y de internacionalización de la economía española.

El libro «Los números uno en España» recopila el fenómeno de la inversión extranjera en nuestro país de la mano de empresas como Henkel, Coca-Cola España, Danone, Electrolux o SEAT-Volkswagen. Estas compañías han con-

tribuido de manera decisiva en el desarrollo industrial y económico de España, ya que en su momento decidieron establecer sus plantas de producción aquí, absorbieron otras firmas o establecieron joint-ventures con otras empresas locales.

A partir de su establecimiento aquí, estas compañías han ido aportando IED (Inversión Extranjera Directa) y gracias a su llegada se forjó un fuerte tejido industrial que sigue siendo clave para el funcionamiento del país hoy en día. Una de las claves del éxito de su establecimiento económico fue (y sigue siendo) su aportación e inversión en I+D+i, que permiten que España esté a la cabecera de la industria más avanzada.

Información: www.henkel.com

AFINIDAD

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

Í N D I C E

Año 2008

Tomo LXV

Números 533-538

AUTORES (por orden alfabético)

	pág.		pág.
Abdallah, T.A.	393-398	Camargo, G.	299-306
Abdel Hafiz, S.I.	386-392	Cámpora, R.A.	374-378
Abdel-Fattah, A.M.	163-169	Campos, V.L.	115-119
Abdelrazek, F.M.	321-326	Canquil, N.	451-456
Abdelrazek, F.M.	393-398	Cañizo, A.	136-141
Abdelrazek, F.M.	482-487	Carrasco, F.	197-204
Abdelrazek, F.M.	56-60	Casas Sabata, J.M ^a	350-359
Acosta-Martínez, A.	236-242	Castellano Estupiñan, J.	293-298
Alfaro Martínez, A.	360-365	Castillo Mares, A.	129-135
Alvarez, E.E.	136-141	Castillo, P.	45-50
Ameta, R.	399-403	Castro, D.	110-114
Araujo, K.	51-55	Cayuela, D.	26-31
Assy, M.G.	156-162	Cayuela, D.	342-349
Assy, M.G.	243-248	Cervantes, G.	423-429
Assy, M.G.	318-320	Chundawat, J.S.	404-409
Atalla, A.A.	386-392	Chundawat, S.S.	404-409
Atta-Allah, S.R.	148-155	Cortez Lajas, L.A.	129-135
Attaby, F.A.	163-169	Cruz Crespo, A.	463-469
Azkarate, I.	183-187	Cruz, N.	39-44
Badilla, C.	115-119	Cuadros, J.	20-25
Báguena Polo, J.	11-19	Cuervo-Arias, A.Y.	430-436
Barrera Díaz, D.	299-306	Cuevas, M.	39-44
Barreto, G.	136-141	Darwish, M.A.A.	314-317
Barrientos Becerra, B.	224-229	de Armas, T.	110-114
Becari, M.	197-204	de Lira, P.	45-50
Blanco Roca, M ^a J.	11-19	de Morán, J.A.	374-378
Blázquez, G.	437-444	Díaz, R.V.	120-128
Blázquez-García, G.	286-292	Domínguez, A.	103-109
Bonilla Petriciolet, A.	307-313	Domínguez, E.R.	120-128
Bonilla-Petriciolet, A.	236-242	Doumeng, C.	39-44
Bordier, M.C.	374-378	Dulawat, S. S.	404-409
Bozo de González, M.I.	445-450	Dzul López, L.	269-275
Bravo, A.	445-450	Eibes, G.	276-285
Bravo, S.	451-456	El Diwani, G.	470-474
Bravo, V.	39-44	El-Galil, E. A. A.	243-248
Broto Puig, F.	11-19	El-Galil, E.A.A.	318-320
Burgos, J.I.	32-38	Elgazwy, A.S.H.	148-155
Calatrava, S.F.	366-373	Elnagdi, M.H.	386-392
Calero de Hoces, M.	286-292	Elneairy, M.A.A.	163-169
Calero, M.	437-444	ElSawy, K.M.	61-72
Calvo-Chamorro, M.L.	430-436	ElSayed, A.N.	321-326

