

Afinidad

REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA

SECCIONES

Legislación	86
Artículos Generales	89
Información General	160
Novedades Técnicas	162

Nº 570



ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ

ÍNDICE DE ANUNCIANTES

MONGAY, S.A. I.P.



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

Fundada el 9 de mayo de 1917

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

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

Son un ejemplo de marcas registradas de prestigio internacional



ISO 9001-ISO 14001
BUREAU VERITAS
Certification

AFINIDAD

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

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

INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIA

SERVICIO DE DOCUMENTACIÓN

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

- *BUSQUEDAS BIBLIOGRÁFICAS RETROSPECTIVAS*
- *DIFUSIÓN SELECTIVA DE LA INFORMACIÓN*
- *SÍNTESIS BIBLIOGRÁFICAS*
- *SUMINISTROS DE DOCUMENTOS ORIGINALES*

AFINIDAD

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

EDITA

Asociación de Químicos e Ingenieros
del Instituto Químico de Sarrià
N.I.F. G-08392128
© Asociación de Químicos e Ingenieros
del Instituto Químico de Sarrià, 2014

DIRECTOR

Jaume Àrboles Muntadas

COMITÉ EDITORIAL

Antoni Ginebreda Martí
Joan Grimalt Obrador
Laia Ros Blanco
Jordi Teixidó Closa

REDACCIÓN, ADMINISTRACIÓN Y PUBLICIDAD

Vía Augusta, 380
08017 Barcelona
Tel. 93 267 20 12
Fax 93 280 42 76
afin@iqs.es
http://www.aiqs.eu

DISEÑO E IMPRESIÓN

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

SP - ISSN 0001 - 9704
D.L.B. 460 - 1958

ISSN versión electrónica 2339-9686
Título clave: Afinidad
Título abreviado: Afinidad

PERIODICIDAD

4 números año

SUMARIO

Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Diciembre 2014 a Marzo de 2015 , D.B. Sánchez de Rojas	86-88	Estudio de la cinética de la hidrólisis enzimática del bagazo pretratado , Yaillet Albernas-Carvajal, Gabriela Corsano, Layanis Mesa Garriga	127-132
Generador de funciones periódicas con controlador lógico-programable (PLC) , Vidal, F., Barberà, E.	89-94	Evaluación de elastómero vulcanizado (Parte II) , Blanca Rosa Cruz Cala, Belkis F. Guerra Valdés, Emilio	133 - 137
Diferentes mecanismos que promueven la monoubicuitinació de proteínas , Pilar Puig-Sàries y Bernat Crosas	95-100	Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación , Luis Ernesto Arteaga-Pérez, Yannay Casas-Ledónb, Jagni Cabrera-Hernándezb, Lizet Rodríguez Machín	138 - 145
Diseño de una intervención docente para la enseñanza-aprendizaje de operaciones básicas de ingeniería química mediante el uso de la simulación por ordenador , Luis A. Trujillo-Cayadoa, Francisco Carrillo	101-107	Cinética y mecanismo de oxidación del furfural por el dicromato isonicotínico , M. Vellaisam, G. Sankar	146-149
Modelización cinética de la degradación fotoquímica de benomilo , Raquel Ibarz, Alfonso Garvín, Jordi Pagán, Albert Ibarz	108-113	Producción de biodiesel a partir de semillas de jatropha usando un proceso heterogéneo a base de una reacción de extracción integrada , S. I. Hawash, E. Abdel Kader, G. El Diwani	150-154
Relación entre entalpías de inmersión de carbones activados modificados en su química superficial en diferentes líquidos y sus características fisicoquímicas , Paola Rodríguez Estupiñán, Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno-Piraján	114-120	Miristato de miristilo "100% natural". Estudio del proceso de síntesis biocatalítica , S. Ortega, M.C. Montiel, M. Serrano, M.F. Máximo y J. Bastida	155-159
Innovación en la gestión de termoeléctricas en el Amazonas: Reducción del consumo y aumento de la eficiencia por medio del reaprovechamiento de residuos , Wagner Ferreira Silva, Lucila Maria de Souza Campos, Paulo A. Cauchick Miguel	121-126	Información General	160-162
		Novedades Técnicas	162

SUMMARY

Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from December 2014 to March 2015 , D.B. Sánchez de Rojas	86-88	Study of enzymatic hydrolysis kinetic of pretreated bagasse , Yaillet Albernas-Carvajal, Gabriela Corsano, Layanis Mesa Garriga	127-132
Generator-periodic functions with programmable logic controller (PLC) , Vidal, F., Barberà, E.	89-94	Vulcanized elastomers assessment (Part II) , Blanca Rosa Cruz Cala, Belkis F. Guerra Valdésa, Emilio	133-137
Different mechanisms that promote protein mon-oubiquitination , Pilar Puig-Sàrries and Bernat Crosas	95-100	Biomass gasification for the production of sustainable energy. A review on technologies and its implementation barriers , Luis Ernesto Arteaga-Pérez, Yan-nay Casas-Ledónb, Jagni Cabrera-Hernándezb, Lizet Rodríguez Machín	138-145
Design of a teaching intervention for teaching-learning basic operations of chemical engineering using computers simulation , Luis A. Trujillo-Cayado, Francisco Carrillo	101-107	Kinetics and mechanism of oxidation of furfural by isonicotinium dichromate , M. Vellaisam, G. Sankar	146-149
Kinetic modeling of photochemical degradation of benomyl , Raquel Ibarz, Alfonso Garvín, Jordi Pagán, Albert Ibarz	108-113	Biodiesel production from Jatropha seeds using heterogeneous integrated extraction reaction process , S. I. Hawash, E. Abdel Kader, G. El Diwani	150-154
Relationship between enthalpy of immersion of activated carbons modified at their surface chemistry in different liquids and their physicochemical characteristics , Paola Rodríguez Estupiñán, Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno-Piraján	114-120	"100% natural" myristyl myristate. Study of the biocatalytic synthesis process , S. Ortega, M.C. Montiel, M. Serrano, M.F. Máximo y J. Bastida	155-159
Innovation in the management of thermal power plants in the Amazonia: Reduction of the consumption and increase of the efficiency by means of the re use of residues , Wagner Ferreira Silva, Lucila Maria de Souza Campos, Paulo A. Cauchick Miguel	121-126	General Information	160-162
		New Techniques	162

SUMARI

Legislació Espanyola i Comunitària, publicada al B.O.E. i D.O.U.E. de desembre 2014 a març 2015 , D.B. Sánchez de Rojas	86-88	Estudi de la cinètica de la hidròlisi enzimàtica del bagàs pretractat , Yaillet Albornas-Carvajal, Gabriela Corso-no, Layanis Mesa Garriga	127-132
Generador de funcions periòdiques amb controlador lògic-programable (PLC) , Vidal, F., Barberà, E	89-94	Avaluació de l'elastòmer vulcanitzat (Part II) , Blanca Rosa Cruz Cala, Belkis F. Guerra Valdésa, Emilio	133-137
Diferents mecanismes que promouen la monoubicuitinació de proteïnes , Pilar Puig-Sàrries and Bernat Crosas	95-100	Gasificació de biomassa per la producció sostenible d'energia. Revisió de les tecnologies i barreres per la seva aplicació , Luis Ernesto Arteaga-Pérez, Yannay Casas-Ledónb, Jagni Cabrera-Hernándezb, Lizet Rodríguez Machín	138-145
Disseny d'una intervenció docent per l'ensenyament-aprenentatge d'operacions bàsiques d'enginyeria química mitjançant l'ús de la simulació per ordinador , Luis A. Trujillo-Cayado, Francisco Carrillo	101-107	Cinètica i mecanisme d'oxidació del furfural per el dicromat isonicotínic , M. Vellaisam, G. Sankar	146-149
Modelització cinètica de la degradació fotoquímica de benomil , Raquel Ibarz, Alfonso Garvín, Jordi Pagán, Albert Ibarz	108-113	Producció de biodièsel a partir de llavors de Jatropha fent servir un procés heterogeni a base d'una reacció de extracció integrada , S. I. Hawash, E. Abdel Kader, G, El Diwani	150-154
Relació entre entalpies d'immersió de carbons activats modificats en la seva química superficial en diferents líquids i les seves característiques fisicoquímiques , Paola Rodríguez Estupiñan, Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno-Piraján	114-120	Miristat de miristilo "100% natural". Estudi del procés de síntesi biocatalítica , S. Ortega, M.C. Montiel, M. Serrano, M.F. Máximo y J. Bastida	155-159
Innovació en la gestió de centrals termoelèctriques a l'Amazones: Reducció del consum i augment de l'eficiència per mitjà del reaprofitament de residus , Wagner Ferreira Silva, Lucila Maria de Souza Campos, Paulo A. Cauchick Miguel	121-126	Informació general	160-162
		Novetats tècniques	162

Legislación Española y Comunitaria, publicada en el B.O.E. y en el D.O.U.E. de Diciembre 2014 a Marzo de 2015

D.B. Sánchez de Rojas
Ingeniero Forestal

Spanish and EU Law published at B.O.E. and D.O.U.E. from December 2014 to March 2015

Legislació Espanyola i Comunitària, publicada al B.O.E. i D.O.U.E. de desembre 2014 a març 2015

ADITIVOS

DOUE L-76 de 20/03/15 p. 42-43

Reglamento (UE) 2015/463 de la Comisión, de 19 de marzo de 2015, que modifica el anexo del Reglamento (UE) n° 231/2012, por el que se establecen especificaciones para los aditivos alimentarios que figuran en los anexos II y III del Reglamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, en lo que concierne a las especificaciones para el alcohol polivinílico (E 1203).

DOUE L-77 de 21/03/15 p. 18

Corrección de errores del Reglamento (UE) n° 601/2014 de la Comisión, de 4 de junio de 2014, por el que se modifica el anexo II del Reglamento (CE) n° 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que respecta a las categorías de carnes y a la utilización de aditivos alimentarios en preparados de carne (DO L 166 de 5.6.2014).

ALIMENTACIÓN ANIMAL

DOUE L-31 de 07/02/15 p. 11-17

Reglamento (UE) 2015/186 de la Comisión, de 6 de febrero de 2015, por el que se modifica el anexo I de la Directiva 2002/32/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que respecta a los niveles máximos de arsénico, flúor, plomo, mercurio, endosulfán y semillas de Ambrosia.

DOUE L-41 de 17/02/15 p. 8-10

Reglamento de Ejecución (UE) 2015/244 de la Comisión, de 16 de febrero de 2015, relativo a la autorización del amarillo de quinoleína como aditivo en los piensos para animales no destinados a la producción de alimentos.

DOUE L- 58 de 03/03/15 p. 46-49

Reglamento (UE) 2015/327 de la Comisión, de 2 de marzo de 2015, por el que se modifica el Reglamento (CE) n° 1831/2003 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que respecta a los requisitos aplicables a la comercialización y las condiciones de uso de los aditivos que consisten en preparados.

DOUE L-64 de 07/03/15 p. 46

Corrección de errores del Reglamento (UE) n° 668/2013 de la Comisión, de 12 de julio de 2013, por el que se modifican los anexos II y III del Reglamento (CE) n° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de 2,4-DB, dimetomorf, indoxacarb y piraclostrobina en determinados productos (DO L 192 de 13.7.2013).

DOUE L-78 de 24/03/15 p. 5-9

Reglamento de Ejecución (UE) 2015/489 de la Comisión, de 23 de marzo de 2015, relativo a la autorización de la selenometionina producida por *Saccharomyces cerevisiae* NCYC R645 como aditivo en piensos para todas las especies animales.

ALIMENTACIÓN HUMANA

DOUE L- 3 de 07/01/15 p. 3-5

Reglamento (UE) 2015/7 de la Comisión, de 6 de enero de 2015, que autoriza una declaración de propiedades saludables de los alimentos distinta de las relativas a la reducción del riesgo de enfermedad y al desarrollo y la salud de los niños, y modifica el Reglamento (UE) n° 432/2012.

DOUE L- 3 de 07/01/15 p. 6-9

Reglamento (UE) 2015/8 de la Comisión, de 6 de enero de 2015, que deniega la autorización de determinadas declaraciones de propiedades saludables de los alimentos distintas de las relativas a la reducción del riesgo de enfermedad y al desarrollo y la salud de los niños

DOUE L- 65 de 10/03/15 p. 15-17

Reglamento (UE) 2015/391 de la Comisión, de 9 de marzo de 2015, que deniega la autorización de determinadas declaraciones de propiedades saludables de los alimentos relativas al desarrollo y la salud de los niños.

DOUE L- 67 de 12/03/15 p. 1-3

Reglamento (UE) 2015/402 de la Comisión, de 11 de marzo de 2015, que deniega la autorización de determinadas declaraciones de propiedades saludables de los alimentos distintas de las relativas a la reducción del riesgo de enfermedad y al desarrollo y la salud de los niños.

DOUE L- 68 de 13/03/15 p. 26-27

Reglamento (UE) 2015/414 de la Comisión, de 12 de marzo de 2015, por el que se modifica la Directiva 2002/46/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en lo referente al ácido (6S)-5-metiltetrahidrofólico, sal de glucosamina, utilizado en la fabricación de complementos alimenticios.

BIOCIDAS

DOUE L- 53 de 25/02/15 p. 3-4

Reglamento de Ejecución (UE) 2015/292 de la Comisión, de 24 de febrero de 2015, por el que se aprueba el uso de dióxido de carbono como sustancia activa en biocidas del tipo de producto 15.

DOUE L- 67 de 12/03/15 p. 9-11

Reglamento de Ejecución (UE) 2015/405 de la Comisión, de 11 de marzo de 2015, por el que se aprueba el uso de la alfa-cipermetrina como sustancia activa en biocidas del tipo de producto 18

DOUE L- 67 de 12/03/15 p. 12-14

Reglamento de Ejecución (UE) 2015/406 de la Comisión, de 11 de marzo de 2015, por el que se aprueba el uso de *Bacillus thuringiensis*, subsp. *israelensis*, serotipo H14, cepa SA3A, como sustancia activa para su uso en los biocidas del tipo de producto 18.

DOUE L- 67 de 12/03/15 p. 15-17

Reglamento de Ejecución (UE) 2015/407 de la Comisión, de 11 de marzo de 2015, por el que se aprueba el uso del propan-2-ol como sustancia activa en biocidas de los tipos de producto 1, 2 y 4.

DOUE L- 67 de 12/03/15 p. 33

Corrección de errores de la Directiva 2007/47/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 5 de septiembre de 2007, por la que se modifica la Directiva 90/385/CEE del Consejo relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre los productos sanitarios implantables activos, la Directiva 93/42/CEE del Consejo relativa a los productos sanitarios y la Directiva 98/8/CE relativa a la comercialización de biocidas (DO L 247 de 21.9.2007).

DOUE L- 68 de 13/03/15 p. 30-32

Reglamento de Ejecución (UE) 2015/416 de la Comisión, de 12 de marzo de 2015, por el que se aprueba el uso del dinotefurán como sustancia activa en biocidas del tipo de producto 18.

DOUE L- 68 de 13/03/15 p. 33-35

Reglamento de Ejecución (UE) 2015/417 de la Comisión, de 12 de marzo de 2015, por el que se aprueba el uso de *Bacillus sphaericus* 2362, serotipo H5a5b, cepa ABTS1743, como sustancia activa en biocidas del tipo de producto 18.

DOUE L- 68 de 13/03/15 p. 39-42

Reglamento de Ejecución (UE) 2015/419 de la Comisión, de 12 de marzo de 2015, por el que se aprueba el uso de la toliifluanida como sustancia activa en biocidas del tipo de producto 21

CALENDARIO DE FIESTAS LOCALES EN LA COMUNIDAD AUTÓNOMA DE CATALUÑA PARA EL AÑO 2015

DOGC N° 6796 de 26/01/15 p. 1

ORDEN EMO/13/2015, de 15 de enero, de modificación de la Orden EMO/347/2014, de 26 de noviembre, por la que se establece el calendario de fiestas locales en la Comunidad Autónoma de Cataluña para el año 2015.

DOGC N° 6799 de 29/01/15 p. 1-2

CORRECCIÓN DE ERRATAS en la Orden EMO/347/2014, de 26 de noviembre, por la que se establece el calendario de fiestas locales en la Comunidad Autónoma de Cataluña para el año 2015 (DOGC núm. 6762, de 2.12.2014).

DOGC N° 6805 de 06/02/15 p. 1

CORRECCIÓN DE ERRATAS en la Orden EMO/347/2014, de 26 de noviembre, por la que se establece el calendario de fiestas locales en la Comunidad Autónoma de Cataluña para el año 2015 (DOGC núm. 6762, de 2.12.2014).

DOGC N° 6815 de 20/02/15 p. 1-52

RESOLUCIÓN EMO/253/2015, de 13 de febrero, por la que se establece el calendario de actividades feriales de Cataluña de 2015.

DOGC N° 6815 de 16/03/15 p. 1-2

ORDEN EMO/43/2015, de 9 de marzo, de modificación de la Orden EMO/347/2014, de 26 de noviembre, por la que se establece el calendario de fiestas locales en la Comunidad Autónoma de Cataluña para el año 2015 (DOGC núm. 6762, de 12.2.2014).

CONVENIO COLECTIVO

BOE N° 49 de 26/02/15 p. 17726-8

Resolución de 13 de febrero de 2015, de la Dirección General de Empleo, por la que se registran y publican las tablas salariales para el año 2014 del Convenio colectivo del sector de la industria química.

ETIQUETADO, PRESENTACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE DETERMINADOS PRODUCTOS VITIVINÍCOLAS

BOE N° 25 de 29/01/15 p. 7017

Real Decreto 8/2015, de 16 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 1363/2011, de 7 de octubre, por el que se desarrolla la reglamentación comunitaria en materia de etiquetado, presentación e identificación de determinados productos vitivinícolas.

ETIQUETADO Y PROTECCIÓN DE LA INDICACIÓN GEOGRÁFICA DE BEBIDAS ESPIRITUOSAS

DOUE L-35 de 11/02/15 p. 16-17

Reglamento (UE) 2015/210 de la Comisión, de 10 de febrero de 2015, por el que se modifican los anexos II y III del Reglamento (CE) n° 110/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo a la definición, designación, presen-

tación, etiquetado y protección de las indicaciones geográficas de bebidas espirituosas.

MATERIALES Y OBJETOS PLÁSTICOS DESTINADOS A ENTRAR EN CONTACTO CON ALIMENTOS

DOUE L-30 de 06/02/15 p. 2-9

Reglamento (UE) 2015/174 de la Comisión, de 5 de febrero de 2015, por el que se modifica y corrige el Reglamento (UE) n° 10/2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos.

NORMAS UNE

BOE N° 71 de 24/03/15 p. 25568-81

Resolución de 26 de enero de 2015, de la Dirección General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa, por la que se publica la relación de normas UNE aprobadas por la Asociación Española de Normalización y Certificación durante el mes de diciembre de 2014.

BOE N° 71 de 24/03/15 p. 25588-92

Resolución de 11 de febrero de 2015, de la Dirección General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa, por la que se publica la relación de normas UNE aprobadas por la Asociación Española de Normalización y Certificación durante el mes de enero de 2015.

REAL FARMACOEPA ESPAÑOLA

BOE N° 18 de 21/01/15 p. 4272-8

Orden SSI/23/2015, de 15 de enero, por la que se aprueba la quinta edición de la Real Farmacopea Española y la segunda edición del Formulario Nacional.

TRANSPORTE DE MERCANCÍAS PELIGROSAS

BOE n° 2 de 02/01/15 p. 97-100

Resolución de 22 de diciembre de 2014, de la Dirección General de Ferrocarriles, por la que se convocan exámenes, se publica el tribunal y se señala lugar, fecha y hora para la realización de los exámenes para la obtención y renovación de certificados de consejeros de seguridad para el transporte de mercancías peligrosas por ferrocarril.

DOUE L- 44 de 18/02/15 p. 1-39

Decisión de Ejecución (UE) 2015/217 de la Comisión, de 10 de abril de 2014, por la que se autoriza a los Estados miembros a aprobar determinadas excepciones conforme a lo dispuesto en la Directiva 2008/68/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre el transporte terrestre de mercancías peligrosas [notificada con el número C(2014) 2292].

REACH

DOUE L- 50 de 21/02/15 p. 1-6

Reglamento (UE) 2015/282 de la Comisión, de 20 de febrero de 2015, por el que se modifican, con relación al es-

tudio ampliado de toxicidad para la reproducción en una generación, los anexos VIII, IX y X del Reglamento (CE) n° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH).

DOUE L- 58 de 03/03/15 p. 43-45

Reglamento (UE) 2015/326 de la Comisión, de 2 de marzo de 2015, por el que se modifica, con relación a los hidrocarburos aromáticos policíclicos y los ftalatos, el anexo XVII del Reglamento (CE) n° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y mezclas químicas (REACH).

Generador de funciones periódicas con controlador lógico-programable (PLC)

Vidal, F., Barberà, E.*

IQS School of Engineering, Universitat Ramon Llull

Via Augusta 390, 08017 - Barcelona, Spain

Generador de funcions periòdiques amb controlador lògic-programable (PLC)

Generator-periodic functions with programmable logic controller (PLC)

Recibido: 6 de noviembre de 2014; aceptado: 13 de marzo de 2015

RESUMEN

El análisis frecuencial de sistemas de control se basa en el conjunto de respuestas del proceso a señales senoidales que, en la mayoría de casos de los procesos habituales en la industria química, han de ser de muy baja frecuencia. Los generadores de señal comunes en los laboratorios de electrónica no llegan a las bajas frecuencias necesarias, por tanto se ha considerado oportuno programar un controlador lógico-programable (PLC) para su generación y se ha ampliado a señales rectangulares, triangulares y en diente de sierra.

La función programada se ha aplicado a la obtención de la respuesta frecuencial de un sistema de control de nivel.

Palabras clave: Controladores lógico-programables, generación de señales, respuesta frecuencial

SUMMARY

Frequency-response analysis of control systems is based on process response to sinusoidal inputs that, in chemical processes, should be of very low frequencies. Common signal generators do not provide very low frequencies, therefore, a programmable logic controller (PLC) has been

programmed in order to obtain the sinusoidal signal. In addition, rectangular, triangular and sawtooth waves have been considered.

This function has been applied to frequency-response analysis of a level control system.

Keywords: Programmable logic controllers, signal generation, frequencial response

RESUM

L'anàlisi freqüencial de sistemes es basa en el conjunt de respostes del procés a senyals sinusoidals que, normalment en els processos habituals a l'indústria química, han de ser de molt baixa freqüència. Els generadors de senyal habituals en els laboratoris d'electrònica no arriben a les baixes freqüències necessàries, per tant s'ha considerat adient programar un controlador lògic programable (PLC) per la seva generació i s'ha ampliat a senyals rectangulares, triangulars i en dent de serra.

La funció programada s'ha aplicat a la obtenció de la resposta freqüencial d'un sistema de control de nivell.

Paraules clau: Controladors lògic-programables, generació de senyals, resposta freqüencial

INTRODUCCIÓN

El análisis frecuencial de sistemas de control requiere la obtención de la respuesta del proceso a señales senoidales que, en la mayoría de casos de procesos químicos, han de ser de muy baja frecuencia. De esta manera se puede obtener la respuesta frecuencial que, además de proporcionar información sobre las características del comportamiento del proceso, permite diseñar el control del mismo.

Los generadores de señales habituales en los laboratorios de electrónica no alcanzan las bajas frecuencias necesarias, por tanto ha parecido oportuno utilizar un equipo de uso común tal como un controlador lógico-programable, que además tiene las características de una gran fiabilidad y robustez en su funcionamiento.

Se pretende programar una función que permita la obtención de diversas señales: senoidal, cuadrada, triangular y en diente de sierra con la amplitud y valor medio deseados.

GENERACIÓN DE LAS SEÑALES

Primero se evalúan todas las señales centradas en cero y comprendidas en el intervalo entre -1 y 1 y posteriormente se escalarán a los valores deseados.

Para la evaluación de las diversas funciones se calcula un tiempo que se reinicia en 0 cada vez que transcurre un periodo (TP).

$$TP = \frac{2\pi}{\omega}$$

donde ω es la frecuencia de la señal en radianes por segundo.

Señal senoidal (y_1)

Se ha escogido la función senoidal para generar la señal básica, utilizando la ecuación siguiente:

$$y_1 = \text{sen}(\omega t)$$

donde ω es la frecuencia en radianes por segundo.

Onda cuadrada (y_2)

La onda cuadrada (Figura 1) se obtiene a partir de la evaluación del signo de la función senoidal.

$$y_2 = \text{signo}(y_1)$$

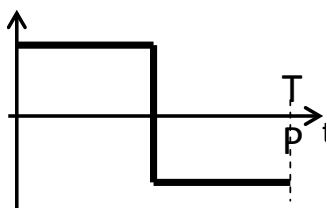


Figura 1.- Onda cuadrada

Onda triangular (y_3)

La onda triangular simétrica sigue la ecuación de una recta cuya pendiente es alternativamente positiva y negativa, aunque es la misma en valor absoluto (Figura 2).

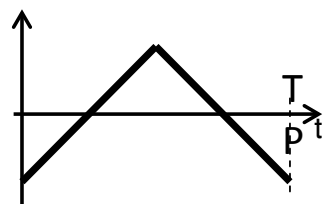


Figura 2.- Onda triangular

El valor absoluto de la pendiente calculada a partir de que la señal recorre un intervalo de valor 2 (entre -1 y 1) en medio periodo, es:

$$a_3 = \frac{4}{TP}$$

En la subida ($0 < t < TP/2$) la ecuación es:

$$y_3 = \frac{4}{TP}t - 1 \quad \text{si } y_2 > 0$$

En el descenso ($TP/2 < t < TP$):

$$y_3 = -\frac{4}{TP}t + 3 \quad \text{si } y_2 < 0$$

Señal en diente de sierra (y_4)

Se ha escogido únicamente una señal de pendiente positiva, por lo que la señal va desde -1 hasta 1 durante un periodo (Figura 3), por tanto el valor de la pendiente es:

$$a_4 = \frac{2}{TP}$$

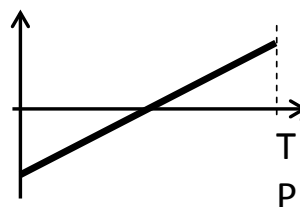


Figura 3.- Onda en diente de sierra

El cálculo de la señal se realiza con la siguiente expresión:

$$y_4 = \frac{2}{TP}t - 1$$

Escalado

Una vez evaluadas las señales entre -1 y 1, se procede a su escalado utilizando la siguiente expresión.

$$\text{salida} = By_i + A$$

donde B es la amplitud de la señal y A el valor medio.

Al escalar se debe tener en cuenta el margen de salida real del convertidor analógico-digital del PLC para evitar la saturación del mismo.

Programa

Se ha desarrollado un bloque de función (FB4) desarrollado para un PLC Siemens S-300, concretamente la CPU compacta 314C-2DP con entradas y salidas analógicas de 12 bits utilizando el programa Step 7® Professional 2006 (1).

La tabla de variables de la función (Tabla 1), coincidente con el bloque de datos DB asociado, es:

Tabla 1.- Variables del DB asociado a la función FB4

IN	W	real	frecuencia radianes/segundo
IN	Ts	real	periodo de cálculo
IN	A	real	valor medio
IN	B	real	amplitud
OUT	Y1	real	senoidal
OUT	Y2	real	cuadrada
OUT	Y3	real	triangular
OUT	Y4	real	sierra
STAT	per_time	real	tiempo dentro del periodo

La variable `per_time` indica el tiempo comprendido en un periodo de la señal, esta variable se incrementa cada vez que se ejecuta el bloque de organización de interrupción cíclica, OB35, con un valor igual al periodo de ejecución de dicho bloque. Cuando `per_time` supera el valor del periodo de la señal, se resta este valor para conseguir que el valor de `per_time` esté siempre situado entre 0 y el valor del periodo de la señal.

El programa se ha escrito de forma que sea muy simple su modificación, recortando las porciones innecesarias para cumplir con una finalidad particular.

```

FB4                "generador_funciones"
//cálculo del tiempo
L  #per_time          //tiempo dentro del periodo
L  #Ts                //periodo de cálculo
+R
T  #per_time
L  2.000000e+000
L  3.141590e+000
*R
L  #W                 //frecuencia (rad/s)
/R                    //periodo de la señal, TP
L  #per_time
>R
SPB  eti1
TAK                    //intercambio de acumuladores
-R                    //si tiempo > periodo se resta
T  #per_time
eti1:  NOP  0
//senoidal
L  #per_time
L  #W
*R                    //wt
SIN
T  #Y1
//cuadrada
L  #Y1                //señal senoidal
L  0.000000e+000
>=R                  //evaluación del signo
SPB  eti2
L  -1.000000e+000     //signo negativo
SPA  eti3
eti2:  L  1.000000e+000 //signo positivo
eti3:  T  #Y2
//triangular
L  #Y1                //señal senoidal
L  0.000000e+000
>=R                  //evaluación del signo
SPB  eti4
L  2.000000e+000
L  3.141590e+000
*R
L  #W                 //periodo
/R                    //periodo
L  -4.000000e+000
TAK                    //intercambio de acumuladores
/R                    //pendiente bajada, -a3
L  #per_time
*R
L  3.000000e+000
+R                    //salida, y3, bajada
SPA  eti5
eti4:  L  2.000000e+000
L  3.141590e+000

```

```

*R
L  #W
/R                    //periodo
L  4.000000e+000
TAK                    //intercambio de acumuladores
/R                    //pendiente subida, a3
L  #per_time
*R
L  -1.000000e+000
+R                    //salida, y3, subida
eti5:  T  #Y3
//diente de sierra
L  2.000000e+000
L  3.141590e+000
*R
L  #W
/R                    //periodo
L  2.000000e+000
TAK                    //intercambio de acumuladores
/R                    //pendiente subida, a4
L  #per_time
*R
L  -1.000000e+000
+R
T  #Y4
//escalado senoidal
L  #B                 //amplitud, B
L  #Y1
*R
L  #A                 //desplazamiento, A
+R
T  #Y1
//escalado cuadrada
L  #B                 //amplitud, B
L  #Y2
*R
L  #A                 //desplazamiento, A
+R
T  #Y2
//escalado triangular
L  #B                 //amplitud, B
L  #Y3
*R
L  #A                 //desplazamiento, A
+R
T  #Y3
//escalado diente de sierra
L  #B                 //amplitud, B
L  #Y4
*R
L  #A                 //desplazamiento, A
+R
T  #Y4

```

Tal como se puede apreciar, el periodo de la señal se calcula en cada segmento porque se ha optado por minimizar las variables internas utilizadas, en detrimento de la longitud del programa y del tiempo de ejecución. En el caso en que se quisiera optimizar el tiempo y la longitud de programa bastaría evaluar el periodo una única vez y almacenarlo en una variable. También se acortaría el programa creando una función para el escalado final de las señales. Para comprobar el buen funcionamiento del bloque desarrollado se ha generado un programa principal, OB1, que se limita a llamar la función "UNSCALE", que transforma la

señal real en un entero preparado para enviarlo a una salida analógica, en este caso la salida de periferia PAW752 que, en el entrenador utilizado, está conectada a un voltímetro. En este caso se escala entre +10V y -10V, intervalo que coincide con el margen de salida configurado en el convertidor analógico-digital. El valor de la señal generada se almacena en la marca MD18.

OB1

```
CALL "UNSCALE"      //salida
IN  :=MD18          //valor de la señal generada
HI_LIM :=1.000000e+001//límite superior de la señal
LO_LIM :=-1.000000e+001//límite inferior de la señal
BIPOlar:=TRUE
RET_VAL:=MW22
OUT  :=PAW752       //salida analógica
```

Para conseguir una correcta temporización, la llamada al bloque desarrollado, FB4, se realiza dentro del bloque de organización de interrupción cíclica, OB35, que en este caso se ha configurado con un ciclo de 100ms. El valor del ciclo aparece en la variable #OB35_EXC_FREQ, este valor se pasa a segundos y se almacena en la marca MD10.

OB35 "Cyclic interrupt"

```
L  #OB35_EXC_FREQ //periodo de ejecución en ms
ITD
DTR
L  1.000000e+003
/R
T  MD 10
CALL FB 4, DB4
W :=1.000000e-001 //frecuencia
Ts:=MD10          //periodo de ejecución
A := 0.000000e+000 //desplazamiento
B := 1.000000e+000 //amplitud
Y1:=              //onda senoidal
Y2:=              //onda cuadrada
Y3:=              //onda triangular
Y4:=MD18          //onda diente de sierra
```

En el bloque anterior, se pretende generar una onda en diente de sierra (Y4) entre +1.0 y -1.0, con una frecuencia de 0.1 rad/s y un periodo de muestreo de 0.1 s (coincidente con el ciclo de ejecución del OB35). En el caso de querer la generación de diferentes tipos de onda de la misma frecuencia y con el mismo escalado, basta asociar las salidas oportunas a diferentes marcas.

Si se desea obtener al mismo tiempo y con el mismo equipo señales de diferente frecuencia o diferente escalado basta con llamar las veces necesarias al bloque de función con una DB diferente que contenga los valores deseados para cada caso.

APLICACIÓN A LA OBTENCIÓN DE LA RESPUESTA FRECUENCIAL DE UN PROCESO

La respuesta frecuencial consiste en el conjunto de respuestas en estado estacionario a entradas senoidales de frecuencia variable. El proceso consiste en un depósito

con un caudal de líquido de entrada regulado por una válvula y un sensor de nivel (Figura 4).

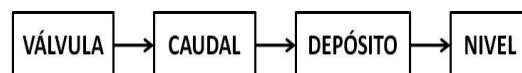


Figura 4.- Diagrama del proceso

MATERIALES

- convertidor I/P: SAUTER XEP10 F002: convierte la señal de salida del controlador (4 a 20 mA) en una señal de presión de 0.2 a 10 bar.
- actuador: SAUTER V6R (válvula) + SAUTER AV42P (motor neumático).
- medidor de nivel: MOBREY MSP422: la señal de salida es de intensidad 4 a 20 mA y se debe parametrizar introduciendo el valor de nivel o distancia que corresponde a 4 mA y a 20 mA, en este caso 0 a 43 cm.
- medidor de caudal: SIGNET 2536 (sensor) + SIGNET 8512 (convertidor frecuencia / intensidad): la señal que proporciona es una intensidad entre 4 y 20 mA, la presentación en la pantalla dependerá de los valores asignados.
- convertidor I/V: BRODERSEN PXU-20.230 (3 unidades): se utiliza para convertir de forma eficiente la señal de intensidad (4 a 20 mA) a una señal de voltaje (0 a 10 V) directamente conectable a registrador o a interfase de ordenador.
- interfase KUSB 3100 de Keithley, acompañada del software necesario (QuickDataAcq V 1.0.6 desarrollado por F. Consiglio para Data Translation Inc.). Este programa permite la captación de datos y su almacenamiento en el formato Excel® (Microsoft), lo que facilita el posterior tratamiento.

Procedimiento

La función desarrollada se ha aplicado a la obtención de la respuesta frecuencial de un proceso formado por una válvula y un depósito por el procedimiento de barrido (2), es decir: se introduce una señal senoidal de amplitud y frecuencia determinadas como variable de entrada y se captura la respuesta del proceso, repitiendo el procedimiento para todas las frecuencias deseadas. La ganancia del proceso para una frecuencia determinada se obtiene dividiendo la amplitud de la respuesta por la amplitud de la entrada y el desfase consiste en la diferencia de fase entre la respuesta y la entrada. Explorando el margen deseado de frecuencias podrá representarse la respuesta frecuencial del proceso. La existencia de no linealidades en el proceso podrá dificultar la interpretación de los resultados y la obtención de un modelo a partir de la respuesta frecuencial. Aunque las salidas analógicas del PLC Siemens 314C-2DP permiten su configuración como salidas de potencial o de intensidad, se ha preferido respetar la configuración habitual de potencial y transformar éste en intensidad mediante una resistencia en serie de 499 Ω . Al utilizar esta transformación tan simple se debe tener en cuenta que una salida de 10 V no podrá dar una intensidad de 20 mA, dado que se debe considerar también la resistencia de entrada del equipo receptor. La señal senoidal generada por el PLC y transformada en intensidad pasa a un convertidor intensidad / presión que hace mover la válvula modificando el caudal que llega al depósito modificando el nivel de líquido en el mismo, éste es medido por un sensor de nivel que proporciona una señal de intensidad que se convierte a diferencia de potencial. También se dispone de un sensor de caudal cuya señal,

convenientemente convertida a diferencia de potencial, se recoge junto con el nivel y la salida del PLC en la interfase de adquisición de datos, KUSB 3100 de Keithley. Para generar la onda senoidal, a utilizar en la obtención de la respuesta frecuencial del proceso, se deben modificar los valores de amplitud y desplazamiento (parámetros B y A del bloque de función) siguiendo los criterios mencionados anteriormente.

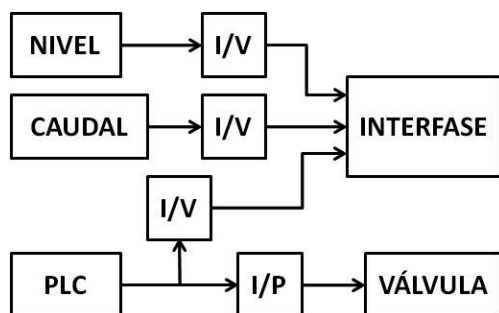


Figura 5.- Diagrama de conexiones para realizar la respuesta a las entradas senoidales.

Con el fin de disponer de un número suficiente de puntos para dibujar el diagrama de Bode y dada la naturaleza logarítmica del eje de abscisas se ha trabajado con la siguiente tabla de frecuencias:

Tabla 2.- Tabla de frecuencias

frecuencia, ω
1.0000000
1.2589254
2.5118864
3.9810717
5.0118723
6.3095734
7.9432823

Cada valor de frecuencia irá afectado por la potencia de 10 correspondiente a la década en que se esté trabajando, siendo la frecuencia mínima de 0.001000 y la máxima de 10.00 rad/s.

Resultados

Como ejemplo se presentan los datos adquiridos para tres frecuencias, a 0.001, 0.1 y 1 rad/s (Figuras 6 a 8).

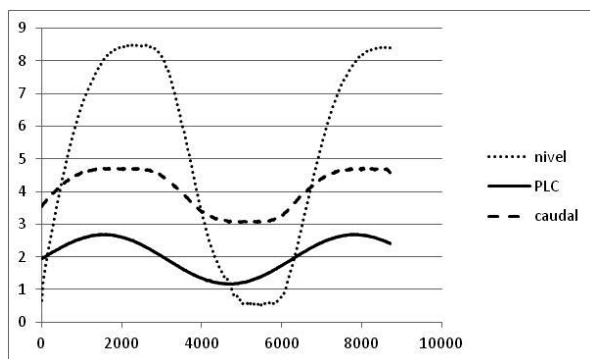


Figura 6.- Datos adquiridos (V) en función del tiempo (s) a $\omega = 0.001$ rad/s

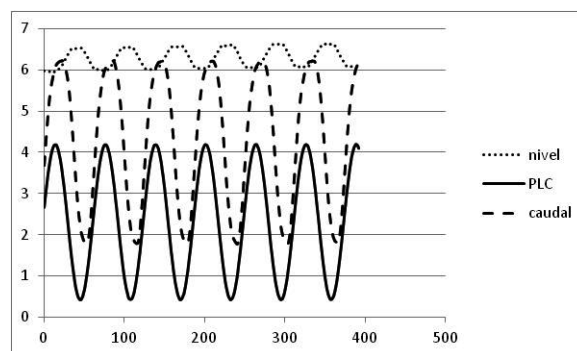


Figura 7.- Datos adquiridos (V) en función del tiempo (s) a $\omega = 0.1$ rad/s

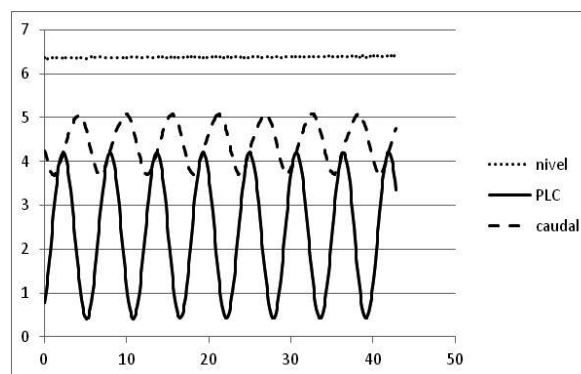


Figura 8.- Datos adquiridos (V) en función del tiempo (s) a $\omega = 1$ rad/s

Se puede apreciar que al aumentar la frecuencia, la amplitud de las señales de caudal y de nivel disminuyen, a frecuencia igual a 1 rad/s el nivel aparece constante (Figura 8), dado el comportamiento como filtro pasabajos del proceso. El gráfico del caudal que alimenta al depósito en función de la posición de la válvula presenta, a baja frecuencia un aspecto claramente deformado debido a la no linealidad de la válvula. Esta no linealidad se aprecia muy claramente al representar (Figura 9) el caudal en función de la señal de entrada a la válvula (salida del PLC), dado que no se obtiene una elipse perfecta, que sería el resultado si la válvula tuviera un comportamiento lineal.

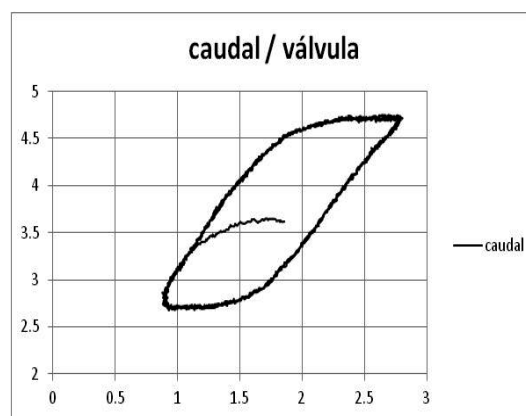


Figura 9.- Caudal (V) en función de la señal de entrada (V) a la válvula

Para las señales obtenidas para cada frecuencia se ha ajustado una onda senoidal con el fin facilitar la evaluación de la amplitud y del desfase. A partir de estos valores de

amplitud y desfase se han obtenido los correspondientes valores de ganancia y argumento de la respuesta frecuencial con el fin de dibujar su diagrama de Bode. Se presenta el diagrama de Bode del proceso constituido por la válvula y el medidor de caudal (Figura 10), cuya entrada es la señal de salida del PLC y la respuesta es el caudal.