	pág.		pág.
Escalante, G.	115-119	Hussein, M.	386-392
Escamilla Silva, E.	307-313	Igartuburu, J.	445-450
Eyler, G.N.	136-141	Ishak, E.A.	386-392
Ezponda, E.	183-187	Jiménez, L.	188-196
Fafathalla, O.A.	379-385	Jiménez, L.	366-373
Farghaly, T.A.	314-317	Joshi, H.	399-403
Feijoo, G.	276-285	Kamal, N.	470-474
Fernández, Y.	103-109	Khallil, A.	156-162
Fernández-Valverde, S.M.	224-229	Klein, D.J.	32-38
Fidalgo, B.	103-109	Lema, J.M.	276-285
Freay, J.	51-55	León de Pinto, G.	445-450
Fullana, P.	262-268	Limiñana Cañal, J.M.	218-223
Gabarell, X.	142-147	Liva, M.	110-114
Gaber, H.M.	61-72	Llinàs, J.M.	7-10
Gacén, I.	342-349	López Baldovín, F.	360-365
Gacén, J.	26-31	López Cancio, J.A.	218-223
Gacén, J.	342-349	Madina, V.	183-187
Gálvez, J.	430-436	Maillo, J.	26-31
García Alamilla, R.	129-135	Maillo, J.	342-349
García Domínguez, J.C.	360-365	Majone, M.	197-204
García Gómez, M.M.	360-365	Makita, M.A.	45-50
García Serrano, L.A.	129-135	Mármol, Z.	51-55
García, A.A.	230-235	Martí, E.	262-268
García, J.A.	230-235	Martí, E.	423-429
García, J.F.	39-44	Martínez Carrizo, M.	445-450
García-Carrillo, A.	269-275	Martínez-Castro, I.	205-211
García-Domenech, R.	430-436	Martín-Lara, M.A.	437-444
Giraldo, L.	230-235	Martín-Lara, M ^a A.	286-292
Giraldo, L.	299-306	Mehta, S.	399-403
Gómez, M.I.	374-378	Mellado, C.	115-119
Gómez-Sucerquia, L.J.	430-436	Menéndez, J.A.	103-109
González Benítez, M.	269-275	Mesa, L.	142-147
González, E.	142-147	Metwally, N.H.	393-398
Gotor Navarra, G.	11-19	Metwally, N.H.	482-487
Gouda, M.N.	163-169	Mohamed, A.M.	321-326
Gracia Villar, S.	269-275	Mohamed, A.M.	56-60
Gracia-Aso, M.E.	20-25	Molano, M.	299-306
Hawash, S.	470-474	Mondaca, M.A.	115-119
Hernáinz Bermúdez de Castro F.	286-292	Moreira, T.M.	276-285
Hernáinz, F.	437-444	Moreno, M.	51-55
Hernández Enríquez, J.M.	129-135	Moreno, P.Y.	230-235
Herrera, J.	445-450	Moreno-Piraján, J.C.	299-306
Hoffner, B.	457-462	Moreno-Piraján, J.C.	230-235