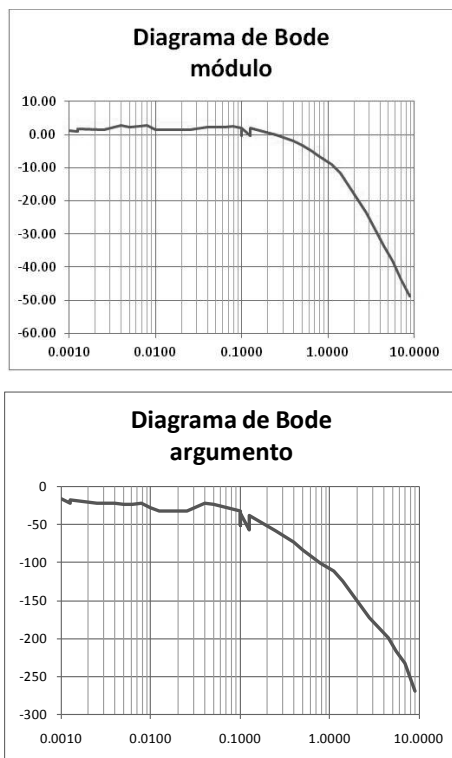


Figura 10.- Diagrama de Bode del proceso válvula-medidor de caudal. Módulo en dB y argumento en grados frente a la frecuencia en rad/s.

Igualmente se han obtenido los diagramas de Bode correspondientes a los procesos nivel/caudal y válvula/nivel, estos resultados no se presentan por no aportar una información significativa.

CONCLUSIONES

Se ha obtenido un bloque de función que permite que un PLC actúe como un generador de señales de muy baja frecuencia, lo que posibilita llevar a cabo el análisis de la respuesta de procesos reales frente a las señales generadas. En particular, se puede obtener la respuesta frecuencial utilizando señales senoidales, pudiendo llegar a dibujar el diagrama de Bode o de Nyquist del proceso. Se ha aplicado el bloque desarrollado a la obtención de la respuesta frecuencial de un proceso compuesto por una válvula y un depósito con medición de caudal y de nivel.

REFERENCIAS

1. Molins, J.J.; Barberà, E.: "Autómatas programables: Step7® y UnityPro®", IQS, 2012
2. Moles, S.; Barberà, E.: "Ampliación y mejora de una práctica de control de nivel", 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Barcelona, 15-18 noviembre 2011

Different mechanisms that promote protein monoubiquitination

Pilar Puig-Sàrries* and Bernat Crosas*

¹Institut de Biologia Molecular de Barcelona, CSIC, Barcelona Science Park, Baldori i Reixac 15- 21, 08028 Barcelona, Spain. ²Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull. Via Augusta 390, 08017, Barcelona, Spain

Diferentes mecanismos que promueven la monoubiquitinación de proteínas

Diferents mecanismes que promouen la monoubiquitinació de proteïnes

Recibido: 28 de enero de 2015; revisado: 4 de marzo de 2015; aceptado: 9 de marzo de 2015

RESUMEN

La monoubiquitinación es una modificación post-traduccional que consiste en la conjugación de una única molécula de ubiquitina a un sustrato. Se ha descrito que la monoubiquitinación controla la localización y la función de proteínas implicadas en procesos tales como la reparación del ADN, la regulación de histonas, la expresión génica y la endocitosis. A pesar de que todavía existen muchas incógnitas respecto a los mecanismos por los cuales la monoubiquitinación regula la función proteica, sí que se conocen algunos de los mecanismos que promueven la monoubiquitinación de sustratos. En este trabajo se discutirán algunos de los principios de los procesos que generan la monoubiquitinación *in vivo* a través de enzimas conjugadoras de ubiquitina (E2), de ubiquitina ligasas (E3), de las proteasas desubiquitininasas y de otros co-factores.

Palabras clave: monoubiquitinación, monoubiquitinación acoblada, modificación post-traduccional, ubiquitina

SUMMARY

Protein monoubiquitination is a post-translational modification that consists of the conjugation of a single ubiquitin molecule to a target protein residue. Monoubiquitination regulates protein activity and localization and is involved in DNA repair, histone regulation, and receptor endocytosis. Although the mechanisms by which monoubiquitination regulates protein function are still not well understood, there are some insights into the mechanisms that promote this modification. In this work, we discuss some of the principles of the processes that produce monoubiq-

uitination *in vivo*; i.e., how ubiquitin conjugating enzymes, ubiquitin ligases or other co-factors can produce direct substrates monoubiquitination, and how ubiquitin specific proteases can indirectly convert polyubiquitinated to monoubiquitinated proteins.

Keywords: coupled monoubiquitination, monoubiquitination, post-translational modification, ubiquitin

RESUM

La monoubiquitinació és una modificació post-traduccional que consisteix en la conjugació d'una sola molècula d'ubiquitina a un substrat. S'ha descrit que la monoubiquitinació controla la localització i la funció de proteïnes implicades en processos tals com la reparació de l'ADN, la regulació d'histones, l'expressió gènica i l'endocitosi. Tot i que encara hi ha moltes incògnites respecte als mecanismes pels quals la monoubiquitinació regula la funció proteica, sí que es coneixen alguns dels mecanismes que promouen la monoubiquitinació de substrats. En aquesta revisió s'hi discutiran alguns dels principis dels processos que generen la monoubiquitinació *in vivo* a través d'enzims conjugadors d'ubiquitina (E2), d'enzims ubiquitina lligasa (E3), de les proteasas desubiquitinines i d'altres co-factors.

Paraules clau: monoubiquitinació, monoubiquitinació acoblada, modificació post-traduccional, ubiquitina

*Corresponding authors: ppsbmc@ibmb.csic.es, bcnbmc@ibmb.csic.es

INTRODUCTION

Post-translational modifications are regulatory processes altering the composition of a protein, usually through the covalent addition of a small molecule to one of the amino acid residues. Phosphorylation, methylation, acetylation, glycosylation, lipidation, ubiquitination, SUMOylation and proteolysis are some of the modifications that proteins undergo (Hochstrasser, 2000; Pickart, 2001).

Ciechanover and collaborators first described post-translational modification by ubiquitin, in their discovery of small formed covalent conjugates with endogenous reticulocyte proteins (Ciechanover *et al*, 1980). Since then, the ubiquitin field seems to be ever expanding. Ubiquitin participates in multiple processes and its complex and diverse regulatory roles make it one of the most versatile signaling molecules in the cell. Ubiquitination patterns can be grouped into three main classes, each of which specifies a different fate for the substrate protein. Modification of a protein by a single ubiquitin moiety is called monoubiquitination. When multiple lysine residues within a protein are modified with one ubiquitin, the substrate is termed multi-monoubiquitinated. Finally, when the process of ubiquitin addition is repeated to create a chain of at least four ubiquitins, the protein is termed polyubiquitinated. Ubiquitin chains can contain one or more than one type of linkage. The first case refers to homotypic chains in which just one lysine participates in the conjugation of ubiquitin. The second situation refers to the use of distinct lysine residues to connect ubiquitin moieties- i.e., Lys 6/11, Lys 27/29, Lys 29/48 or Lys 29/33 (Kim *et al*, 2007). Ubiquitin can also be connected to other ubiquitin-like modifiers such as Sumo-2 and Sumo-3 giving rise to heterologous Ub chains (Tatham *et al*, 2001). Finally, Ub-Ub linkages can also be formed on Met1 producing linear chains. In these chains, the C-terminal glycine of ubiquitin is linked to the Met1 of the next ubiquitin (Kirisako *et al*, 2006).

In this review, we discuss the different mechanisms that have been described so far to promote monoubiquitination.

THE PROCESS OF UBIQUITINATION

Ubiquitin (Ub) is an essential protein of 76 amino acids (~8kDa) and one of the most conserved proteins in eukaryotes: only four of its amino acids differ among yeast, plants and animals (Glickman & Ciechanover, 2002; Catic & Ploegh, 2005; Zuin *et al*, 2014). Ubiquitin can be conjugated to substrate proteins or to itself by means of a covalent isopeptide bond between the C-terminal glycine and a lysine residue of the protein substrate, a process known as ubiquitination. Additionally, ubiquitin can bind to specific surfaces (ubiquitin-binding domains – UBD) forming non-covalent interactions either with ubiquitin moieties or with ubiquitin chains (Dikic *et al*, 2009).

Ubiquitination is involved in the regulation of multiple and diverse cellular processes, such as proteasomal-dependent protein degradation, antigen processing, apoptosis, biogenesis of organelles, cell cycle and division, DNA transcription and repair, differentiation

and development, neural and muscular degeneration, morphogenesis of neural networks, modulation of cell surface receptors, the secretory pathway, response to stress and extracellular modulators, ribosome biogenesis, immune system or viral infection (Finley *et al*, 1989; Deshaies & Joazeiro, 2009; Raiborg & Stenmark, 2009; Ulrich & Walden, 2010; Zinngrebe *et al*, 2013; Nakamura, 2011; Kloetzel, 2001; Glickman & Ciechanover, 2002; Hamilton & Zito, 2013).

Ubiquitin contains 7 lysines (Lys6, Lys11, Lys27, Lys29, Lys33, Lys48, and Lys63) that can all be linked to the C-terminus of another ubiquitin or to the N-terminal methionine of ubiquitin, resulting in the formation of polyubiquitin polymers. Eukaryotes possess a multi-enzyme system comprising a cascade of three classes of enzymes required for ubiquitination of a substrate protein: ubiquitin-activating (E1), ubiquitin-conjugating (E2), and ubiquitin ligase (E3) enzymes (Figure 1). In the first step, a ubiquitin-activating enzyme (E1) catalyzes an ATP-dependent high-energy thioester linkage between a ubiquitin's carboxyl terminus and itself. Next, ubiquitin is transferred to the active-site cysteine of a ubiquitin-conjugating enzyme, E2. Finally, a member of the ubiquitin-protein ligase family, an E3 enzyme, catalyzes the formation of an isopeptide bond between the C-terminal glycine of ubiquitin and the substrate. (A Ciechanover, Elias, Heller, & Hershko, 1982; Glickman & Ciechanover, 2002; Hershko *et al*., 1983).

There are two major types of E3s in eukaryotes: the HECT and the RING types. HECT (Homologous to E6AP C-Terminus) enzymes interact simultaneously with the E2 enzyme and the substrate. A ubiquitin molecule is transferred from the E2 to the catalytic site of the ligase forming an intermediate thioester. Next, ubiquitin is ligated to the substrate, catalyzing substrate ubiquitination (Rotin & Kumar, 2009). The RING (Really Interesting New Gene) ligase family binds simultaneously the E2-ubiquitin intermediate and the targeted protein promoting substrate ubiquitination. The main difference between RING and HECT ligase members is that the former ones transfer directly ubiquitin from the E2 to the substrate, while HECT ligases transiently bind ubiquitin through an obligate thioester bond at its active-site cysteine.

In most cases, ubiquitin is conjugated to the epsilon-amino group of a lysine (Glickman & Ciechanover, 2002) but it can also be conjugated to the NH₂-terminal group of its substrate (Ciechanover & Ben-Saadon, 2004), or to Cys, Ser, and Thr residues of target proteins (Ravid & Hochstrasser, 2007; Cadwell & Coscoy, 2005). In yeast, a ubiquitin chain elongation factor, E4, binds to the ubiquitin moieties of preformed short conjugates and catalyzes ubiquitin chain elongation. These polyubiquitinated substrates are often subsequently targeted, recognized and degraded by the Ubiquitin-Proteasome System (Crosas *et al*, 2006; Koegl *et al*, 1999).

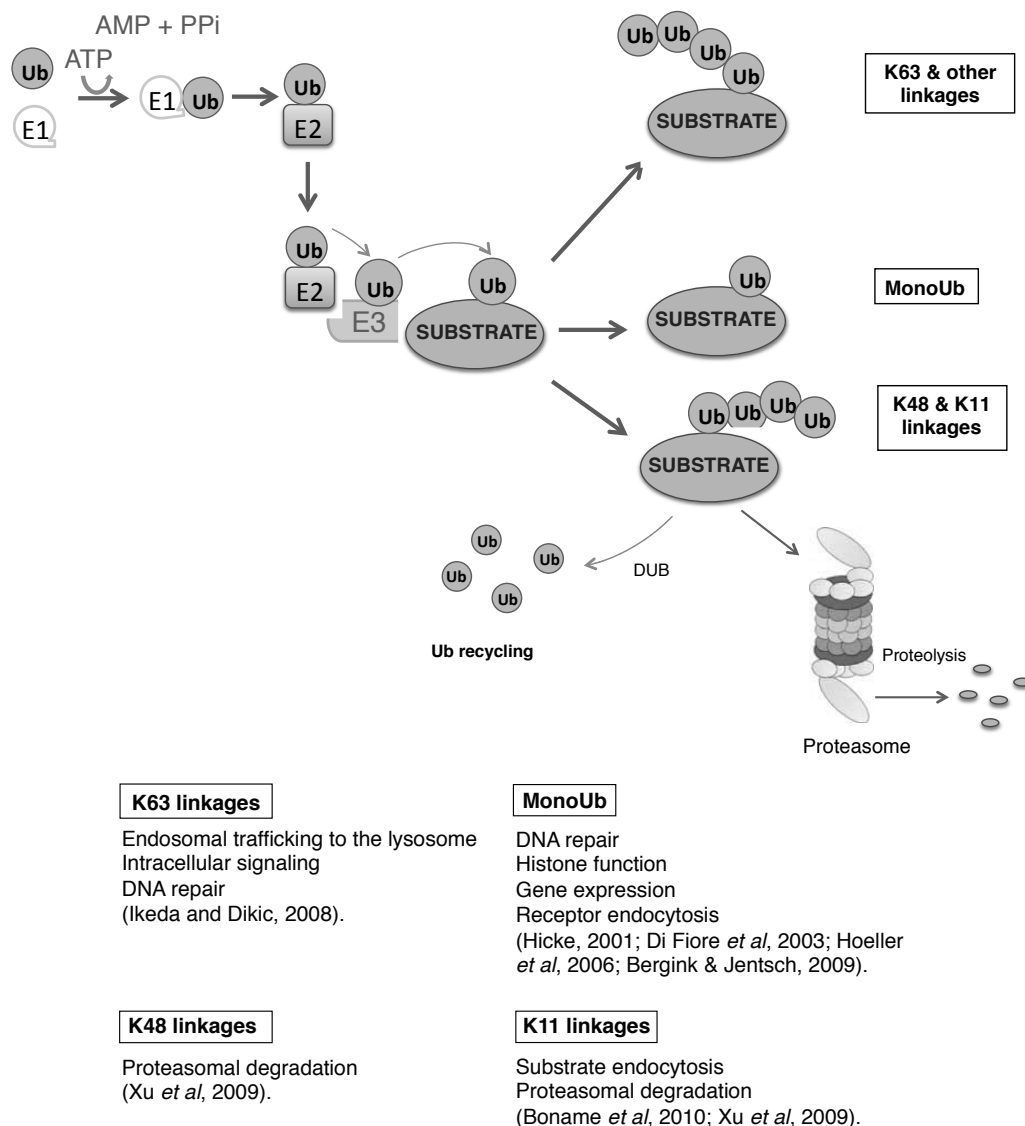


Figure 1. Scheme of the Ubiquitin-Proteasome System and some of the fates of ubiquitinated substrates. DUB: deubiquitylases responsible for the recycling of ubiquitin and chain editing.

MECHANISMS OF MONOUBIQUITINATION

Post-translational modification by ubiquitin played a role on the subcellular localization, stability, and protein-protein interactions. Monoubiquitination regulates DNA repair, histone function, gene expression, and receptor endocytosis (Hicke, 2001; Di Fiore *et al*, 2003; Hoeller *et al*, 2006; Bergink & Jentsch, 2009).

E2s, E3s, or the substrate itself determine whether only one lysine on the substrate is modified (monoubiquitination), more than one lysine is modified (multi-monoubiquitination) or if a lysine on the substrate is modified with a chain of ubiquitin molecules (polyubiquitination). Next, we describe different mechanisms that can generate monoubiquitinated proteins.

a) E2-mediated coupled monoubiquitination

Proteins containing UBD are defined as ubiquitin receptors. They can be monoubiquitinated following a process known as “coupled monoubiquitination” where their UBD is required. Once a UBD-containing protein is monoubiquitinated,

it undergoes a change in its conformation due to an intramolecular binding between the UBD and the ubiquitin moiety. The protein is then intrinsically switched off and is unable to bind ubiquitinated substrates due to the autoinhibitory interference of its conjugate ubiquitin moiety (Di Fiore *et al*, 2003; Hoeller *et al*, 2006; Woelk *et al*, 2006). UBD-containing proteins can be monoubiquitinated in an E3-independent step. The ubiquitin attached to the active site of an E2 interacts with the UBD and ubiquitin is transferred directly to the substrate, provided the substrate protein contains a UBD (Hoeller *et al*, 2007). Hoeller and colleagues performed *in vitro* ubiquitination reactions in the presence of a panel of E2 enzymes (UbcH2, UbcH3, UbcH5A, UbcH5B, UbcH5C, UbcH6, and UbcH10), but no E3 ligases. Several proteins (Stam2, Eps15, Pol 1 and Pol κ, HDAC6 and Sts1) with different functional UBD types (UBA, UIM, UBM, ZnF, and UBZ) were used as substrates. Ub-loaded E2 enzymes were able to promote monoubiquitination on these substrates in an E3-independent manner (Hoeller *et al*, 2007).

b) E3-mediated coupled monoubiquitination

Eps15 is an endocytic protein that contains two ubiquitin-interacting motifs (UIM) that are a class of UBDs. Eps15 undergoes coupled monoubiquitination by two different ways involving two different E3 ubiquitin ligases, Nedd4 and Parkin that contain a HECT and a RING domains, respectively. When Eps15 is ubiquitinated by Nedd4, the ligase needs to be first modified by ubiquitination and contain a thiolester conjugated ubiquitin. Next, the UIM2 of Eps15 binds the ubiquitin moiety linked to the Nedd4 ligase and then the thiolester-bound ubiquitin is transferred to Eps15, generating monoubiquitinated Eps15 (Woelk *et al*, 2006). On the other hand, Parkin simultaneously interacts with an E2 and the UIM of Eps15 through its ubiquitin-like domain. This interaction facilitates the transfer of a ubiquitin molecule from the E2 to Eps15 resulting in its monoubiquitination (Fallon *et al*, 2006). In both cases, once Eps15 is monoubiquitinated, the UIM interacts intramolecularly with the attached Ub, avoiding further ubiquitin chain extension in Eps15.

Analogously to Eps15, the UIM of the transcription factor Met4 was found to both restrict chain elongation on Met4 and prevent the recognition and proteolysis of polyubiquitinated Met4 by the proteasome (Flick *et al*, 2006).

It has been suggested that the UIM of the proteasomal ubiquitin receptor Rpn10 interacts with the ubiquitins linked to the lysines in Rpn10 (Isasa *et al*, 2010). The intramolecular interaction supports a mechanism to both regulate the interaction with polyubiquitinated substrates and prevent these UBD-containing proteins from being polyubiquitinated.

c) E2-mediated monoubiquitination

Histones, proteins that associate with DNA forming the nucleosomes, can also be mono- and polyubiquitinated in an E3-independent manner (Kim & Roeder, 2009). Rad6, an E2 conjugating enzyme 8 with an acidic carboxyl-terminal tail, ubiquitinates histones *in vitro* (Morrison *et al*, 1988). Genetic deletion of the acidic tail abolishes histone ubiquitination, suggesting that a direct interaction between a region in the histone and the acidic tail of Rad6 is necessary to monoubiquitinate the histone (Sung *et al*, 1988; Sullivan & Vierstra, 1991). The interaction that occurs between the E2 and the substrate may bring the ubiquitin to be transferred closer to the target lysine, which would enable a direct ubiquitination with no E3s involvement. Fanconi anemia is an illness produced by the inactivation of the Fanconi anemia tumor suppressor pathway, responsible for DNA repair. DNA repair is promoted by the monoubiquitination of one of the proteins of the pathway, FANCD2 (Siddique *et al*, 2001; Gregory *et al*, 2003). Alpi and collaborators found that the E2 conjugating enzyme Ube2t dictates site-specific FANCD2 monoubiquitination in conjunction with the E3 ubiquitin ligase FANCL (Alpi *et al*, 2008). Interestingly, they observed that FANCD2 was polyubiquitinated in a reaction with FANCL and the E2 Ubch5b, indicating that monoubiquitination of FANCD2 is specific to Ube2t. Although the activity of an E3 ligase is mandatory to ubiquitinate FANCD2, it is the E2 that determines whether FANCD2 is mono or polyubiquitinated.

d) E3-mediated monoubiquitination

Some E3 ligases adjust the ubiquitin conjugating activity of E2s, determining whether a substrate will be mono- or polyubiquitinated. The RING E3 Ubr1 ligase, together with Rad6, polyubiquitinates N-end rule substrates (Xie & Varshavsky, 1999). On the other hand, the RING Rad18

E3 ligase blocks the ubiquitin-chain synthesis activity of the Rad6 enzyme promoting monoubiquitination of the proliferating cell nuclear antigen, PCNA during DNA repair, which signals for recruitment of damage-tolerant polymerases and leads to error-free DNA repair (Hibbert *et al*, 2011). Rad6 contains a region opposite of its active site that interacts with ubiquitin, the *backside* (Hibbert *et al*, 2011). Additionally, Rad18 interacts with Rad6 via the N-terminal RING domain and a C-terminal binding domain that recognizes the *backside* of Rad6. Thus, Rad18 competes with the binding of free ubiquitin for the backside of Rad6 and inhibits the generation of polyubiquitin chains on the substrate.

A recent study shows that the RING E3 ligase Bre1, together with Rad6, monoubiquitinates yeast histone H2B at K123 (Turco *et al*, 2014). Bre1 interacts through a region outside of its RING domain, the Rad 6 binding domain (RBD), with the *backside* of Rad6. However, in contrast with the previous example, this interaction does not explain why H2B gets only monoubiquitinated: a Bre1 mutant lacking RBD can also monoubiquitinate the substrate. Turco *et al*. showed that the RBD promotes ubiquitin discharge from Rad6 to H2B, suggesting that the RBD could help tether Rad6 in proximity of the RING of Bre1 and the substrate. The conformation adopted by the Bre1-Rad6-H2B complex would allow the transfer of one ubiquitin molecule from the E2 to a specific lysine in H2B and would prevent addition of more ubiquitins.

Similarly, for histone H2A monoubiquitination by Bmi1/Ring1b ubiquitin ligases which are components of the Polycomb repressive complex 1, it has been proposed that the rigidity of the E2-E3 complex assembled to nucleosomal DNA promoted K119 specific monoubiquitination (Bentley *et al*, 2011).

e) Deubiquitination catalyzes monoubiquitination

Ubiquitination is reversed through the action of a large family of deubiquitylases (DUBs), which remove ubiquitin moieties from polypeptides and polyubiquitin chains. Monoubiquitination can also be promoted by the catalytic activity of DUBs that trim polyubiquitin chains on substrates leaving just one ubiquitin molecule (Kee *et al*, 2005). The yeast E3 ubiquitin ligase Rsp5 preferentially assembles K63-linked ubiquitin chains, whereas the DUB Ubp2 disassembles them, promoting monoubiquitination (Kee *et al*, 2005). Rsp5 was shown to polyubiquitinate the ER membrane protein Spt23 *in vitro*, however, the addition of Ubp2 reversed Rsp5-catalyzed polyubiquitination (Kee *et al*, 2005). The activity of Ubp2 would explain that Spt3 is monoubiquitinated by Rsp5 *in vivo* (Rape *et al*, 2001). The RNA polymerase II subunit Rpb1 is poly- and monoubiquitinated *in vivo* by Rsp5. Rsp5 binds the C-terminal of Rpb1 and promotes K63 ubiquitin chain elongation. Nonetheless, the activity of Ubp2 modifies the substrate resulting in a monoubiquitinated form (Harreman *et al*, 2009). The Rsp5-Ubp2 association has also been shown to control the levels of monoubiquitination of the proteasomal subunit, Rpn10, *in vivo* (Isasa *et al*, 2010).

f) External co-factor regulates monoubiquitination.

The process of monoubiquitination can be induced by an external protein cofactor that modulates enzyme processivity, such as Vps23. When the arrestin family protein Rim8/Art9 is monoubiquitinated by Rsp5, the UBD of Vps23 interacts with the ubiquitin linked to Rim8/Art9, which then prevents its further polyubiquitination (Herrador *et al*, 2010, 2013).

In summary, monoubiquitination is a post-translational modification that can be produced through a diversity of mechanisms. It is apparent that the nature of the substrate, the type of E2 or E3, the activity of other co-factors or DUBs play a key role in the mono/poly-ubiquitination fate of the substrate. The variety of the different strategies that generate monoubiquitination is a sign that monoubiquitination cannot be explained by a general rule and needs to be studied in a detailed and specific way.

REFERENCES

- Alpi AF, Pace PE, Babu MM & Patel KJ (2008) Mechanistic insight into site-restricted monoubiquitination of FANCD2 by Ube2t, FANCL, and FANCI. *Mol. Cell* **32**: 767–77
- Bentley ML, Corn JE, Dong KC, Phung Q, Cheung TK & Cochran AG (2011) Recognition of UbcH5c and the nucleosome by the Bmi1/Ring1b ubiquitin ligase complex. *EMBO J.* **30**: 3285–97
- Bergink S & Jentsch S (2009) Principles of ubiquitin and SUMO modifications in DNA repair. *Nature* **458**: 461–7
- Boname JM, Thomas M, Stagg HR, Xu P, Peng J & Lehner PJ (2010) Efficient internalization of MHC I requires lysine-11 and lysine-63 mixed linkage polyubiquitin chains. *Traffic* **11**: 210–220
- Cadwell K & Coscoy L (2005) Ubiquitination on nonlysine residues by a viral E3 ubiquitin ligase. *Science* **309**: 127–30
- Catic A & Ploegh HL (2005) Ubiquitin--conserved protein or selfish gene? *Trends Biochem. Sci.* **30**: 600–4
- Ciechanover a, Elias S, Heller H & Hershko a (1982) 'Covalent affinity' purification of ubiquitin-activating enzyme. *J. Biol. Chem.* **257**: 2537–42
- Ciechanover A & Ben-Saadon R (2004) N-terminal ubiquitination : more protein substrates join in. *Trends Cell Biol.* **14**: 103–106
- Ciechanover A, Elias S, Heller H, Ferber S & Hershko A (1980) Characterization of the Heat- stable Polypeptide of the ATP- dependent Proteolytic System from Reticulocytes. *J. Biol. Chem.* **255**: 7525–7528
- Crosas B, Hanna J, Kirkpatrick DS, Zhang DP, Tone Y, Hathaway N a, Buecker C, Leggett DS, Schmidt M, King RW, Gygi SP & Finley D (2006) Ubiquitin chains are remodeled at the proteasome by opposing ubiquitin ligase and deubiquitinating activities. *Cell* **127**: 1401–13
- Deshais RJ & Joazeiro C a P (2009) RING domain E3 ubiquitin ligases. *Annu. Rev. Biochem.* **78**: 399–434
- Dikic I, Wakatsuki S & Walters KJ (2009) Ubiquitin-binding domains - from structures to functions. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **10**: 659–71
- Fallon L, Bélanger CML, Corera AT, Kontogiannina M, Regan-Klapisz E, Moreau F, Voortman J, Haber M, Rouleau G, Thorarinsdottir T, Brice A, van Bergen En Henegouwen PMP & Fon E a (2006) A regulated interaction with the UIM protein Eps15 implicates parkin in EGF receptor trafficking and PI(3)K-Akt signalling. *Nat. Cell Biol.* **8**: 834–42
- Finley D, Bartel B & Varshavsky A (1989) The tails of ubiquitin precursors are ribosomal proteins whose fusion to ubiquitin facilitates ribosome biogenesis. *Nature* **338**: 394–401
- Di Fiore PP, Polo S & Hofmann K (2003) When ubiquitin meets ubiquitin receptors: a signalling connection. *Cell* **4**: 1–7
- Flick K, Raasi S, Zhang H, Yen JL & Kaiser P (2006) A ubiquitin-interacting motif protects polyubiquitinated Met4 from degradation by the 26S proteasome. *Nat. Cell Biol.* **8**: 509–15
- Glickman MH & Ciechanover A (2002) The Ubiquitin-Proteasome Proteolytic Pathway : Destruction for the Sake of Construction. *Physiol. Rev.* **82**: 373–428
- Gregory RC, Taniguchi T & Andrea ADD (2003) Regulation of the Fanconi anemia pathway by monoubiquitination. *Semin. Cancer Biol.* **13**: 77–82
- Hamilton AM & Zito K (2013) Breaking it down: the ubiquitin proteasome system in neuronal morphogenesis. *Neural Plast.* **2013**: 196848
- Harreman M, Taschner M, Sigurdsson S, Anindya R, Reid J, Somesh B, Kong SE, Banks CAS, Conaway RC, Conaway JW & Svejstrup JQ (2009) Distinct ubiquitin ligases act sequentially for RNA polymerase II polyubiquitylation. **106**: 20705–20710
- Herrador A, Herranz S, Lara D & Vincent O (2010) Recruitment of the ESCRT Machinery to a Putative Seven-Transmembrane-Domain Receptor Is Mediated by an Arrestin-Related Protein □. **30**: 897–907
- Herrador A, Léon S, Haguenaue-Tsapis R & Vincent O (2013) A mechanism for protein monoubiquitination dependent on a trans-acting ubiquitin-binding domain. *J. Biol. Chem.* **288**: 16206–11
- Hershko A, Heller H, Elias S & Ciechanover A (1983) Components of Ubiquitin-Protein Ligase System. Resolution, affinity purification, and role in protein breakdown. *J. Biol. Chem.* **258**: 8206–8214
- Hibbert RG, Huang A, Boelens R & Sixma TK (2011) E3 ligase Rad18 promotes monoubiquitination rather than ubiquitin chain formation by E2 enzyme Rad6. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108**: 5590–5
- Hicke L (2001) Protein regulation by monoubiquitin. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2**: 195–201
- Hochstrasser M (2000) Evolution and function of ubiquitin-like protein-conjugation systems. *Nature* **2**: 153–157
- Hoeller D, Crosetto N, Blagoev B, Raiborg C, Tikkanen R, Wagner S, Kowanetz K, Breitling R, Mann M, Stenmark H & Dikic I (2006) Regulation of ubiquitin-binding proteins by monoubiquitination. *Nat. Cell Biol.* **8**: 163–9
- Hoeller D, Hecker C-M, Wagner S, Rogov V, Dötsch V & Dikic I (2007) E3-independent monoubiquitination of ubiquitin-binding proteins. *Mol. Cell* **26**: 891–8
- Ikeda F & Dikic I (2008) Atypical ubiquitin chains: new molecular signals. 'Protein Modifications: Beyond the Usual Suspects' review series. *EMBO Rep.* **9**: 536–42
- Isasa M, Katz EJ, Kim W, Yugo V, González S, Kirkpatrick DS, Thomson TM, Finley D, Gygi SP & Crosas B (2010) Monoubiquitination of RPN10 regulates substrate recruitment to the proteasome. *Mol. Cell* **38**: 733–45
- Kee Y, Lyon N & Huibregtse JM (2005) The Rsp5 ubiquitin ligase is coupled to and antagonized by the Ubp2 deubiquitinating enzyme. *EMBO J.* **24**: 2414–24
- Kim HT, Kim KP, Lledias F, Kisselev AF, Scaglione KM, Skowrya D, Gygi SP & Goldberg AL (2007) Certain pairs of ubiquitin-conjugating enzymes (E2s) and ubiquitin-protein ligases (E3s) synthesize nondegradable forked ubiquitin chains containing all possible isopeptide linkages. *J. Biol. Chem.* **282**: 17375–86

33. Kim J & Roeder RG (2009) Direct Bre1-Paf1 complex interactions and RING finger-independent Bre1-Rad6 interactions mediate histone H2B ubiquitylation in yeast. *J. Biol. Chem.* **284**: 20582–92
34. Kirisako T, Kamei K, Murata S, Kato M, Fukumoto H, Kanie M, Sano S, Tokunaga F, Tanaka K & Iwai K (2006) A ubiquitin ligase complex assembles linear polyubiquitin chains. *EMBO J.* **25**: 4877–87
35. Klotzel P-M (2001) Antigen processing by the proteasome. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2**: 179–188
36. Koegl M, Hoppe T, Schlenker S, Ulrich HD, Mayer TU & Jentsch S (1999) A novel ubiquitination factor, E4, is involved in multiubiquitin chain assembly. *Cell* **96**: 635–44
37. Morrison A, Miller EJ & Prakash L (1988) Domain Structure and Functional Analysis of the Carboxyl-Terminal Polyacidic Sequence of the RAD6 Protein of *Saccharomyces cerevisiae*. **8**: 1179–1185
38. Nakamura N (2011) The Role of the Transmembrane RING Finger Proteins in Cellular and Organelle Function. *Membranes (Basel)*. **1**: 354–393
39. Pickart CM (2001) Mechanisms underlying ubiquitination. *Annu. Rev. Biochem.* **70**: 503–33
40. Raiborg C & Stenmark H (2009) The ESCRT machinery in endosomal sorting of ubiquitylated membrane proteins. *Nature* **458**: 445–52
41. Rape M, Hoppe T, Gorr I, Kalocay M, Richly H & Jentsch S (2001) Mobilization of Processed , Membrane-Tethered a Ubiquitin-Selective Chaperone. **107**: 667–677
42. Ravid T & Hochstrasser M (2007) Autoregulation of an E2 enzyme by ubiquitin-chain assembly on its catalytic residue. *Nat. Cell Biol.* **9**: 422–7
43. Rotin D & Kumar S (2009) Physiological functions of the HECT family of ubiquitin ligases. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **10**: 398–409
44. Siddique MA, Nakanishi K, Taniguchi T, Grompe M & Andrea ADD (2001) Function of the Fanconi anemia pathway in Fanconi anemia complementation group F and D1 cells. **29**: 1448–1455
45. Sullivan ML & Vierstra RD (1991) Cloning of a 16-kDa Ubiquitin Carrier Protein from Wheat and *Arabidopsis thaliana*. *J. Biol. Chem.* **266**: 23878–23885
46. Sung P, Prakash S & Prakash L (1988) The R . AD6 protein of *Saccharomyces cerevisiae* polyubiquitinates histones , and its acidic domain mediates this activity. : 1476–1485
47. Tatham MH, Jaffray E, Vaughan O a, Desterro JM, Botting CH, Naismith JH & Hay RT (2001) Polymeric chains of SUMO-2 and SUMO-3 are conjugated to protein substrates by SAE1/SAE2 and Ubc9. *J. Biol. Chem.* **276**: 35368–74
48. Turco E, Gallego LD, Schneider M & Köehler A (2014) Monoubiquitination of Histone H2B is Intrinsic to the Bre1 RING - Rad6 Interaction and Augmented by a Second Rad6 Binding Site on Bre1. *J. Biol. Chem.* **290**: 5298–5310
49. Ulrich HD & Walden H (2010) Ubiquitin signalling in DNA replication and repair. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **11**: 479–89
50. Woelk T, Oldrini B, Maspero E, Confalonieri S, Cavallo E, Di Fiore PP & Polo S (2006) Molecular mechanisms of coupled monoubiquitination. *Nat. Cell Biol.* **8**: 1246–54
51. Xie Y & Varshavsky A (1999) The E2 – E3 interaction in the N-end rule pathway : the RING-H2 finger of E3 is required for the synthesis of multiubiquitin chain. **18**: 6832–6844
52. Xu P, Duong DM, Seyfried NT, Cheng D, Xie Y, Robert J, Rush J, Hochstrasser M, Finley D & Peng J (2009) Quantitative proteomics reveals the function of unconventional ubiquitin chains in proteasomal degradation. *Cell* **137**: 133–45
53. Zinngrebe J, Montinaro A, Peltzer N & Walczak H (2013) Ubiquitin in the immune system. *EMBO Rep.* **15**: 28–45
54. Zuin A, Isasa M & Crosas B (2014) Ubiquitin signaling: extreme conservation as a source of diversity. *Cells* **3**: 690–701

Diseño de una intervención docente para la enseñanza-aprendizaje de operaciones básicas de ingeniería química mediante el uso de la simulación por ordenador

Luis A. Trujillo-Cayado^a, Francisco Carrillo^{a*}

^aDepartamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. C/ Profesor García González, 1, E41012, Sevilla, Spain

Design of a teaching intervention for teaching-learning basic operations of chemical engineering using computers simulation

Disseny d'una intervenció docent per l'ensenyament-aprenentatge d'operacions bàsiques d'enginyeria química mitjançant l'ús de la simulació per ordinador

Recibido: 23 de mayo de 2014; revisado: 30 de septiembre de 2014; aceptado: 24 de febrero de 2015

RESUMEN

En este artículo se estudia el impacto del uso de la simulación por ordenador en combinación con prácticas reales en la preparación de estudiantes de la Licenciatura en Química. Mediante la simulación por ordenador podemos prever cuál será el estado final del sistema modelado al cambiar las variables que le afectan, evitando los problemas de carácter económico, de seguridad, de calidad, éticos y/o cinéticos que pueden conllevar el trabajar directamente con el sistema real.

En el área de Ingeniería Química, los simuladores de procesos permiten que los estudiantes conozcan el comportamiento y funcionamiento de la mayoría de las operaciones básicas y reactores empleados en la industria química, aplicando y reforzando los conceptos teóricos adquiridos durante sus estudios.

Este trabajo describe una metodología de enseñanza y aprendizaje en la que se ha incorporado el uso de un simulador de procesos químicos en prácticas experimentales llevadas a cabo en equipos a escala piloto. La eficacia de la metodología, así como sus ventajas e inconvenientes, se ha evaluado estadísticamente mediante el uso de un cuestionario realizado a los alumnos y una prueba pretest-posttest, incluyéndose además las implicaciones e impresiones por parte del profesorado.

Palabras clave: Simulación por ordenador, Metodología, Innovación docente Experimentación, Ingeniería Química.

SUMMARY

In this manuscript, we report the impact of students' usage of the combination of a computer simulator with real practices in the preparation of graduates in chemistry. Using computer simulation, it can predict which one will be the final state of the model if it changes any variable avoiding

problems, such as economic, safety or moral troubles that could be present on real systems. Refer to chemical engineering; the process simulator enable students know the behaviour and the operation of the majority basic operations and reactors used in chemistry industry. So, students reinforce the theoretical concepts that have acquired during the course.

The main of this work is to develop a teaching and learning methodology about practices, which were carried out in pilot-scale equipment with a simulator of chemical processes. The efficiency of the methodology has been evaluated using a quiz and two tests completed by the fifth-year undergraduate students. Implications for teaching and teachers impressions are also discussed.

Keywords: Computer Simulation, Methodology, Teaching innovation, Experimentation, Chemical Engineering.

RESUM

En aquest article s'estudia l'impacte de l'ús de la simulació per ordinador en combinació amb pràctiques reals en la preparació d'estudiants de la Llicenciatura en Química. Mitjançant la simulació per ordinador podem preveure quin serà l'estat final del sistema modelat en canviar les variables que l'afecten, evitant els problemes de caràcter econòmic, de seguretat, de qualitat, ètics i/o cinètics que poden comportar el treballar directament amb el sistema real. A l'àrea d'Enginyeria Química, els simuladors de processos permeten que els estudiants coneguin el comportament i funcionament de la majoria de les operacions bàsiques i reactors emprats en la indústria química, aplicant i reforçant els conceptes teòrics adquirits durant els seus estudis.

* Corresponding author. Tel.: +34 954 557180; fax: +34 954 556447; cfuente@us.es

Aquest treball descriu una metodologia d'ensenyament i aprenentatge en què s'ha incorporat l'ús d'un simulador de processos químics en pràctiques experimentals dutes a terme en equips a escala pilot. L'eficàcia de la metodologia, així com els seus avantatges i inconvenients, s'ha avaluat estadísticament mitjançant l'ús d'un qüestionari realitzat als alumnes i una prova pretest-posttest, incloent a més les implicacions i impressions per part del professorat.

Paraules clau: Simulació per ordinador, metodologia, innovació docent experimentació, enginyeria química.

1. INTRODUCCIÓN

La ingeniería química es comúnmente considerada por los alumnos como una materia difícil, de manera que el uso de Tecnologías de la Información y Comunicación (TIC) como la simulación por ordenador se está convirtiendo en una herramienta fundamental para la educación en esta materia así como en otras relacionadas con la ingeniería (Carrillo et al, 2007; Nonell y Marrugat, 2005; Niculcar et al, 2009; Yerrick et al, 2013). Algunos simuladores como los utilizados para visualizar y comprender conceptos muy abstractos para los alumnos, como modelos atómicos o mecanismos de reacción, ya vienen siendo utilizados desde hace tiempo en carreras científico-técnicas (Mollins et al, 2007; Bolton et al, 2008; Fejes, 2008).

1.1. Enseñanza-aprendizaje mediante simulación por ordenador

El uso de simuladores en educación ha sido investigado en numerosas ocasiones, focalizado en las ventajas en que los simuladores pueden mejorar la docencia tradicional, así como el método por el cual puede ser introducida en dicha metodología docente de manera que mejore el proceso de aprendizaje (de Jong y van Joolingen, 1998; Akpan, 2001). Los laboratorios virtuales y más concretamente los simuladores de procesos químicos proporcionan, en comparación con los libros de texto, un entorno de aprendizaje que permite interactuar con un modelo del sistema químico-industrial planteado, así como la exploración por parte del alumno de situaciones hipotéticas que de otra manera no serían posibles (Cuadros et al, 2007; Granjo et al, 2012). Por otro lado, la combinación de la simulación por ordenador con experimentación en el laboratorio en asignaturas del área Química o de la Ingeniería Química suple las carencias en cuanto a la falta de equipamiento que pudiesen existir bien por razones económicas o de espacio, suponiendo un ahorro de tiempo y material fungible a la hora de estudiar diferentes procesos y variables. Esto no implica que los simuladores deban desplazar a los laboratorios y clases experimentales tradicionales, sino que deben actuar como un complemento, puesto que estas permiten adquirir una serie de habilidades que por sí solos los simuladores no proporcionan, si bien generan una adquisición de conocimientos más extensa y variada (Bender, 1989; Donnelly et al, 2013). En áreas como la bioinformática o la teoría de circuitos ya se ha probado la influencia positiva sobre los estudiantes del uso de simuladores y laboratorios virtuales en combinación con la llamada experimentación real (Gibbons et al, 2004; Zacharia et al, 2007). Muchos otros estudios se han centrado en utilizar los simuladores como experiencias pre-laboratorio, de manera que se prepara a los alumnos para la expe-

rimentación real, demostrándose una mejor comprensión de los conceptos básicos y las técnicas que han tenido que aplicar posteriormente así como un mayor interés en la asignatura, reflejado en un mayor número de preguntas teóricas por parte de los alumnos así como mayores conocimientos teóricos durante entrevistas realizadas (Martínez-Jiménez et al, 2003; Winberg y Berg, 2007).

1.2. Organización del curso

Este estudio se ha realizado sobre la asignatura "Experimentación Química", de quinto curso en la Licenciatura en Química de la Universidad de Sevilla, que cuenta con una carga lectiva de 205 horas por alumno. En el área de Ingeniería Química, un total de 42 alumnos realizan la experimentación en un laboratorio que cuenta con diversos equipos a escala piloto: reactor mezcla completa, mezclador, columna de rectificación, evaporador y diversos tipos de cambiadores de calor.