	pág.		pág.
Muro Urista, C.	293-298	Sánchez de Rojas, D.B.	340-341
Navarro Trujillo, R.E.	218-223	Sánchez de Rojas, D.B.	420-422
Navarro, E.A.	374-378	Sánchez, S.	39-44
Oliva, J.M.	32-38	Sandoval Robles, G.	129-135
Orrantia, E.	45-50	Santana Alemán, P.	218-223
Ortega-Chávez, V.	430-436	Santana Rodríguez, J.F.	218-223
Páez, G.	51-55	Sanz, M.L.	205-211
Pecina, E.T.	45-50	Serrano-Andrés, L.	32-38
Pérez Muñoz, A.	360-365	Shaarawy, H.H.	475-481
Pérez-Torrado, E.	430-436	Shawali, A.S.	314-317
Pettazzi, A.	212-217	Shene, C.	451-456
Pino Rivero, L.	463-469	Sherif, M.H.	156-162
Pino, J.	110-114	Sherif, M.H.	243-248
Pis, J.J.	103-109	Sherif, M.H.	318-320
Puig, R.	262-268	Sherif, S.M.	314-317
Puig, R.	423-429	Sherif, S.M.	61-72
Punjabi, P.B.	399-403	Sobhy, N.A.	482-487
Quintana Puchol, R.	463-469	Solé, M.	262-268
Ramadan, Z.M.	243-248	Solé, M.	423-429
Ramadan, Z.M.	318-320	Soler Gil, A.	350-359
Ramos, E.	366-373	Souto González, J.A.	212-217
Riba, J.	262-268	Stahl, W.	457-462
Riba, J.	423-429	Swarnkar, N.	399-403
Rigal, L.	39-44	Swelam, S.A.	379-385
Rincón, M.	51-55	Tapia Picazo, J.C.	307-313
Rius, A.	262-268	Tapia-Picazo, J.C.	236-242
Rius, A.	423-429	Tenorio, G.	437-444
Rivera Armenta, J.L.	129-135	Tomàs, X.	20-25
Rivera Borroto, O.M.	457-462	Tzvetkova, M.	26-31
Rodríguez Machín, L.	457-462	Uribe, A.	45-50
Rodríguez Rico, I.L.	224-229	Vallejo Puerta, V.	224-229
Rodríguez Rico, I.L.	293-298	Vergara, C.	451-456
Rodríguez, A.	188-196	Victori, L.	7-10
Domínguez, E.R.	293-298	Villarroel, M.	451-456
Rovira Fernández, M.	350-359	Vyas, M.	399-403
Roy, R.S.	404-409	Zahran, F.	156-162
Ruiz Matute, A.I.	205-211	Zaki, M.E.A.	379-385
Sabaté, L.G.	20-25		
Sanabria, L.	445-450		
Sánchez de Rojas, D.B.	4-6		
Sánchez de Rojas, D.B.	100-102		
Sánchez de Rojas, D.B.	180-182		
Sánchez de Rojas, D.B.	260-261		

MATERIAS (por orden alfabético)

	pág.		pág.
1,3-Cetoenammina	61-72	Benzamidazol	243-248
[1,3]tiazina	379-385	Benzoxazina	243-248
1,3,4-tiadiazol	379-385	Benzoxazol	243-248
2-metiltionicotinonitrilo	163-169	Biodegradación	276-285
3,5-Diaminopirazoles	393-398	Biodiésel	299-306
3,5-diamino-4-fenacilpirazolas	56-60	Biodiésel	470-474
4-Piridilcromenos	482-487	Biogás	103-109
4-piridilpirano[2,3-c]pirazoles	482-487	Biogás	197-204
4-pipronilcromenos	482-487	Biolixiviación de zinc	45-50
4-pipronilpirano[2,3-c]pirazoles	482-487	Biominería	45-50
Aceite de Jatropha	470-474	Biooxidación mineral	45-50
Acetona	188-196	Biosorbente	224-229
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	45-50	Biosorción	286-292
Ácido Ascórbico	51-55	Biosorción	437-444
Ácido bórico	129-135	Blanqueo	366-373
Acido fítico	451-456	Bootstrap	20-25
Ácido tungstofosfórico	129-135	Cadmio	224-229
Ácidos orgánicos	188-196	Cálculos flash	236-242
Actividad antibacteriana	399-403	Calidad	269-275
Actividad antibacteriana	404-409	Calidad del aire	212-217
Actividad antifúngica	399-403	Calorimetría de inmersión	230-235
Actividad antimolusco	482-487	Cama móvil	457-462
Acoplamiento	61-72	Carbón activado	230-235
Adsorción	230-235	Carbón activo	205-211
Adulteraciones	205-211	Carborano	32-38
Aerosol	218-223	Catalizadores heterogéneos	299-306
Aguas residuales	286-292	<i>Cedrela odorata</i>	445-450
Aguas residuales	437-444	Cianoetantioamida	163-169
Aguas residuales	475-481	Cinética	51-55
Aislamiento de Capsaicinoides	307-313	Circonia	129-135
Aleaciones de titanio	183-187	Cloruro de tienopirimidinoilo	243-248
Alginato de sodio	293-298	Cloruros	350-359
Alúmina ácida	399-403	Co-digestión	197-204
Alúmina básica	404-409	Colorantes directos	475-481
Aminas	188-196	Columna Karr	307-313
Aminopiridazinas	56-60	Complejo de cobalto	374-378
AM1	61-72	Componente Antropogénica	120-128
Análisis de regresión multilínea	430-436	Componente Natural	120-128
Área superficial	299-306	Conductividad	457-462
Arilhidrazono-3-oxopropanales	386-392	Contaminación atmosférica	110-114
Arquitectura Molecular	32-38	Contaminación del Aire	120-128
<i>Arundo donax</i>	360-365	Costes de la Calidad	269-275
Bacteria	45-50	Cristalinidad	26-31
Bases de Mannich	399-403	Decolorización	142-147

	pág.		pág.
Deformación elástica	463-469	Grafito laminar recto	463-469
Deformación plástica	463-469	Haluros de hidrazonoílo	314-318
Degradación	51-55	Heterociclos	314-318
Degradaciones de Smith	445-450	Hidrazona	163-169
Determinación de agua	374-378	Hidrocarburos aromáticos policíclicos	276-285
DFAs	205-211	Hidrógeno	183-187
DFT	32-38	Hidrólisis	61-72
Diazacriseno	148-155	Hidrólisis ácida	39-44
Difracción de rayos X	230-235	Hidruros	183-187
Difusión	293-298	Historia	7-10
Digestión anaerobia termófila	197-204	Humedad	293-298
Diperóxidos cíclicos	136-141	Impregnación Sol-gel	299-306
Disolventes	276-285	Incertidumbre de resultados	11-19
Distribución por tamaños	218-223	Indirrubina	148-155
D-xilosa	39-44	Industria química	269-275
Ecología industrial	262-268	Inhibidores de la feniloxidasas	430-436
Ecología industrial	423-429	Intercambio de residuos	262-268
Electrocoagulación	475-481	Irradiación con microondas	404-409
Electrodo de aluminio	475-481	Isatina	148-155
Energía libre de solvatación	61-72	Isoíndigo	148-155
Equilibrio de fases	236-242	Isomerización de <i>n</i> -pentano	129-135
Equilibrio Químico	236-242	Isotermas	224-229
Escala industrial	197-204	Isotiocianato	319-321
Escarlatina	20-25	Isótopos	7-10
Ésteres	188-196	Isótopos de azufre	350-359
Estructura fina	26-31	Isótopos de oxígeno	350-359
Estructura fina	342-349	Jarabes	205-211
Extracción	470-474	Lacasa	142-147
Extrusión	39-44	Las Palmas de Gran Canaria	218-223
Exudado gomoso	445-450	Lavado	457-462
Fango	197-204	Levaduras	205-211
Factor de Enriquecimiento	120-128	Licor negro	142-147
Fenacilmalononitrilo	56-60	Manganeso peroxidasa	276-285
Fenoles	188-196	Materia particulada	218-223
Fibras sintéticas	26-31	Medidas de ozono	212-217
Fitasa	451-456	Mendeleiev	7-10
Formamida	163-169	Metales pesados	110-114
Fragilización	183-187	Metales pesados	286-292
Fundición gris	463-469	Metales pesados	437-444
Furanos	393-398	Métodos robustos de estimación	20-25
Gas de síntesis	103-109	México	120-128
Gel de sílice	404-409	Microondas	103-109
Gestión de residuos	262-268	Microondas	399-403
Gestión de residuos	423-429	Miel	205-211
Glicoles	188-196	Modelización UV	212-217
Glioxalonitrilo	386-392	Modelos	269-275