Los profesores, al detectar la falta de motivación del alumnado, debido a las dificultades que encontraban estos en relacionar los conceptos teóricos con la experimentación llevada a cabo, decidieron realizar una intervención docente combinando la experimentación real con un simulador de procesos químicos. Estas dificultades se identifican principalmente en la baja capacidad por parte del alumnado en: determinar las variables que participan en un proceso, predecir la influencia de las mismas y en el análisis de los resultados.

Con la incorporación del simulador se pretende que el alumno refuerce el proceso de aprendizaje y la relación entre los principios teóricos y las prácticas realizadas, ya que permite visualizar un gran número de procesos químicos y operaciones, así como modificar tanto el intervalo de las variables manipulables como su número respecto a las empleadas sobre el equipo experimental. Así, el análisis de los resultados se hace extensivo a un mayor número de situaciones. Por otro lado, el alumno puede repetir las prácticas de forma virtual tantas veces como quiera, sin las limitaciones de espacio, tiempo y coste que impone el desarrollo de una prueba de laboratorio.

1.3. Contribución de este artículo

En este trabajo se presenta la intervención docente realizada, describiendo las ventajas e inconvenientes encontrados durante el proceso de enseñanza-aprendizaje. En concreto, se trata de manera específica el proceso de simulación llevado a cabo por los alumnos para un caso de estudio: los intercambiadores de calor. Así, se profundiza en la simulación por ordenador de un proceso de uso generalizado en la industria química, destacando los principales obstáculos que los alumnos se pueden encontrar durante el mismo, así como las distintas posibilidades que permite el uso de un simulador en combinación con prácticas presenciales en un laboratorio. La evaluación de la metodología y de las percepciones de los estudiantes se ha llevado a cabo mediante un cuestionario realizado a los estudiantes al concluir la asignatura. Por último, se comentan las principales impresiones por parte del profesorado encargado de la misma.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para llevar a cabo este estudio se ha empleado como software HYSYS® 7.2 (Aspen-Tech), utilizado tanto en la

industria química como en algunas universidades para el estudio y simulación por ordenador de operaciones básicas de la ingeniería química. El carácter intuitivo de los entornos gráficos de este programa, así como su gran potencia de cálculo a la hora de simular este tipo de procesos, puede llegar a aumentar la motivación del alumno por la materia (Fernandes, 2002).

El objetivo es, tanto en la práctica de laboratorio como en la simulación por ordenador, determinar el coeficiente global de transmisión de calor de los distintos tipos de intercambiadores empleados: tubos concéntricos y tubocarcasa. Para ello, se emplearon como variables manipulables tres factores: los caudales de fluido frío y caliente y la temperatura de entrada del fluido caliente, obteniendo experimentalmente las temperaturas de salida de ambos fluidos. A continuación, los alumnos comparan los resultados obtenidos entre los distintos intercambiadores y modos de operación, determinando así que cambiador y bajo qué modo de operación es más eficaz. A partir de aquí, el empleo del simulador permite la obtención de resultados en situaciones hipotéticas, distintas a las empleadas experimentalmente: cambios de geometría del cambiador, cambio de tipo de cambiador, tipo de aislamiento exterior con el consecuente cálculo de las pérdidas de energía, etc.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Aspectos metodológicos

El objetivo es proporcionar a los alumnos las herramientas necesarias para que sean capaces de adquirir, siguiendo una metodología activa, los conocimientos científico-técnicos objeto de la asignatura. Así, con la intención de estimular a los alumnos, se les proporciona un papel de mayor protagonismo en su propio proceso de aprendizaje mediante un entorno virtual que les permite operar en procesos químicos como si de una planta química real se tratara. Se han tenido en cuenta varias consideraciones a la hora de desarrollar la nueva metodología.

- La simulación por ordenador debe ser un complemento a las experiencias de planta piloto, no una alternativa a éstas.
- El proceso de aprendizaje debe ser lo más autónomo posible, fomentando la toma de decisiones y la resolución de problemas por parte del alumno. Se fomenta en el alumno el manejo de bibliografía para la consulta de conceptos teóricos y el empleo de la ayuda del software para los problemas prácticos con el simulador, teniendo en cuenta que se encuentran en su último curso universitario. Así, el papel de los profesores es de únicamente guiar y prevenir conceptos erróneos, no transmitir conocimientos de manera unilateral al alumno, haciéndolo únicamente en los casos que sea estrictamente necesario. Se pretende así que los alumnos operen con el simulador libremente y sin interferencia salvo que lleguen a un punto muerto.
- Por último, los casos de estudio deben estar basados en procesos reales de la industria química, con el objetivo de atraer la atención de los alumnos y transmitir la alta aplicabilidad en su futuro profesional.

3.2. Intervención docente

En la figura 1 se muestra la intervención realizada para el desarrollo de la asignatura, indicando en cada etapa tanto el proceso que lleva a cabo el alumno, como las estrategias de los profesores para guiarlos, así como los objetivos que se pretenden conseguir. La intervención se

divide en tres etapas, dos de simulación por ordenador (pre-laboratorio y post-laboratorio) y una de desarrollo experimental en el laboratorio.

En la etapa pre-laboratorio se introduce al alumno en el uso del simulador mediante una serie de seminarios en un aula de informática. En dichas clases, el alumno puede ir probando in situ el interfaz y las posibilidades que les proporciona el simulador a medida que el profesor desarrolla las explicaciones. A continuación, se les propone una serie de ejercicios básicos de dificultad creciente, de manera que puedan ir enfrentándose a los posibles problemas que más adelante tendrán que afrontar.

En la segunda etapa se desarrollan las prácticas experimentales a desarrollar en la planta piloto. En este caso, la metodología seguida es idéntica a la de cursos anteriores, es decir, la utilizada clásicamente para la mayoría de las asignaturas prácticas del área de Química o Ingeniería Química en las ramas científico-técnicas.

Por último, en la simulación post-laboratorio se pretende que los alumnos simulen los equipos con los que han trabajado, basándose en los resultados experimentales a la hora de seleccionar los sistemas termodinámicos y métodos de cálculo. Una vez simulados los equipos, compararán todos sus resultados experimentales con los aportados por el simulador, de manera que puedan discutir si existen diferencias significativas y la causa de su existencia (aproximaciones realizadas, errores experimentales...). Finalmente, como ejercicio, amplían los intervalos de operación de las variables estudiadas experimentalmente y la influencia de otras variables no analizadas.

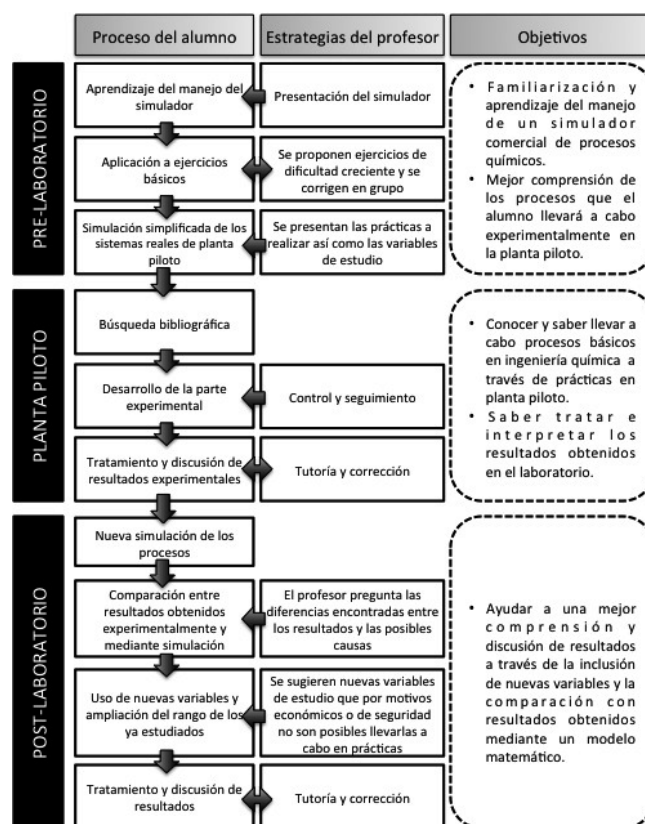


Figura 1. Esquema resumen de la intervención docente realizada en el área de Ingeniería Química de la asignatura Experimentación en Química de la Licenciatura en Química de la Universidad de Sevilla.

3.3. Metodología específica para el manejo del simulador

El simulador de procesos no debe ser utilizado como una “caja negra”, puesto que requiere de una serie de importantes decisiones que darán cuenta de la mayor o menor concordancia de los resultados del simulador con los experimentales. Es decir, hay que evitar que los alumnos tomen ciertas decisiones al azar, cayendo en el tentador ensayo-error debido a la rapidez de cálculo que posee este tipo de programas. Las decisiones a tomar han de ser razonadas, de modo que simulemos el equipo experimental con el que hemos trabajado. Recordar que la convergencia de cálculo del programa no implica una correcta simulación de nuestro sistema.

Existen varias etapas del proceso en las que el usuario puede dudar sobre qué datos debe introducir o cómo simplificar el sistema real, de manera que se crean situaciones de desconcierto que los profesores deben evitar y tutorizar. En la figura 2 se muestra un esquema resumen del proceso que realiza un alumno desde que inicia la simulación por ordenador hasta que la finaliza. En este proceso se pueden destacar tres etapas, relacionadas con la toma de decisiones por parte de los alumnos. Estas etapas son:

- Elección del paquete termodinámico: HYSYS® utiliza el concepto de paquete termodinámico como el conjunto de ecuaciones, bien sean modelos de estado, de actividad, métodos de cálculo semiempíricos, etc., que junto a una extensa base de datos de propiedades de componentes puros y compuestos sirven para determinar: propiedades de mezcla, equilibrios entre fases y otra serie de propiedades físico-químicas, que permitan la resolución de los balances de materia y energía de los procesos a estudiar. Esto hace que la elección del paquete termodinámico no sea algo trivial, ya que el resultado final de la simulación depende en gran medida de esta elección. Existen numerosas publicaciones que ponen de manifiesto la complejidad de elegir el modelo termodinámico, así como, ayudan en el proceso de su elección (Agarwai et al, 2001a; Agarwai et al, 2001b). Para los alumnos esta decisión quizás sea la más compleja a realizar, debido a los elevados conocimientos de termodinámica que se precisan. Por ello, se les aporta un árbol de decisión, el cual, en función de los componentes que participan en el sistema y las condiciones generales de operación, les indique el método o conjunto de métodos termodinámicos apropiados para su caso de estudio. Con ello se logran dos objetivos, que los alumnos se acostumbren a tomar decisiones por sí mismos y, por otro lado, que tengan que analizar y estudiar inicialmente el conjunto del problema que se les ha planteado, evitando que comiencen a trabajar sin tener una visión global del mismo.

En general, los alumnos pudieron llevar a cabo la elección correctamente, si bien, la indecisión ante una decisión crítica hizo que en muchos casos fuese necesaria la tutoría de los profesores.

- Selección de los componentes: Los alumnos deben elegir de una base de datos, en función del proceso químico a estudiar, los componentes que forman parte del mismo. Aunque puede darse el caso que alguno de los componentes no figure en la librería del programa, se ha procurado evitar en lo posible el uso de este tipo de componentes en las prácticas de la asignatura. Hay que indicar que el software permite la inclusión de nuevos componentes, para lo cual, es necesario conocer algunas de sus propiedades, sin embargo, esto se escapa de los objetivos de la asignatura. En cualquier caso, los alumnos no suelen encontrar problema

en esta etapa una vez han llevado a cabo algún ejercicio práctico que les permita familiarizarse con el interfaz.

- Construcción del diagrama del proceso: En esta etapa deben especificarse las corrientes de materia y energía y los equipos a utilizar, para posteriormente desarrollar la simulación. Tanto, la elección de los equipos que simulen a los reales, así como, la introducción de las condiciones de operación de cada uno de ellos suelen generarles grandes dificultades. Estas dificultades son debidas tanto a la forma de introducir los datos en el software como a conceptos básicos en ingeniería química, de modo que suelen acrecentarse en los equipos más complejos: reactores y operaciones básicas de transferencia de materia.

En el caso de estudio desarrollado, así como en los problemas previos, las condiciones de operación vienen prefijadas, de manera que únicamente es necesario saber donde introducir los datos. Al igual que en el caso de la selección de componentes, los alumnos encontraron ciertas dificultades en los ejercicios previos, no así en la simulación de los procesos que se llevaron a cabo en la planta piloto.

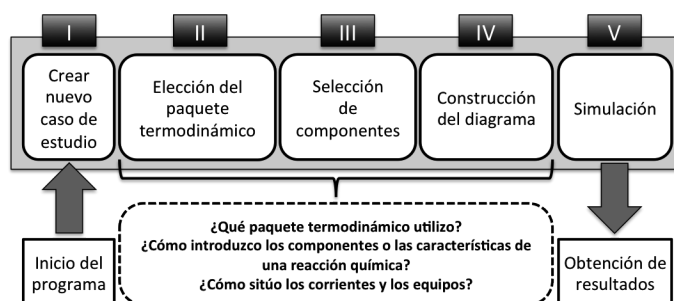


Figura 2. Diagrama del proceso a seguir para llevar a cabo la simulación por ordenador de un proceso químico con HYSYS® y preguntas frecuentes de los alumnos.

3.4. Caso de estudio: Simulación por ordenador de intercambiadores de calor

Para explicar de manera práctica la metodología seguida, se va a emplear como caso de estudio, la práctica experimental que incluye el análisis de un intercambiador de tubos concéntricos y otro de carcasa y tubos con sus distintas formas de funcionamiento. En ambos casos, se realizarán experiencias tanto con flujo en co-corriente como en contracorriente con distintos caudales y temperaturas tanto del fluido frío como del caliente, que es agua en ambos casos. Una vez realizada la experimentación deberán calcular, a partir de los conocimientos teóricos adquiridos previamente, los coeficientes globales de transmisión del calor para cada uno de los casos experimentales. Para ello, dispondrán de la bibliografía necesaria y podrán hacer uso de una hoja de cálculo que les ayudará a solventar los cálculos reiterativos entre casos.

Con la experimentación realizada, pasarán a la fase de simulación post-laboratorio. Seleccionarán las condiciones de trabajo de un caso experimental del cambiador de tubos concéntricos y otro del de carcasa y tubo, para proceder a su simulación por separado. Comenzarán indicando el paquete termodinámico a emplear, que deben deducir a partir del árbol de decisión que se les aportó y que, en cualquier caso, debe ser uno de los paquetes que emplean coeficientes de actividad, al tratarse de un sistema con agua. La fase de elección de los componentes no presenta ninguna dificultad en este caso, al tratarse únicamente de agua.

Posteriormente se crean las dos corrientes de entrada con sus consiguientes condiciones de operación y se introducen las características geométricas de cada uno de los intercambiadores mencionados: longitud, número, diámetro y material de los tubos, mismas propiedades para la carcasa, presencia o no de costra y sus características en caso necesario, etc. El intercambiador de tubos concéntricos se simula empleando la configuración predeterminada por HYSYS para el de carcasa y tubo con un único tubo y paso de carcasa. En la figura 3 se muestra, como ejemplo, el interfaz para asociar las corrientes de entrada al cambiador y crear las de salida. Como puede observarse, el diseño del interfaz es muy intuitivo y se indican claramente los datos que son necesarios introducir.

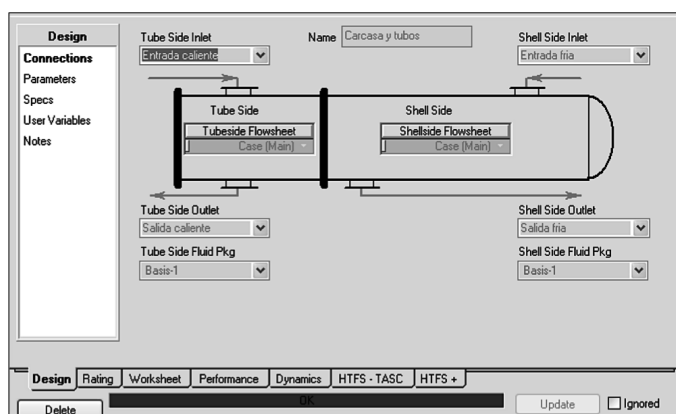


Figura 3. Ventana de introducción de especificaciones de entrada y salida a la cabeza de un intercambiador de calor como ejemplo del interfaz del simulador de procesos químicos HYSYS®.

Con ello, se pasa a la elección del método de cálculo para el intercambiador, que teniendo en cuenta que no existe cambio de fase y la relativa poca variación de temperatura de los fluidos, se recomienda el empleo del método "End Point", que supone una variación lineal de la temperatura. Esta selección ha sido explicada por el profesor en la fase de pre-laboratorio y está muy bien desarrollada en la ayuda del software.

Una vez introducida la información anteriormente comentada, el alumno debe darse cuenta que aún le queda un grado de libertad por satisfacer. La opción lógica, con la información disponible, es indicar una de las temperaturas de salida, con lo que el software calcula el coeficiente global de transmisión del calor y la temperatura de salida de la corriente restante. La comparación de los resultados experimentales con los aportados por el simulador a estas alturas del trabajo diverge de forma considerable. Este paso es crucial a la hora de proceso de enseñanza del manejo de un simulador, puesto que el alumno debe darse cuenta que el simple hecho de complimentar los grados de libertad necesarios, lo que permite la convergencia en el cálculo realizado por software, no implica una buena simulación del proceso estudiado. Los alumnos deben analizar la causa de esta divergencia y darse cuenta que no han considerado las pérdidas de energía con el medio. La introducción de la temperatura ambiente, materiales de construcción de la carcasa, así como, espesor y tipo de aislamiento de la misma, les permitirán la obtención de resultados muy próximos a los experimentales.

Una vez simulados los casos base en ambos tipos de cambiadores, se deben modificar las condiciones de ope-

ración de ambos para simular todos los casos experimentales realizados previamente en el laboratorio. Con ellos, realizarán una estadística para ver la divergencia entre los resultados experimentales y los simulados, y podrán observar las diferencias en eficacia entre intercambiadores de calor de distinto tipo y área.

En la tabla 1 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos por los alumnos mediante experimentación y simulación para dos experiencias distintas. Se observa claramente como los resultados obtenidos tanto para la temperatura caliente de salida como para los coeficientes de transmisión de calor (considerando pérdidas) son muy parecidos. Por lo general, los alumnos muestran una gran sorpresa por dicha similitud, lo que les motiva a seguir experimentando con el simulador bajo condiciones inviables en el laboratorio.

Tabla 1. Resultados obtenidos por los alumnos experimentalmente y mediante simulación por ordenador para dos experiencias distintas.

Experimentación en Planta Piloto	Simulación por ordenador				
	Calculado		Sin pérdidas	Con pérdidas	
$T_{F,S}$ (°C)	$T_{C,S}$ (°C)	U_A (kJ/h·K)	$T_{C,S}$ (°C)	U_A (kJ/h·K)	U_A (kJ/h·K)
28,6	34,9	73,6	35,4	68,1	75,7
35,4	46,8	89,9	48,6	78,3	90,8

3.5. Impacto en los alumnos

La eficacia de la metodología, así como sus ventajas e inconvenientes, se ha evaluado mediante el uso de un cuestionario realizado a los alumnos del último curso que han seguido la metodología implantada, así como, mediante una prueba pretest-posttest de conceptos básicos. El cuestionario, realizado de forma anónima por 42 alumnos, consta de nueve ítems con cuatro posibles grados de conformidad con la afirmación realizada, siendo 1 el más bajo y 4 el más alto. La fiabilidad del test se ha determinado mediante el parámetro alfa de Cronbach (Cronbach, 1951). Así, el valor de dicho parámetro es igual a 0,74 de manera que se puede considerar que el test posee una fiabilidad aceptable ($0,7 < \alpha < 0,8$) según las recomendaciones de George y Mallery (2003). En la figura 4 se muestran los enunciados y resultados obtenidos.

Existe una disparidad de opiniones en cuanto a la sencillez del manejo del simulador cuando se empieza a utilizar por primera vez. Esto puede estar relacionado con dos cuestiones, la primera es la gran diversidad en el grado de destreza de los alumnos en el manejo de otras aplicaciones informáticas, y la otra, es que en algunos casos, confunden la dificultad de la propia aplicación informática con sus propias lagunas en conceptos básicos de ingeniería química.

Por lo general, los alumnos ven fundamental el iniciar al uso del simulador mediante una serie de problemas previos a la realización de la simulación de los procesos reales. Esto indica que una metodología de introducción de conceptos "paso a paso" es más conveniente que afrontar el proceso de aprendizaje con problemas de mayor complejidad.