	pág.		pág.
Modelos empíricos	197-204	Residuo de poda de olivo	39-44
Modelos no lineales	20-25	Residuos agrícolas	286-292
Módulo sónico	26-31	Residuos agrícolas	437-444
Momento dipolar	61-72	Residuos agroalimentarios	197-204
Oligosacáridos	445-450	Resistencia a la tracción	463-469
Organosolv alcalino	360-365	Resistencia al impacto	463-469
Oxazina	319-321	<i>Retama monosperma</i>	360-365
Oxadiazina	319-321	Río Llobregat	350-359
Oxidación de arsenito	115-119	RMN bidimensional	445-450
Oxoalcanonitrilo	386-392	Rojo Congo	475-481
<i>p</i> -Bromofenacilnitrilos	393-398	Salinidad	350-359
<i>Parchita maracuyá</i>	51-55	Secado	293-298
Pasta	188-196	Sector de curtidos	423-429
Papel	188-196	Semillas de <i>Jatropha</i>	470-474
Parámetros cinéticos	451-456	Series temporales	20-25
Pasta celulósica	360-365	Síntesis	136-141
Pasta celulósica	366-373	Sistema Endoédrico	32-38
<i>Penicillium expansum</i>	451-456	Sol-gel	129-135
Peróxido de hidrógeno	366-373	Solubilidad diferencial	26-31
Pirazoles	386-392	Sorción de yodo	342-349
Pirazolilpirazolopirimidina	379-385	<i>Talinum triangulare</i>	110-114
Pirazolopiridina	163-169	Tautomería azohidrazona	314-318
Pirazolo[3,4- <i>c</i>]piridazinas	56-60	Termofijado	342-349
Pirazolopiridinilhidrazono	163-169	Termólisis	136-141
Piridazinimas	393-398	Tetratiocianocobaltato(II) de potasio	374-378
Piridazinona	393-398	Tieno[2,3- <i>b</i>]piridina	322-326
Piridopirazolotriazina	163-169	Tieno[2,3- <i>d</i>]pirimidina	322-326
Pirimidina	243-248	Tienopiridinas	61-72
Pirimidina	319-321	Tienopirimidina	243-248
PIXE	120-128	Tiofeno	322-326
PM _{2.5}	120-128	Tiourea	319-321
Poliamida 6	26-31	Tolerancia a arsénico	115-119
Poliéster	342-349	Topología Molecular	430-436
<i>Phragmites</i>	360-365	<i>Trametes versicolor</i>	142-147
Previsión	20-25	Transesterificación	299-306
Proceso papeleró	262-268	Triazina	319-321
<i>Prosopis</i>	360-365	Validación de procedimientos	11-19
Purificación de Oleorresina	307-313	Variables transformadas	236-242
Química Computacional	32-38	Viscosidad	457-462
Química nuclear	7-10		
Radical	32-38		
Rastrojo de maíz	224-229		
Reactores enzimáticos	276-285		
Reciclaje	262-268		
Reciclaje de residuos	423-429		
Reducción de arseniato	115-119		

ARTÍCULOS PUBLICADOS

	pág.		pág.
Aislamiento de capsaicinoides directamente del fruto de <i>capsicum</i>	307-313	Ecología industrial en el sector papelero de Cataluña	262-268
Aplicación de la topología molecular para la predicción de la inhibición de la feniloxidasas de un grupo de benzaldehído tiosemicarbazonas y derivados	430-436	Efectos del carácter radical, sustituciones y encapsulamiento atómico en el volumen de (Car)boranos icosaédricos	32-38
Blanqueo de pastas celulósicas con peróxido de hidrógeno. Revisión bibliográfica	366-373	Eliminación del Rojo Congo de sus disoluciones usando electrocoagulación vía aluminio generado anódicamente	475-481
Cálculo de la incertidumbre asociada a los resultados basado en la validación de un procedimiento de análisis. Aplicación en la determinación de cloruros por HPLC en lixiviados	11-19	Empleo de isótopos ambientales para discernir la contaminación salina de la cuenca del río Llobregat	350-359
Caracterización de la estructura fina de las fibras de poliamida 6 mediante la técnica de solubilidad diferencial	26-31	Estudio comparativo del fraccionamiento de los carbohidratos de la miel mediante tratamiento con carbón activo y levaduras para la detección de adulteraciones	205-211
Caracterización estructural de dos oligosacáridos y del núcleo del polisacárido de la goma de <i>Cedrela odorata</i>	445-450	Estudio de la difusividad del agua en el secado de alginato de sodio en charolas	293-298
Cinética de la biosorción de Cr(VI) con hueso de aceituna	437-444	Estudio de parámetros estructurales en la carbonización y activación de un carbón colombiano mediante difracción de rayos X	230-235
Cinética de la degradación del ácido ascórbico en jugo de parchita	51-55	Estudios con arilhidrazono-3-oxopropanales: Una nueva ruta de síntesis de pirazoles sustituidos, oxoalcanonitrilo y glioxalonitrilo que contienen fragmentos farmacológicos sulfa	386-392
Componente natural y antropogénica de la composición química elemental de las partículas suspendidas (PM _{2.5}) y sus posibles fuentes de emisión, en un sitio de la zona metropolitana de la Ciudad de México	120-128	Estudios preliminares de la descolorización del licor negro procedente del pulpeo <i>Organosolv</i> del bagazo de la caña de azúcar por <i>Trametes versicolor</i>	142-147
Comportamiento del tienpirimidinoil isotiocianato frente a nucleófilos nitrogenados y carbonados	318-320	Evaluación de catalizadores de óxido de zinc y su actividad catalítica en la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel	299-306
Determinación de agua en alcoholes usando como reactivo un tiocianocomplejo del cobalto	374-378	Extracción de aceite de <i>Jatropha egipcia</i> para la producción de biodiesel	470-474
Determinación de parámetros atmosféricos procedentes de medidas de irradiancia espectral para su aplicación en modelos de calidad del aire	212-217	Hidrólisis ácida del residuo de poda de olivo en un reactor continuo de extrusión	39-44
Digestión anaerobia termófila de fangos a escala industrial: Efecto de la codigestión con residuos agroalimentarios	197-204	Impacto de la contaminación atmosférica sobre el contenido de metales pesados de <i>Talinum triangulare</i> cosechada en huertos urbanos y peri-urbanos	110-114
Disolución de hierro de un concentrado complejo de esfalerita por <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	45-50	Influencia de algunas variables en la biosorción de plomo con residuos agrícolas	286-292
Distribución por tamaños de la materia particulada en Las Palmas de Gran Canaria	218-223	La conductividad como herramienta para evaluar el funcionamiento del proceso de lavado en cama móvil	457-462
Ecología industrial aplicada al sector de curtidos de Catalunya	423-429	Las predicciones científicas de D.I. Mendeleiev	7-10