Por otro lado, se pone de manifiesto que los alumnos creen que el uso de simuladores es una herramienta útil para el aprendizaje, pero preferiblemente como comple-

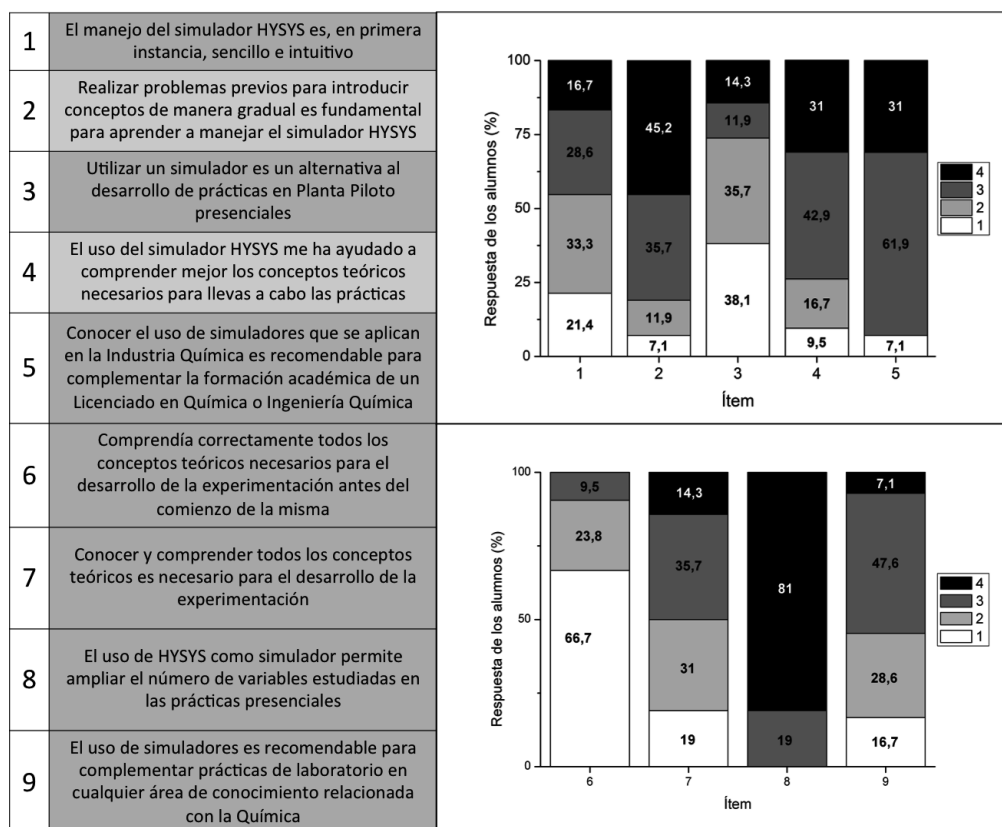


Figura 4. Resultados obtenidos para la encuesta realizada a 42 alumnos que han realizado la asignatura utilizando la nueva metodología

mento a las prácticas experimentales presenciales, no como un sustituto a éstas. Además, piensan que el uso del simulador les ha ayudado a entender mejor los conceptos necesarios para el desarrollo de las experiencias de laboratorio, uno de los principales objetivos del cambio de metodología.

Por último, son conscientes de que conocer y saber utilizar simuladores de procesos químicos es importante para la formación de un Licenciado en Química o Ingeniería Química y les será de utilidad en su futuro desarrollo profesional.

En la prueba pretest-posttest se realizaban tres preguntas acerca de la teoría y cálculo con intercambiadores de calor: Una pregunta teórica sobre los distintos tipos de mecanismos de transmisión del calor y dos cuestiones de cálculo en cambiadores de calor. La calificación media, en el caso del pretest fue de $5,38 \pm 0,60$ puntos ($N=42$; límite de confianza del 95%), mientras que para el posttest fue de $7,62 \pm 0,44$ puntos ($N=42$; límite de confianza del 95%). Los resultados ponen de manifiesto una considerable mejora de resultados. Así, la calificación media del posttest con respecto al pretest ha aumentado en $2,41 \pm 1,39$ puntos ($N=42$; límite de confianza del 95%).

3.6. Evaluación por parte del profesorado

La evaluación del profesorado, a través de su opinión personal y aun siendo subjetiva, aporta una visión general de la respuesta por parte de los alumnos. Para realizar dicha evaluación se han utilizado tres cuestiones mediante entrevista personal:

¿Los alumnos han mejorado su nivel de conocimientos?
¿Han tenido dificultades los alumnos a la hora de manejar

el simulador?

¿Se ha percibido una mayor motivación en los alumnos?

Los alumnos han visto la inclusión de las etapas de simulación como una ventaja a la hora de aportar algo de variedad y novedad a las clásicas prácticas de laboratorio y planta piloto. Sin embargo, en algunos casos lo han visto como una carga adicional de trabajo fuera del aula. Tal y como se ha reflejado en las evaluaciones pretest-posttest y en las calificaciones finales de la asignatura comparada con cursos anteriores, el aprendizaje de los alumnos ha sido más satisfactorio con la nueva metodología.

A pesar de la variedad en el nivel de informática presentada por los alumnos, la percepción general sobre este tipo de conocimientos a nivel de usuario es buena, detectándose sólo algunos casos aislados de problemas a nivel básico en ofimática. Esta carencia se intenta soslayar en la etapa pre-laboratorio del proceso enseñanza-aprendizaje. En muchos casos y especialmente para un principiante, intentar llevar a cabo el proceso de la manera más rápida posible puede fomentar el desconcierto. De esta manera, se tuvo que hacer especial énfasis en que los alumnos fueran "paso a paso".

Inicialmente los alumnos tienden a resolver los problemas planteados en el simulador de la forma más rápida posible, es decir, buscando la convergencia del cálculo sin atender a los resultados obtenidos por el simulador. Por ello, se hace especialmente importante la etapa en que los resultados experimentales no coinciden con los predichos por el software debido a la falta de información introducida en el mismo. En este punto, es donde el alumno se hace consciente que la convergencia matemática del software no implica una buena simulación del sistema.

En general, la motivación observada en los alumnos ha sido altamente satisfactoria, pero influida en muchos casos por el problema a realizar o el caso a simular. El número de tutorías con respecto a años anterior aumento considerablemente, siendo este incremento causado por las dudas en el manejo del simulador, y más concretamente sobre las etapas de toma de decisiones discutidas anteriormente.

4. CONCLUSIONES

La inclusión de un simulador de procesos en prácticas experimentales supone un esfuerzo adicional para el alumno. Sin embargo, dicha incorporación como complemento a las prácticas presenciales en el laboratorio ha sido muy bien valorada por el alumnado. Esto es debido fundamentalmente a dos hechos. Por un lado, el simulador les ha ayudado a comprender mejor los conceptos teóricos de la práctica experimental, y por otro, ven el simulador como una herramienta útil para su futuro desarrollo profesional. Además, no sólo su nivel de conocimientos ha mejorado, sino que el profesorado implicado en la docencia de la asignatura destaca la alta motivación mostrada por los alumnos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores muestran su agradecimiento a los comentarios realizados por los revisores del primer borrador, que han enriquecido el presente artículo. Además quieren mostrar su más profundo agradecimiento al Instituto de Ciencias de la Educación de la Universidad de Sevilla por promover y organizar el Programa de Formación de Profesorado Novel.

6. REFERENCIAS

1. AGARWAI, R.; LI, Y.K.; SANTOLLANI, O.; SATYRO, M.A. y VIELER, A. (2001a) Uncovering the realities of simulation. *Chemical Engineering Progress*, 97(5), pp. 42-52.
2. AGARWAI, R.; LI, Y.K.; SANTOLLANI, O.; SATYRO, M.A. y VIELER, A. (2001b) Uncovering the realities of simulation, part 2. *Chemical Engineering Progress*, 97(6), pp. 64-72.
3. AKPAN, J.P. (2001) Issues associated with inserting computer simulations into biology instruction: a review of the literature. *Electronic Journal of Science Education*, 5(3).
4. BOLTON, K.; SAALMAN, E.; CHRISTIE, M.; INGERMAN, A. y LINDER, C. (2008) SimChemistry as an active learning tool in chemical education. *Chemistry Education Research and Practice*, 9, pp. 277-284.
5. CARRILLO, A.G.; VILLAR, S.G.; NICULCAR, C.E., BAHIMA, J.C., FERNANDEZ-ROS, J.; ALVAREZ-LARENA, A. (2007) Teaching-learning methodology in engineering projects design. *Afinidad*, 64, pp. 456-463.
6. CRONBACH, L.J. (1951) Coefficient alpha and the internal structure of tests, *Psychometrika*, 16(3), 297-334.
7. CUADROS, J.; TOMAS, X.; MOLINS, J.J.; SABATE, LG. y BALFAGON, A. (2007) Development and use of a virtual laboratory for chemistry learning. *Afinidad*, 64, pp. 450-455.
8. DE JONG, T. y VAN JOOLIGEN, W.R. (1998). Scientific discovery learning with computers simulations of conceptual domains. *Review of Educational Research*, 68(2), pp. 179-201.
9. DONNELLY, D.; O'REILLY, J. y MCGARR, O. (2013) Enhancing the student experiment experience: Visible scientific inquiry through a virtual chemistry laboratory. *Research in science education*, 43(4), pp.1571-1592.
10. FEJES, M.E.; INFANTE-MALACHIAS, M.E.; NAVAS, A.M. y NUNES, C.A.A. (2008) The Process of Simulation Authoring/Creation by Chemistry Teachers: A Service Learning Experience. *Enseñanza de las Ciencias*, 26(2), pp. 281-290.
11. FERNANDES, F. (2002) Use of process simulators for the unit operations education of undergraduate chemical engineers. *Computers Applications in Engineering Education* 10, pp. 155-160.
12. GEORGE, D. y MALLERY, P. (2003) SPSS for Windows step by step: A simple guide and reference. 11.0 update (4th ed.). Boston: Allyn & Bacon.
13. GIBBONS, N.J.; EVANS, C.; PAYNE, A.; SHAH, K. y DARREN, K. (2004) Computer simulations improve university instructional laboratories. *Cell Biology Education*, 3(4) pp. 362-378.
14. GIL, V. y PAIVA J. (2006) Computer Simulations of Salt Solubility. *Journal of Chemical Education*, 83(1), pp. 170-172.
15. GRANJO, J.F.; RASTEIRO, M.G., GRANDO-FERREIRA, L.M., BERNARDO, F.P., CARVALHO, M.G. y FERREIRA, A.G. (2012) A virtual platform to teach separation processes. *Computers Applications in Engineering Education* 20, 175-186
16. NONNEL, S y MARRUGAT, I. (2005) Nuevas tecnologías de apoyo a la formación presencial: herramientas, experiencias y perspectivas, *Afinidad*, 62, 531-536.
17. MARTÍNEZ-JIMÉNEZ, P.; PONTES-PEDRAJAS, A.; POLO, J. y CLIMENT-BELLIDO, M.S. (2003) Learning in chemistry with virtual laboratories. *Journal of Chemical Education*, 80(3), pp. 356-352.
18. MOLINS, J.J.; CABRE, R.; TOMAS, X.; CUADROS, J. y BALFAGON, A. (2007) Virtual laboratory for the study of collisions. *Afinidad*, 64, pp. 442-449.
19. NICULCARA, C.E.; FERNANDEZ, J.; VILLARD, S.G.; GARCIA-CARRILLO, A., OLIVER L.V.C.; LOPEZ, L.D. y BENITEZ, M.G. (2009) Chemical Engineering project design methodology based on Cooperative Learning. *Afinidad*, 66, 7-14.
20. WINBERG, T.M. y BERG, C.A.R. (2007) Students' cognitive focus during a chemistry laboratory exercise: effects of a computer-simulated prelab. *Journal of Research in Science Teaching*, 44(8), pp. 1108-1133.
21. YERRICK, R.; LUND, C. y LEE, Y. (2013) Exploring simulator use in the preparation of chemical engineers. *Journal of Science Education and Technology*, 22(3), pp. 362-378.
22. ZACHARIA, Z.C. (2007) Comparing land combining real and virtual experimentation: an effort to enhance students' conceptual understanding of electric circuits. *Journal of Computer Assisted Learning*, 23(2), pp. 120-132.

Modelización cinética de la degradación fotoquímica de benomilo

Raquel Ibarz, Alfonso Garvín, Jordi Pagán, Albert Ibarz*
Departament de Tecnologia d'Aliments, XaRTA-UTPV. Agrotecnio Center,
Universitat de Lleida. Av. Rovira Roure, 191. 25198 Lleida (Spain)

Kinetic modeling of photochemical degradation of benomyl

Modelització cinètica de la degradació fotoquímica de benomil

Recibido: 23 de junio de 2014; aceptado: 12 de diciembre de 2014

RESUMEN

En muchos zumos de frutas y soluciones acuosas aparecen restos de plaguicidas que pueden resultar peligrosos para la salud de los consumidores, por lo que es necesario realizar tratamientos de eliminación de estos compuestos tóxicos. En el presente trabajo se presenta la aplicación de un tratamiento fotoquímico con radiación UV para eliminar benomilo (metil-1-[butilcarbamoil]-2-benzimidazol-carbamato) en solución acuosa a pH = 4, utilizando una lámpara de mercurio de media presión. Se presenta una modelización cinética de la fotodegradación, obteniendo que los resultados experimentales se ajustan de modo adecuado a una ecuación de primer orden. Se ha observado que la concentración inicial de benomilo en la solución acuosa no influye en la constante global de fotodegradación. A pesar de que el benomilo puede hidrolizarse para formar benzimidazol-2-il carbamato de metilo (MBC), la etapa fotoquímica predomina sobre la de hidrólisis en la desaparición de benomilo del medio acuoso.

Palabras clave: benomilo, fotodegradación, plaguicida, radiación UV.

ABSTRACT

Many fruit juices and aqueous solutions contain pesticide residues that can be hazardous to the health of consumers. In these cases, it is necessary to apply some treatment in order to eliminate these toxic compounds. In the present work a photochemical treatment with UV radiation has been applied to eliminate benomyl (methyl [1-[(butylamino)carbonyl]-1H-benzimidazol-2-yl]carbamate) in aqueous solution at pH = 4 using a mercury lamp medium pressure. A Photo-degradation kinetics model is presented, obtaining that the experimental data fit a first order

equation. It has been observed that the initial concentration of benomyl in the aqueous solution does not affect the overall photodegradation constant. Although benomyl can be hydrolyzed to methyl benzimidazol-2-ylcarbamate (MBC), the photochemical step predominates over hydrolysis benomyl disappearance.

Keywords: benomyl, photo-degradation, pesticide, UV radiation.

RESUM

En molts sucs de fruita i solucions aquoses apareixen pesticides que poden afectar la salut del consumidor, i això fa que sigui necessari realitzar tractaments d'eliminació d'aquests components tòxics. En aquest treball es presenta l'aplicació d'un tractament fotoquímica amb radiació UV per eliminar benomil (metil-1-[butilcarbamoil]-2-benzimidazol-carbamato) en una solució acua a pH = 4., utilitzant una làmpada de mercuri de mitja pressió. Es presenta una modelització cinètica de la fotodegradació, obtenint que les dades experimentals s'ajusten de forma adequada a una equació de primer ordre. S'ha observat que la concentració inicial de benomil en la solució aquosa no influeix en la constant global de fotodegradació. Malgrat que el benomil pot hidrolitzar-se per formar bencimidazol-2-il carbamat (MBC), l'etapa de degradació fotoquímica predomina per sobre de la d'hidròlisi en la desaparició de benomil en medi aquós.

Paraules clau: benomil, fotodegradació, plaguicida, radiació UV.

*Autor para correspondencia: aibarz@tecal.udl.cat; Tel.: (34) 973 702555

INTRODUCCIÓN

El benomilo (metil-1-[butilcarbamoil]-2-benzimidazol-carbamato) es un fungicida sistémico utilizado para controlar diversas plagas previo a la cosecha de una amplia variedad de frutas y hortalizas. Es un plaguicida estable en medios secos; sin embargo, en medio acuoso se descompone dando lugar a carbendazima y n-butilisocianato (Calmon y Sayag, 1976).

El benomilo es persistente en el medio ambiente, pudiéndose fijar en el suelo y en las superficies de las frutas y hortalizas. A modo de ejemplo, cuando este plaguicida se aplica sobre césped su vida media es de tres a seis meses, mientras que en suelo desnudo perdura de seis a doce meses (www.rap-al.org).

Tanto el benomilo como la carbendazima, formada en la hidrólisis del primero, son tóxicos, pudiendo producir toxicidad hepática, toxicidad en el desarrollo (como malformaciones en los ojos del feto y en el cerebro), efectos en la reproducción al disminuir la fertilidad, habiéndose encontrado una disminución del tamaño de los testículos y de glándulas adicionales de los machos de ratas tratadas con benomilo a una dosis de 1 mg/kg/día durante 4 meses. Además, tanto el benomilo como la carbendazima son considerados posibles cancerígenos para las personas (EPA, 2002).

Muchas frutas, previo a su almacenamiento bajo frigoconservación, son tratadas con benomilo para evitar problemas de crecimiento de hongos. Debido a ello y a los tratamientos previos en los campos de cultivo, las frutas están impregnadas de este plaguicida, y como su persistencia suele ser levada, si estas frutas se utilizan en la elaboración de zumos y derivados, muy probablemente el benomilo pasará al producto final. De hecho, en 655 muestras de zumos de naranjas, de diferentes puntos de Estados Unidos, se encontraron 21 plaguicidas diferentes, siendo los más frecuentes benomilo y carbendazima, seguidos de imazalil y tiabendazol (EFSA, 2011). Se ha encontrado que la presencia de plaguicidas en zumos de frutas con pulpa es significativamente más elevada que en los zumos frescos naturales, lo que se atribuye a la preconcentración de la pulpa durante el proceso de producción, que posteriormente es añadida a los zumos (Bedendo et al., 2012). Debido a que una gran cantidad de zumos presentan valores de pH comprendidos entre 3,5 y 4,2, en el presente trabajo se pretende estudiar la degradación de benomilo en soluciones acuosas con un pH de 4. En este estudio se presenta el posible mecanismo de fotodegradación, lo que permite obtener una ecuación cinética de primer orden, en la que se tiene en cuenta el efecto de la hidrólisis que experimenta el benomilo.

Modelo de Irradiación

Cuando se irradia una solución con una radiación electromagnética, una parte de la radiación incidente es absorbida por la solución. La capacidad de absorber la radiación se puede conocer definiendo la absorbancia como el logaritmo de la relación entre la potencia de radiación incidente (P_0) y la transmitida (P). Según se tome la base de logaritmos se obtiene dos tipos de definiciones de absorbancia:

$$A_{10} = \log \frac{P_0}{P} \quad \text{y} \quad A_e = \ln \frac{P_0}{P} \quad (1)$$

Generalmente, la absorbancia que puede medirse con los espectrofotómetros es A_{10} ; sin embargo, en las ecuaciones que rigen los modelos de absorción se utiliza A_e . La relación entre ambas absorbancias es:

$$A_e = \ln 10 \cdot A_{10}$$

Lambert-Beer propusieron una relación lineal entre la absorbancia a una determinada longitud de onda y la concentración de la sustancia que absorbe la radiación, de modo que se cumple:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot d_s \quad (2)$$

donde A_λ es la absorbancia a la longitud de onda λ , ε_λ es el coeficiente de extinción molar a la misma longitud de onda, C es la concentración de la sustancia absorbente de la radiación y d_s es la longitud de paso (camino óptico) de la luz a través de la solución.

Considerando la ley de Lambert-Beer y A_e , para cada longitud de onda, la energía radiante (P_λ) que alcanza un determinado punto (x, y, z) en el interior de la solución que procede de una fuente de radiación (lámpara) a la misma longitud de onda ($P_{0,\lambda}$) para un punto específico de la fuente, se puede expresar como:

$$P_\lambda(x, y, z) = P_{0,\lambda} \exp(-\varepsilon_\lambda C d_s) \quad (3)$$

donde $P_{0,\lambda}$ es la energía radiante emitida a la longitud de onda λ por un punto específico de la lámpara radiante, estando definida por:

$$P_{0,\lambda} = \frac{P_\lambda / L}{4\pi d^2} \quad (4)$$

en la que P_λ es la potencia de radiación total emitida por la lámpara a la longitud de onda λ , L es la longitud de la lámpara y d es el radio de la esfera definida por el punto emisor de la lámpara como centro de la esfera y el punto irradiado de la solución (x, y, z).

En el caso de un fotorreactor plano con una lámpara cilíndrica, si se considera el modelo de emisión esférico (Falgout et al., 2011b), la energía radiante que alcanza un determinado punto en el interior de la solución a partir de la energía emitida por la lámpara entera es (Figura 1):

$$I_{\lambda,L}(x, y, z) = \int_{y_L=y_0}^{y_L=y_0+L} \frac{P_\lambda / L}{4\pi d^2} \exp(-\varepsilon_\lambda C d_s) dy_L \quad (5)$$

donde d_s es el camino óptico que debe atravesar la luz en el interior de la solución e y_L es la coordenada que define cada punto específico de la lámpara.