	pág.		pág.
Legislación española y comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Abril a Junio 2008	260-261	Síntesis asistida por microondas de 2,4-diaril-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -1,5-benzodiazepinas sobre un soporte inorgánico sólido sin disolvente, y sus actividades antibacterianas	404-409
Legislación española y comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Agosto a Octubre de 2008	420-422	Síntesis asistida por microondas y ensayos biológicos de [(morfolin-4-il/4-metilpiperazin-1-il)metil]-1 <i>H</i> -benzimidazoles 2-substituidos usando alúmina ácida como soporte sólido	399-403
Legislación española y comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Diciembre de 2007 a Febrero de 2008	100-102	Síntesis de 3,6-diisobutil-3,6-dimetil-1,2,4,5-tetraoxaciclohexano y estudio cinético de su descomposición térmica en solución	136-141
Legislación española y comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Febrero a Abril de 2008	180-182	Síntesis de algunos nuevos derivados de tieno[2,3- <i>d</i>]pirimidina	321-326
Legislación española y comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Junio a de Agosto de 2008	340-341	Síntesis de nuevas quinoxalinas con actividades farmacológicas esperadas	156-162
Legislación española y comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Octubre a Diciembre de 2007	4-6	Síntesis de nuevas tienopirimidinas con fragmentos benzoxazina, quinazolina y azol	243-248
Los costes de la calidad: una herramienta para la gestión de la calidad en la industria química	269-275	Síntesis heterocíclica con <i>w</i> -bromoacetofenona: Síntesis de nuevos derivados de pirazol, piridazina y furano	393-398
Materiales e Hidrógeno. Fisuración bajo tensión asistida por hidrógeno de aleaciones de titanio	183-187	Síntesis selectiva y tautometría de derivados arilazo de pirazolo[3,4- <i>d</i>]pirimido[1,6- <i>b</i>][1,2,4]triazina	314-317
Modelos no lineales de previsión para series temporales de interés farmacéutico. Aplicación al caso de la escarlatina	20-25	Síntesis y actividad antimolusco de algunos derivados con nuevos substituyentes de cromeno y de pirano[2,3- <i>c</i>]pirazol	482-487
Nueva investigación de la reacción de fenacilmalononitrilo con hidrazinas en disolución	56-60	Síntesis y caracterización fisicoquímica de circonia promovida con ácido tungstofosfórico y ácido bórico utilizada como catalizador en la isomerización de <i>n</i> -pentano	129-135
Nueva síntesis de heterociclos a partir de piridintonas: una ruta eficiente para la síntesis de algunos nuevos derivados azo de tieno[2,3- <i>b</i>]piridina con actividad antibacteriana y anticancerosa potencial	61-72	Síntesis y reacciones de algunos derivados de pirazolopirimidina y de 3 <i>H</i> -2,3,4,5a,6,10-hexaazaciclohepta[e]indeno	379-385
Obtención de gas de síntesis por tratamiento térmico en microondas de biomasa y biogás	103-109	Síntesis y reactividad del isoíndigo: Nuevo estudio	148-155
Parámetros cinéticos de la fitasa extracelular de <i>Penicillium expansum</i>	451-456	Síntesis, reacciones y caracterización de derivados de 2-metiltionicotinonitrilo, pirazolopiridina y piridopirazolotriazina	163-169
Parámetros de la curva de sorción de yodo del poliéster termofijado a diferentes temperaturas	342-349	Sorción de cadmio de soluciones acuosas con rastrojo de maíz modificado químicamente	224-229
Pasteado con disolventes orgánicos distintos a los alcoholes	188-196	Tecnologías enzimáticas para la eliminación de compuestos de baja solubilidad en agua	276-285
Predicción de las propiedades mecánicas en fundiciones grises de baja aleación	463-469	Transformación de arsénico por bacterias aisladas de sedimentos enriquecidos con el metaloide	115-119
<i>Prosopis</i> , <i>Retama monosperma</i> . <i>Phragmites</i> y <i>Arundo donax</i> en cosechas sucesivas a uno y dos años de crecimiento, para la elaboración de pasta celulósica y papel	360-365	Un método para cálculos flash en sistemas reactivos	236-242

ÍNDICE DE ANUNCIANTES

MONGAY, S.A.	110
BANCO SANTANDER	I.C.P.
BIET'2009	C.P.

AFINIDAD

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

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



MONGAY, S.A.

desde 1917 fabricando calidad

ETOZINC	LUXORAL
PLASTIC METAL 100	ETOPATE
WASH PRIMER	NUVOVERN

Son marcas de prestigio internacional fabricadas en España, bajo licencias y procedimientos de Dr. WALTER MADER, A.G., de Suiza, por:

MONGAY, S.A.
Fábrica de Barnices y Pinturas
Miguel Romeu, 110-112
L'HOSPITALET - BARCELONA Tels. 93 337 06 43 y 93 337 29 23

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

Redacción y Administración:

Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona - Tel. 93 267 20 12 - Fax 93 280 42 76

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

Precio Suscripción Anual (6 números año)

España _____	39,00 Euros + 4% de IVA
Portugal, Países de Latino-América y Filipinas _____	39,00 Euros
Otros Países _____	86,57 dólares USA
Número suelto (ordinario) _____	15,60 Euros + 4% de IVA
Número extraordinario _____	Precio especial

AFINIDAD

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA

Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona

BOLETÍN DE SUSCRIPCIÓN

D. _____

Empresa / Organismo _____

Calle _____

Cód. 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 - 93 280 42 76**

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

AFINIDAD

JOURNAL OF THEORETICAL AND APPLIED CHEMISTRY

Published by the
ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÀ

Editorial and Administration Dept.:
Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona (Spain) - Tel. +34 93 267 20 12 - Fax +34 93 280 42 76
e-mail: lidia.sirera@aiqs.eu - <http://www.aiqs.eu>

Yearly Subscription Rates (6 issues yearly)

Spain _____	39,00 Euros + 4% IVA
Portugal, Latin American and Philippines _____	39,00 Euros
Other countries _____	86,57 \$ USA
Single issue (ordinary) _____	15,60 Euros + 4% IVA
Extraordinary issue _____	Special rates

AFINIDAD

**JOURNAL OF THEORETICAL
AND APPLIED CHEMISTRY**
Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona (SPAIN)

SUBSCRIPTION FORM

Mr. _____
Position _____
Organization / Company _____
Address _____
City _____ Post Code _____ Country _____
Telephone _____ Fax _____ VAT. _____
E-mail: _____

Wishes to subscribe to the Journal AFINIDAD.

Date _____

Signature _____

NOTE: Subscription to be paid by the civil year.

Print and send by
Fax +34 - 93 280 42 76

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

Con la colaboración de:



Santander