La potencia radiante absorbida por cada uno de los puntos del interior de la solución es:

$$P_{abs,\lambda}(x, y, z) = P_{\lambda,L}(x, y, z) \varepsilon_\lambda C \quad (6)$$

La potencia radiante total absorbida por el volumen total de la solución a una longitud de onda λ es:

$$P_{abs,\lambda} = \int_{x=0}^{x=A} \int_{y=0}^{y=B} \int_{z=0}^{z=C} \varepsilon_\lambda C \frac{P_\lambda}{4\pi L} \int_{y_L=y_0}^{y_L=y_0+L} \frac{\exp(-\varepsilon_\lambda C d_s)}{d^2} dy_L dx dy dz \quad (7)$$

donde

$$d^2 = (x_0 - x)^2 + (y_L - y)^2 + (z_0 + z)^2; \quad d_s = \frac{z}{\sin \beta}; \quad \sin \beta = \frac{z_0 + z}{d} \quad (8)$$

ecuación que se debe calcular mediante métodos numéricos. La potencia de radiación total absorbida es la suma de $P_{abs,\lambda}$ para todas las longitudes de onda en las que la emisión de la lámpara coincide con la absorción de la solución.

$$P_{abs}(V) = \sum_{\lambda} P_{abs,\lambda} \quad (9)$$

Dividiendo por el volumen, la energía radiante total absorbida por unidad de volumen se obtiene dividiendo por el volumen de reacción:

$$P_{abs} = \frac{P_{abs}(V)}{V} \quad (10)$$

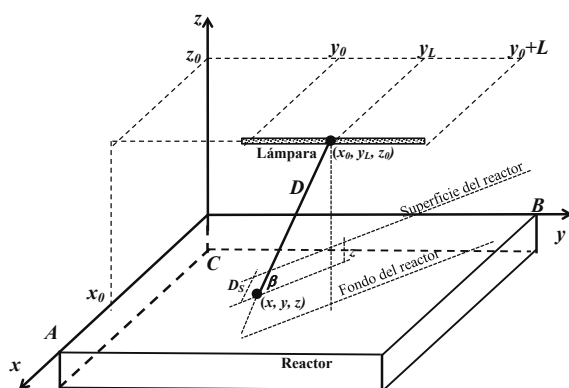
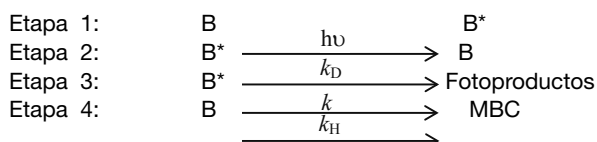


Figura 1. Esquema de un fotoreactor plano

Cinética de fotodegradación de benomilo

El mecanismo cinético de degradación fotoquímica de benomilo es el propuesto en un trabajo anterior (Ibarz et al., 1996). Se supone un mecanismo en cuatro etapas, en una primera etapa la molécula de benomilo (B) absorbe la radiación incidente para pasar a un estado excitado (B^*). Esta molécula excitada puede volver a su estado fundamental, o bien degradarse para dar fotoproductos. A estas tres etapas se añade una de hidrólisis del benomilo, que en medio ácido conduce a la formación de carbendazima (MBC – bencimidazol-2-il carbamato de metilo).



La energía absorbida por unidad de volumen por el benomilo en la primera etapa del mecanismo propuesto (P_{abs}) posee unidades de einsteins (mol de fotones) por unidad de volumen y unidad de tiempo, y se puede calcular de acuerdo con el modelo de radiación descrito anteriormente:

$$P_{abs} = \sum_{\lambda} P_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} C_B \quad (11)$$

Suponiendo estado pseudo-estacionario para el intermedio excitado (B^*), se obtiene que la velocidad intensiva de reacción para el benomilo se puede expresar como:

$$r_B = -K_B P_{abs} - k_H C_B \quad (12)$$

En la que K_B es una constante adimensional que depende de k , k_D y k_H de modo que:

$$K_B = 1 - \frac{k_D}{k + k_D} = \frac{1}{1 + \frac{k_D}{k}} \quad (13)$$

De acuerdo con el mecanismo propuesto, la constante K_B representa el rendimiento cuántico de la fotodegradación global, es decir los moles de benomilo degradados por mol de fotones (einstein) absorbidos.

Si el tratamiento fotoquímico se lleva a cabo en un reactor perfectamente agitado de volumen V , trabajando en discontinuo, al realizar un balance de benomilo se obtiene:

$$\frac{dC_B}{dt} = -K_B P_{abs} - k_H C_B \quad (14)$$

La potencia de radiación absorbida (P_{abs}) depende de la concentración de benomilo (C_B) en la solución reactante. Se puede definir una función de radiación (k_R), que sea la relación entre la potencia de radiación absorbida y la concentración:

$$k_R = \frac{P_{abs}}{C_B} \quad (15)$$

Al introducir la ecuación 15 en la 14 se obtiene:

$$\frac{dC_B}{dt} = -(K_B k_R + k_H) C_B \quad (16)$$

La función radiación puede variar a lo largo del proceso de radiación. Sin embargo, si k_R no presenta una variación muy grande, se puede tomar un valor medio aproximadamente constante y la ecuación 16 se puede integrar, obteniendo:

$$C_B = C_B^0 \exp(-m_B t) \quad (17)$$

donde:

$$m_B = K_B k_R + k_H \quad (18)$$

Como se observa en la ecuación 17, a partir del mecanismo cinético propuesto, la degradación fotoquímica del benomilo se puede ajustar a un modelo cinético de primer orden, con una constante global de fotodegradación m_B .

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de las muestras a irradiar. Se prepararon dos soluciones acuosas de benomilo a pH 4, con un contenido en pesticida de 25 y 40 mg/L. Para ello, se pesó la cantidad adecuada de benomilo y se disolvió en 25 mL de metanol, esta solución se llevó a un matraz aforado de 1 L y se enrasó con la solución tampón. Para la preparación de las soluciones tamponadas se utilizaron mezclas de ácido cítrico 0,1 M y Na_2HPO_4 0,2M.

Tratamiento con radiación UV. El tratamiento fotoquímico con radiación UV es similar al descrito por Falguera et al. (2011), que esencialmente consiste en una cámara oscura que contiene el tanque de reacción y la lámpara UV. La muestra a irradiar, consistente en 800 mL de solu-

ción de benomilo, se coloca en un tanque de metacrilato de 22x15x10 cm, donde alcanza una altura aproximada de 2,42 cm. Con el fin de controlar la temperatura de las muestras se dispone de un sistema de refrigeración consistente en un serpentín metálico alimentado con agua fría, lo que permite mantener la temperatura de la muestra a un valor determinado con una diferencia máxima de $\pm 1^\circ\text{C}$. Se trabajó a una temperatura de 25°C . Para asegurar que el tanque está perfectamente agitado se utilizó un agitador magnético. La fuente de irradiación es una lámpara de mercurio de media presión Philips HPM 12 (Philips, Eindhoven, The Netherlands) de 460 W de potencia nominal que emite en el intervalo de 250 a 740 nm, con una potencia real de $1,38 \cdot 10^{-3}$ einstein/s. En la Figura 2b se muestra el espectro de emisión de esta lámpara, en la que P_λ es la potencia de la misma para las diferentes longitudes de onda de emisión. La distancia entre la lámpara y la superficie de la disolución fue de 22,5 cm. Una vez encendida la lámpara, se esperó 10 minutos antes de introducir la muestra a irradiar en el interior de la cámara. Las soluciones que contenían benomilo se irradiaron, tomando muestras a intervalos de tiempo definidos. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado.

Cuantificación de benomilo. Con el fin de cuantificar el benomilo, se utilizó un equipo HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity. Se utilizó una columna utilizada de fase reversa C-18 (apolar hidrófoba) ZORBAX Eclipse Plus, de 100 mm de longitud, con un diámetro de 4,6 mm y el tamaño de partícula de la fase estacionaria es 3.5 micras. Se utilizó un detector UV a 286 nm. Como fase móvil se utilizó agua/acetonitrilo (40/60), con un caudal de 1.5 mL/min. Se inyectaron 100 μL de muestra.

Espectro de absorción. Para la obtención del espectro de absorción de benomilo se preparó una solución de 11 mg/L, realizándose un barrido de longitudes de onda entre 200 y 600 nm con un espectrofotómetro Helios Gamma (Termo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA), utilizando una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso.

pH. El pH de las muestras se midió con un pHmetro Crison microPH 2000 (Crison Instruments, S.A., Alella, España).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cálculo de la función de radiación k_R

En la Figura 2a se muestra el espectro de absorción de una solución de benomilo (11 mg/L). Se observa que entre las longitudes de onda de 250 a 310 nm, este compuesto presenta valores apreciables de absorción, existiendo dos picos con máximos para las longitudes de onda de 274,5 y 281,5 nm. Si se observa el espectro de emisión de la lámpara, existen picos que se encuentran en este intervalo de longitudes de onda, lo que indica que el benomilo quedará afectado por la emisión de esta lámpara. A partir de la Figura 2 es posible llegar a obtener los valores del coeficiente de extinción molar a aquellas longitudes de onda coincidentes del espectro de absorción de benomilo y las de emisión de la lámpara. Asimismo, es posible obtener los coeficientes de absorción a las mismas longitudes de onda, para una concentración en benomilo de 11 mg/L (Tabla 1). Los valores del coeficiente de absorción son ba-

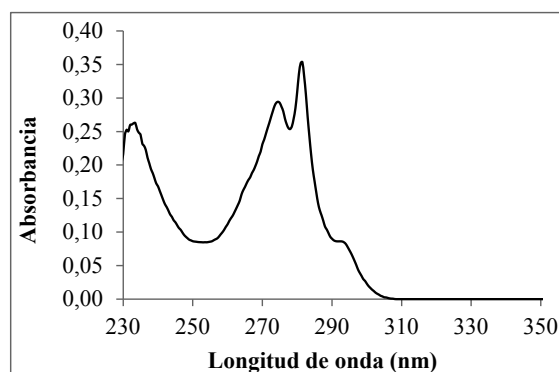
jos, lo que indica que la radiación incidente puede penetrar a través de la solución de benomilo.

Para obtener el valor de la radiación absorbida para una determinada concentración de benomilo y para cada longitud de onda es necesario resolver la ecuación 7. Para ello, se utiliza una hoja de cálculo, llevando a cabo la integración de la ecuación utilizando el método de Simpson. También es posible obtener el valor de radiación que llega a la superficie de la solución reactante, así como la que llega al fondo del reactor para una determinada concentración de benomilo. Por integración de la ecuación 7 se obtiene que a la superficie del reactor llegaba una energía radiante de 1,179 W. La cantidad de energía radiante que llega al fondo del reactor depende de la concentración de benomilo de la disolución; así, para cuando la solución contenía 50 mg/L, al fondo del reactor llegaba 0,266 W, lo que representa un 22,6% de la radiación en la superficie. La energía total que absorbía una solución de benomilo de 50 $\mu\text{g/L}$, en todo el volumen de reacción y para todas las longitudes de onda a las que absorbe el benomilo, fue de 10,226 W.

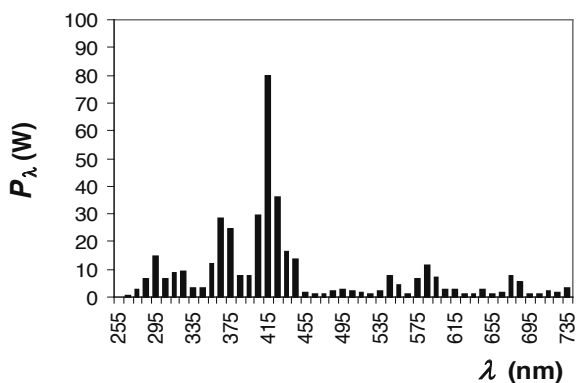
A partir de la ecuación 15, con los valores de la radiación absorbida por la solución de benomilo ($P_{\text{abs,B}}$) en el intervalo de concentraciones desde el inicio al final del experimento, es posible obtener el correspondiente valor medio de la función de radiación (k_R). El valor medio obtenido ha sido $k_R = 0,0311$ einsteins/(mol·s).

Tabla 1.- Energía emitida por la lámpara, coeficiente de extinción molar y coeficiente de absorción (benomilo 11 mg/L), para longitudes de onda seleccionadas.

λ (nm)	ϵ_λ (L·mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$\mu_\lambda = \alpha_\lambda$ (cm ⁻¹)	$W_{L,\lambda}$ (W)
250	5241,1	0,199	
255	5198,7	0,197	0,1792
260	6769,8	0,257	0,2685
265	10148,6	0,385	0,3577
270	14006,7	0,532	1,2079
275	17749,5	0,674	2,0580
280	18726,1	0,711	3,6240
285	10664,2	0,405	5,1899
290	5471,6	0,208	8,6800
295	4434,3	0,168	12,1699
300	1407,3	0,053	8,7700
305	169,9	0,006	5,3692



(a)



(b)

Figura 2 a) Espectro de absorción de una solución acuosa de benomilo de 11 mg/L

(b) Espectro de emisión de la lámpara HPM 12.

Fotodegradación de benomilo en solución acuosa

En la Figura 4 se muestra la evolución de la concentración de benomilo con el tiempo de irradiación, a pH = 4, para dos concentraciones iniciales diferentes de benomilo (40 y 25 mg/L). La evolución de la concentración de benomilo con el tiempo de irradiación muestra una disminución que podría ajustarse a una caída exponencial. Es por ello que se ha supuesto un modelo cinético de primer orden, de modo que la variación del contenido de benomilo con el tiempo de irradiación se puede ajustar a la ecuación 17. Cabe mencionar que en esta constante global de degradación (mB) se incluye la energía absorbida por la disolución. En la Tabla 2 se muestran los parámetros del ajuste para los dos experimentos, con distinto contenido inicial de benomilo. Tanto los estimados de los parámetros como el ajuste han resultado significativos a un nivel de confianza del 95%. Los valores de la constante de fotodegradación son $2,47 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $2,54 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para las concentraciones de 50 y 25 mg/L, respectivamente. Se observa que los valores de la constante de degradación son similares, con una desviación de aproximadamente un 2,8%. Debido a ello, se puede concluir que la concentración inicial de benomilo en la solución no influye en el valor de la constante cinética global de fotodegradación. Para el valor de la constante global de fotodegradación se toma un valor medio $m_B = 2,505 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Tabla 2.- Parámetros de los ajustes a una ecuación cinética de primer orden para la fotodegradación de benomilo a pH = 4.

$C_{\text{Inicial}} \text{ (mg/L)}$	$C_0 \text{ (mg/L)}$	$m_B \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
40	36.8	0.0247	0.9902
25	22.0	0.0254	0.9877

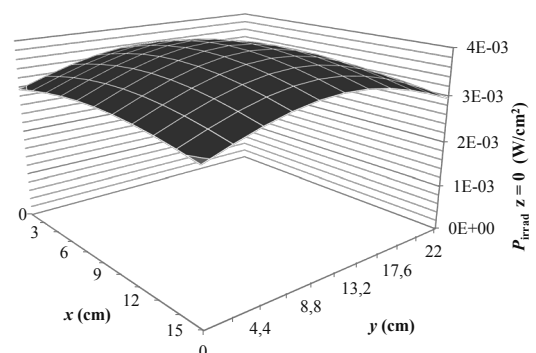
La degradación fotoquímica se ha llevado a cabo en medio acuoso ácido (pH = 4), por lo que el benomilo experimentará hidrólisis para formar MBC. Calmon y Sayag (1976) estudiaron el efecto del pH sobre la cinética de hidrólisis del benomilo. Observaron que cuando el medio del pH era inferior a 2,5 existía una inhibición de la hidrólisis por acción del ácido. Sin embargo, para valores de pH comprendidos entre 2,5 y 7 la hidrólisis no depende de la acidez del medio. En este intervalo de valores del pH obtuvieron que la constante de hidrólisis del benomilo presenta un valor de $k_H = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

A partir de los valores de m_B , k_H y k_R , utilizando la ecuación

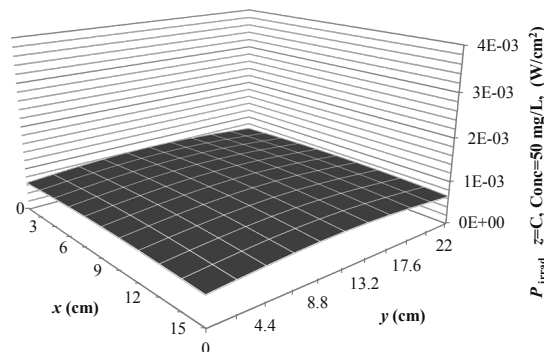
18 es posible obtener el valor de la constante $K_B = 0,0118 \text{ mol/einstein}$. El valor de esta constante representa el rendimiento cuántico del proceso de degradación fotoquímica del benomilo, es decir, los moles degradados por cada mol de fotones absorbidos.

A partir de la ecuación 13 y con el valor del rendimiento cuántico es posible obtener el valor de la relación $\frac{k_D}{k} = 84$. Esto indica que, en el mecanismo cinético propuesto, la etapa b) de retorno al estado fundamental predomina sobre la etapa c) de formación de fotoproductos. Asimismo, con el fin de evaluar el efecto de la etapa d) de hidrólisis se comparan las etapas de formación de fotoproductos y de hidrólisis mediante la relación: $\frac{K_B k_R}{k_H} = 7,34$.

Lo que indica que en la desaparición de benomilo el mecanismo de degradación fotoquímica predomina sobre la etapa de desaparición por hidrólisis.



(a)



(b)

Figura 3.- Potencia de radiación en la superficie (a) y en el fondo (b) de un fotoreactor. La Figura b se ha obtenido para una solución de benomilo de 50 mg/L

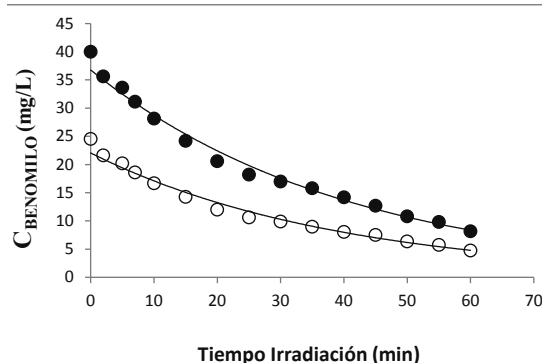


Figura 4.- Evolución de la concentración relativa de benomilo con el tiempo de irradiación a pH=4

CONCLUSIONES

El tratamiento con radiación UV provoca la degradación de benomilo en solución acuosa, pudiéndose describir dicha fotodegradación mediante un mecanismo cinético de primer orden. Se ha observado que la concentración inicial de benomilo en la solución acuosa no influye en la constante global de fotodegradación. Se ha obtenido que la etapa de desactivación del benomilo, activado por la absorción de la radiación, es superior a la etapa de formación de fotoproductos. Asimismo, en la desaparición de benomilo predomina la degradación fotoquímica sobre la etapa de hidrólisis.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bedendo, G.C.; Jardim, I.C.; Carasek, E. (2012). Multiresidue determination of pesticides in industrial and fresh orange juice by hollow fiber microporous membrane liquid-liquid extraction and detection by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 88, 573-580
2. Calmon, J.P.; Sayag, D.R. (1976). Kinetics and mechanisms of conversion of methyl 1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazolecarbamate (benomyl) to methyl 2-benzimidazolecarbamate (MBC). *J. Agric. Food Chem.*, 24(2), 311-314.
3. EFSA (European Food Safety Authority) (2011). The 2009 European Union report on pesticides residues in foods. *EFSA Journal*, 9(11), 2430
4. EPA (2002). United States Prevention, Pesticides EPA-738-R-02-011. Environmental Protection and Toxic Substances. July 31, 2002. Agency (7508C). Reregistration Eligibility Decision (RED) Benomyl.
5. Falguera, V.; Pagán, J.; and Ibarz, A. (2011). Effect of UV radiation on enzymatic activities and physicochemical properties of apple juices from different varieties. *LWT-Food Science and Technology*, 44: 115-119.
6. Falguera, V.; Esplugas, S.; Vicente, M.; Ibarz, A. (2011b). Modeling of absorbed radiation profiles in a system composed by a plane photoreactor and a single lamp. *Food Research International*, 44, 3111-3114.
7. Ibarz, A.; Panadés, R.; Tejero, J.M. (1996). Fotodescomposición de benomilo en solución acuosa. *Afinidad*, 53(461), 53-56

Recursos electrónicos:

http://www.rap-al.org/articulos_files/Benomil_Enlace_81.pdf (conectado mayo 2014)

Relación entre entalpías de inmersión de carbones activados modificados en su química superficial en diferentes líquidos y sus características fisicoquímicas

Paola Rodríguez Estupiñán¹, Liliana Giraldo¹, Juan Carlos Moreno-Piraján^{2*}

¹Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Bogotá, Colombia. ²Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y calorimetría, Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia.

Relationship between enthalpy of immersion of activated carbons modified at their surface chemistry in different liquids and their physicochemical characteristics

Relació entre entalpies d'immersió de carbons activats modificats en la seva química superficial en diferents líquids i les seves característiques fisicoquímiques

Recibido: 24 de agosto de 2013; aceptado: 24 de mayo de 2014

RESUMEN

Se determinan entalpías de inmersión de carbones activados modificados químicamente en benceno, diclorometano, tetracloruro de carbono y agua; que presentan los valores mayores para la inmersión de los sólidos en diclorometano en un rango de -96 a -155 Jg^{-1} y para la inmersión en agua valores entre -32 y -66 Jg^{-1} . Los carbones activados presentan valores de área BET y volúmenes de microporos entre 783 y $935 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $0,31$ y $0,37 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ respectivamente.

Se determinaron entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de Ni(II) de 500 mgL^{-1} . Para las entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones de Ni(II) el mayor valor se obtiene para el carbón activado oxidado con ácido nítrico, de $-69,2 \text{ Jg}^{-1}$, que indica la influencia de la química superficial en el proceso de adsorción del ion desde solución acuosa. Se obtiene una relación directa entre la entalpía de inmersión de los sólidos en la solución y la capacidad de adsorción.

Palabras clave: Carbón activado; entalpía de inmersión; benceno; diclorometano; tetracloruro de carbono; agua, solución de Ni(II) .

SUMMARY

Immersion enthalpies of chemically modified activated carbon in benzene, dichloromethane, carbon tetrachloride and water were determined which present higher values for the immersion of the solids in dichloromethane at a range of -96 to -155 Jg^{-1} and for immersion values in water between -32 and -66 Jg^{-1} . Activated carbons have BET area values and micropore volumes between 783 and $935 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and 0.31 and $0.37 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectively.

Immersion enthalpies of activated carbons in Ni(II) aqueous

solutions of 500 mgL^{-1} were determined. For immersion enthalpies of activated carbons in Ni(II) solutions the highest value was obtained for the oxidized activated carbon with nitric acid, -69.2 Jg^{-1} , indicating the influence of surface chemistry on the ion adsorption process from aqueous solution. Obtain a direct relationship between the immersion enthalpy of solids in the solution and the adsorption capacity.

Keywords: Activated carbon; immersion enthalpy; benzene; dichloromethane; carbon tetrachloride; water; Ni(II) solution.

RESUM

Es determinen entalpies d'immersió de carbons activats modificats químicament en benzè, diclorometà, tetraclorur de carboni i aigua; que presenten els valors més grans per a la immersió dels sòlids en diclorometà en un rang de -96 a -155 Jg^{-1} i per a la immersió en aigua valors entre -32 i -66 Jg^{-1} . Els carbons activats presenten valors d'àrea BET i volums de microporos entre 783 i $935 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ i $0,31$ i $0,37 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivament. Es van determinar entalpies d'immersió dels carbons activats en solucions aquoses de Ni(II) de 500 mgL^{-1} . Per a les entalpies d'immersió dels carbons activats en solucions de Ni(II) el major valor s'obté per al carbó activat oxidat amb àcid nítric, de $-69,2 \text{ Jg}^{-1}$, que indica la influència de la química superficial en el procés d'adsorció de l'ió en solució aquosa. S'obté una relació directa entre l'entalpia d'immersió dels sòlids en la solució i la capacitat d'adsorció.

Paraules clau: Carbó activat; entalpia d'immersió; benzè; diclorometà; tetraclorur de carboni; aigua, solució de Ni(II) .

* Autor de correspondencia jumoreno@uniandes.edu.co

INTRODUCCION

La entalpía de inmersión, ΔH_{imm} , de un sólido en un líquido es un parámetro de caracterización del sólido que depende del líquido de inmersión, de la temperatura y de la presión, que permite evaluar las interacciones entre el sólido y el líquido^(1,2). Las interacciones pueden ser de tipo específicas o no específicas y la magnitud de la entalpía que se genera dependerá de la intensidad de la interacción⁽¹⁻⁴⁾. Las interacciones entre el sólido y el líquido pueden corresponder a la formación de una capa de moléculas sobre el sólido y por tanto la energía resultante se relaciona con parámetros superficiales, como se muestra en el modelo desarrollado por Dubinin y Stoeckli, en el que para un sólido microporoso, la entalpía de inmersión se relaciona con el calor neto de adsorción y por tanto la mayor contribución a la entalpía se debe a la presencia de microporos⁽⁴⁻⁶⁾. Stoeckli estableció la relación entre la entalpía de inmersión de carbones activados en diversos líquidos orgánicos y los parámetros obtenidos por la adsorción de vapores de los mismos líquidos sobre el sólido. Esta relación es descrita por la ecuación de Stoeckli y Krahenbuehl⁽⁴⁻⁶⁾:

$$-\Delta H_i = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2 V_m} \quad (1)$$

Donde β es el coeficiente de afinidad del adsorbato, E_0 , es la energía libre característica de la adsorción del vapor de referencia, W_0 , es el volumen total de microporos del sólido, α es el coeficiente de expansión térmica a la temperatura T y V_m es el volumen molar del líquido⁽⁷⁾. Si los sólidos tienen una pequeña superficie externa, la entalpía experimental, ΔH_{exp} , también contiene una contribución debida a la superficie externa (S_{ext}).

Como se pueden utilizar líquidos con diferentes dimensiones moleculares, es posible obtener una distribución de tamaño de poros con una relativa sencillez experimental. También es posible calcular el área superficial del sólido si se utiliza como referencia un material no poroso de la misma naturaleza química que la muestra en estudio⁽⁸⁾.

Las entalpías de inmersión de un sólido en diferentes líquidos son usualmente diferentes, por lo tanto la magnitud de la entalpía de inmersión dependerá de la extensión del área superficial del sólido, así para un sistema sólido-líquido, la energía de inmersión se incrementa con el área superficial del sólido y de la naturaleza química de la superficie y del líquido de inmersión, por consiguiente, si el líquido es polar, la energía de inmersión incrementa con la polaridad de las funciones químicas sobre la superficie del sólido⁽⁹⁾.

La determinación de la entalpía de inmersión de un sólido en un solvente apolar, se usa como referencia el benceno, y en agua permite calcular el factor de hidrofobicidad, f_h , como la relación entre los valores de tales entalpías. Así si el carbón activado presenta pocos grupos de oxígeno en su superficie tendrá mayores valores del factor hidrofóbico y alta afinidad por adsorbatos apolares⁽¹⁰⁾.

La entalpía de inmersión de carbones activados en agua permite evaluar la polaridad de su superficie, bajo el supuesto que las moléculas de agua interactúan principalmente con los grupos superficiales oxigenados localizados en los sitios polares en los bordes de las capas grafénicas^(2,11), incluso se ha encontrado que la entalpía aumenta linealmente con la concentración de los sitios ácidos presentes en la superficie del sólido⁽¹²⁾.

Cuando se desea tener información sobre los efectos térmicos que se presentan entre el sólido y un soluto

disuelto en el solvente, se utilizan soluciones de tales solutos para conocer la interacción energética con los grupos funcionales que se encuentren en la superficie del sólido. Se puede entonces, relacionar la entalpía que se genera por la inmersión del carbón activado en una fase acuosa que contiene el soluto de interés, con la capacidad de adsorción que presente el sólido hacia este⁽¹³⁾.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para las entalpías de inmersión de carbones activados obtenidos por modificación de la química superficial de un carbón activado granular, CAG, preparado a partir de cáscara de coco, en diferentes líquidos: benceno, diclorometano, tetracloruro de carbono, agua y solución de 500 mgL⁻¹ de Ni(II). Las características texturales y químicas de los carbones activados se relacionan con las entalpías de inmersión

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los carbones activados

Se obtuvo un grupo de carbones activados tomando como sólido de partida un carbón activado granular preparado a partir de cáscara de coco CAG, el cual se oxida con ácido nítrico 6 M y peróxido de hidrógeno 10 M, CAGoxN y CAGoxP, dos porciones de cada muestra fueron tratadas una a 450 °C y otra a 750 °C en atmósfera de nitrógeno, CAGoxN450, CAGoxN750 y CAGoxP450, CAGoxP750, y un último carbón activado se obtiene al calentar el carbón activado de partida a 900 °C, CAG900.

Caracterización Textural

Los parámetros texturales área superficial y volumen de poros, de los carbones activados fueron evaluados por adsorción física de N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C en un equipo automático Autosorb 3B, Quantachrome., el área superficial aparente y el volumen de microporo se determinaron mediante los modelos de BET y de Dubinin – Radushkevich respectivamente.

Caracterización Química

Acidez y Basicidad Total

Los parámetros de acidez y basicidad total fueron evaluados por el método de Boehm⁽¹⁴⁾, para esto se pesó 1,000 g de cada muestra y se le adicionaron 50 mL de una solución 0,1 M de NaOH para determinar la acidez, o 50 mL de una solución de HCl 0,1 M para determinar la basicidad, considerando que en cada mezcla se neutraliza los grupos ácidos y básicos presentes en la superficie de los carbones activados. Las mezclas se mantuvieron a una temperatura de 298 K y agitación constante durante 5 días, al finalizar este tiempo de equilibrio se toma una alícuota de 10 mL de cada solución sobrenadante y se titula con una solución de NaOH o HCl previamente estandarizada, según corresponda.

Punto de carga Cero

La determinación del pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} , se evaluó mediante el método de titulación de masas⁽¹⁵⁾, para lo cual se pesa diferentes cantidades de carbón activado entre 0,010 y 0,600 g, se coloca en frascos de vidrio de 50 mL y se adiciona 10 mL de una solución 0.1 M de NaCl. Las mezclas se mantuvieron a temperatura de 298 K y agitación constante durante 2 días, posteriormente se midió el pH de cada solución con un pHmetro CG 840B Schott.

Determinación de isotermas de adsorción de Ni(II) en solución acuosa.

Se prepararon 5 soluciones de concentración conocida entre 100 a 500 mgL⁻¹. Se colocaron 50 mL de cada una de las soluciones de Ni(II), en frascos de vidrio con tapa

de 100 mL. Luego se agregan 0,500 g de la muestra de carbón activado a la solución. Las mezclas se mantuvieron a temperatura de 298 K y agitación constante durante 100 horas hasta que se alcanza el equilibrio. Al finalizar este tiempo de equilibrio la mezcla se filtra para remover el carbón activado y se determina la concentración de Ni(II) remanente por absorción atómica en un equipo Perkin Elmer, ANALYST 300 ⁽¹⁶⁾.

Determinación de entalpías de inmersión

Las entalpías de inmersión de los carbones activados en los solventes y la solución acuosa de Ni(II) 500 mg L⁻¹ fueron determinadas en un microcalorímetro de conducción calor que cuenta con una celda en acero inoxidable con una capacidad de 15 mL en la que se colocan 10 mL del líquido de inmersión. Se pesan 100 mg de cada carbón activado en un ampollita de vidrio con un pico frágil que se coloca en la celda calorimétrica y se empieza a capturar el potencial eléctrico por aproximadamente 40 minutos hasta obtener una línea base estable, se realiza la inmersión de la muestra, se registra el aumento de potencial producto del mojado del sólido, se espera hasta que se regrese nuevamente la línea base y se procede a realizar la calibración eléctrica ^(17, 18).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización textural de los carbones activados obtenidos determinados a partir de las isothermas de N₂ y CO₂ a -196 °C y 0 °C respectivamente, que muestran los cambios que se producen en estas características por los tratamientos químicos y térmicos que se realizaron a los sólidos. Se presentan el área superficial, calculada por el modelo BET, el volumen de microporo, Wo, estimado por el modelo DR y la microporosidad estrecha, Vn, de los materiales que se evalúa por la aplicación del modelo DR a los datos experimentales obtenidos de la isoterma de adsorción de CO₂.

En la Tabla 1 también se presentan los resultados obtenidos para la acidez y basicidad total y para el pH en el punto de carga cero, que refleja los cambios que ocurren en la superficie de los carbones activados con los diferentes procesos de oxidación y térmicos.

Tabla 1. Características texturales y química de los carbones activados.

Carbón activado	N ₂		CO ₂	Acidez	Basicidad	pH _{PZC}
	Área BET (m ² g ⁻¹)	Wo (cm ³ g ⁻¹)	Vn (cm ³ g ⁻¹)	Total (Moléculas/nm ²)	Total (Moléculas/nm ²)	
CAG	842	0,34	0,35	0,141	0,065	5,4
CAG 900	876	0,35	0,28	0,032	0,191	8,9
CAGoxN	816	0,32	0,38	0,290	0,036	3,4
CAGoxN 450	903	0,35	0,37	0,179	0,069	7,9
CAGoxN 750	935	0,37	0,35	0,039	0,172	8,2
CAGoxP	873	0,35	0,36	0,204	0,073	6,2
CAGoxP 450	783	0,31	0,32	0,126	0,197	7,2
CAGoxP 750	888	0,35	0,34	0,058	0,201	8,7

Los resultados obtenidos muestran que el carbón activado sometido al tratamiento de oxidación con ácido nítrico, CAGoxN, presentan un decrecimiento en el área superficial

y en el volumen de microporo, Wo, con respecto al carbón activado de partida, este comportamiento se debe a que el tratamiento de oxidación favorece la formación de grupos oxigenados superficiales que se localizan en los bordes de las aperturas de los poros lo cual limita la accesibilidad de la molécula de nitrógeno a las estructuras porosas ⁽¹⁹⁾, de acuerdo con trabajos reportados los grupos desarrollados son de tipo ácido específicamente ácido carboxílico y carbonilo ⁽²⁰⁾, además en la modificación de sólidos con soluciones de HNO₃ se presenta también el colapso de estructuras porosas, este último efecto explica el incremento en el volumen de mesoporosidad.

En el carbón activado oxidado con peróxido de hidrógeno se observa un aumento en el área superficial cercano al 7,0 % con respecto a la muestra CAG, ya que sumado al proceso de formación de grupos superficiales oxigenados también se produce la apertura de estructuras porosas ⁽²⁰⁾. Los tratamientos térmicos a 450 y 750 °C sobre los carbones activados, que producen la descomposición de grupos oxigenados, muestran cambios en los valores del área superficial, un aumento para el carbón CAGoxN y para el CAGoxP una disminución y para la temperatura más alta un aumento.

La oxidación, con las soluciones de HNO₃ y de H₂O₂, produce la formación de grupos funcionales superficiales, en cuanto al proceso de oxidación con el ácido nítrico es más efectivo en la formación de grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado ⁽²¹⁾, el aumento de estos grupos es cercano al triple, con respecto a la muestra original. El peróxido de hidrógeno presenta un menor efecto en cuanto a la disminución del carácter básico de la superficie, esto lleva a un aumento en el pH_{PZC}, que para la muestra CAGoxP es de 6,2.

Se determinan las entalpías de inmersión en diferentes líquidos, tres de estos apolares que presentan una interacción no específica con la superficie del sólido y agua y una solución de 500 mgL⁻¹ de Ni(II) los cuales presentan interacciones específicas con los grupos químicos de la superficie de los carbones activados. El benceno es el solvente que se toma como referencia ya que para este el coeficiente de afinidad se define como 1, en este trabajo también se emplean los solventes apolares con diferentes tamaños moleculares con el propósito de observar el cambio en la entalpía de inmersión debido al acceso de cada molécula a la superficie del carbón activado ⁽²²⁾. En la Figura 1 se presentan los termogramas obtenidos para la inmersión de los carbones activados CAG900 y CAGoxN en benceno.

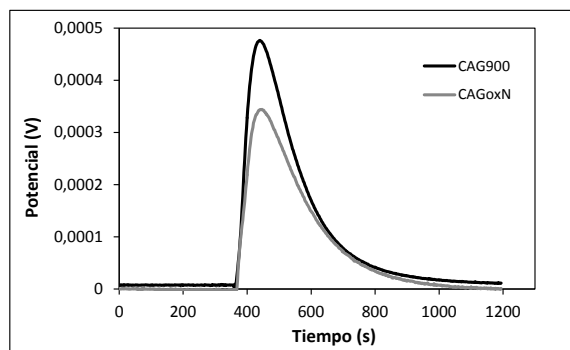


Figura 1. Termogramas de la inmersión de los carbones activados CAG900 y CAGoxN en benceno

Como el área bajo la curva de potencial en función del tiempo es proporcional al calor que se genera en la

inmersión del sólido en el líquido se observa que el carbón activado CAG900 que se ha sometido a un proceso de térmico a 900 °C en el que se eliminan buena parte de los grupos superficiales y que presenta con respecto al carbón activado de partida, CAG, un aumento en el pH_{PZC} , muestra un pico mayor porque se establecen más interacciones con la superficie dado que el valor del área superficial es mayor; en contraste el carbón activado CAGoxN presenta un pico menor.

En la Figura 2 se presentan los termogramas obtenidos cuando se sumergen los carbones activados CAG y CAG900 en agua, como el primero tiene mayor contenido de grupos oxigenados y por tanto establece una mayor interacción específica con el agua, presenta el pico más alto. El valor de la entalpía de inmersión suministra información de la energía que se manifiesta entre la superficie y las moléculas polares del agua ⁽²³⁾.

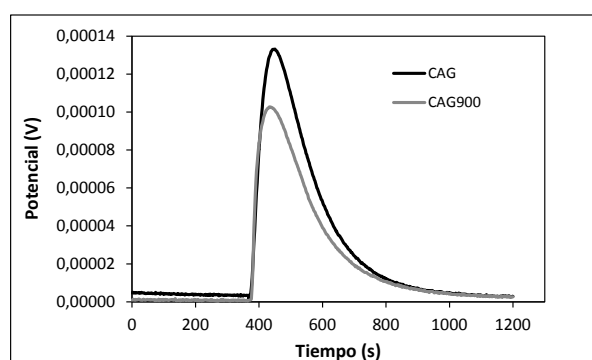


Figura 2. Termogramas de la inmersión de los carbones activados CAG y CAG900 en agua

Una vez se obtienen los termogramas de la inmersión de los sólidos en cada uno de los líquidos, se calculan las entalpías de inmersión y estas se pueden relacionar con las características texturales y químicas de los carbones activados. En la Figura 3 se muestra la relación que se obtiene entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y el volumen de microporo de estos, que constituye una de las representaciones frecuentes para dichos parámetros de caracterización, y para carbones activados microporosos es directamente proporcional ^(24, 25).

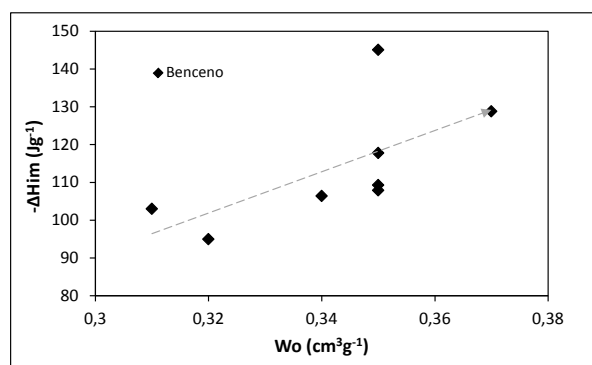


Figura 3. Entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno en función del volumen de microporos.

Se observa, como tendencia general, que al aumentar el volumen de microporos aumenta la entalpía de inmersión pero como la modificación del sólido se realiza sobre la

química de la superficie varios de los carbones activados conservan el volumen de microporos y los valores obtenidos para las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno son consistentes con los cambios químicos que ocurren, es decir para el carbón activado CAG900 con un volumen de microporo de 0,35 cm³g⁻¹ se obtiene el mayor valor de entalpía de inmersión porque al ser el sólido más hidrofóbico tendrá una mayor interacción con el benceno y el carbón activado CAGoxN450, que presenta el mismo valor de volumen de microporo tiene el valor de entalpía de inmersión en benceno más bajo dado que presenta un mayor contenido de grupos oxigenados. En la Figura 4, se presenta la relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en los cuatro solventes y el factor hidrofóbico, obtenido como la relación entre la entalpía de inmersión en benceno y en agua. Se observa que a medida que aumenta el factor hidrofóbico la entalpía de inmersión en benceno y diclorometano aumenta, con valores mayores para el segundo solvente ya que este presenta un tamaño molecular de 0,33 nm que es menor que el del benceno y por tanto tiene una accesibilidad mayor a la superficie de los carbones activados ⁽²²⁾.

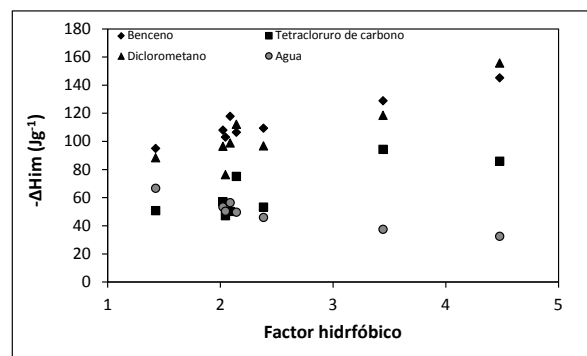


Figura 4. Entalpía de inmersión de los carbones activados en diferentes solventes en función del factor hidrofóbico

La entalpía de inmersión de los carbones activados en agua, en contraste, disminuye al aumentar el factor hidrofóbico, porque el agua al ser un solvente polar presenta una interacción energética menor.

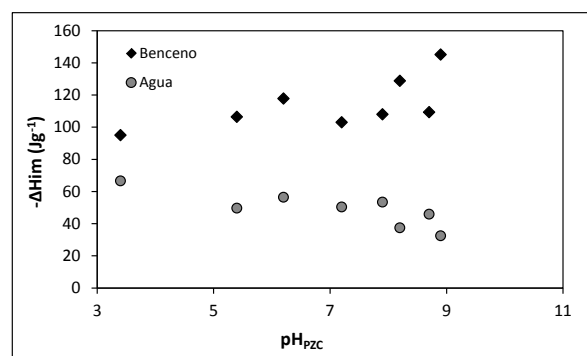


Figura 5. Entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y agua en función del pH en el punto de carga cero.

En la Figura 5 se relacionan las entalpías de inmersión del conjunto de carbones activados en el solvente apolar, benceno y el solvente polar, agua con el pH de cada sólido en el punto de carga cero. Se observa que al aumentar el pH_{PZC} la entalpía de inmersión en benceno aumenta porque cuando disminuye el contenido de grupos oxigenados la

basicidad de los carbones activados aumenta al igual que su carácter hidrofóbico; en contraste cuando el contenido de grupos de oxígeno aumenta también lo hace la acidez y las interacciones con el agua que se manifiestan en la entalpía de inmersión.

Los carbones activados obtenidos se utilizan para la adsorción de iones Ni(II) desde solución acuosa, la adsorción de los iones sobre la superficie de los carbones activados produce un efecto térmico que puede ser evaluado por calorimetría que mide el calor total que se genera en el proceso, es decir que en el caso de la inmersión del carbón activado en las soluciones acuosas de los iones, el efecto térmico obtenido corresponde a la suma de varias interacciones como el mojado de la superficie del sólido por el solvente, la interacción del solvente con los grupos químicos de la superficie, la interacción de los iones con la superficie y sus grupos entre otros [26]. En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos al relacionar la entalpía de inmersión de los carbones activados en una solución de 500 mgL⁻¹ de Ni(II) y la capacidad de adsorción del ion, obtenida a partir de isoterma de adsorción cuyos resultados se ajustan al modelo de Langmuir.

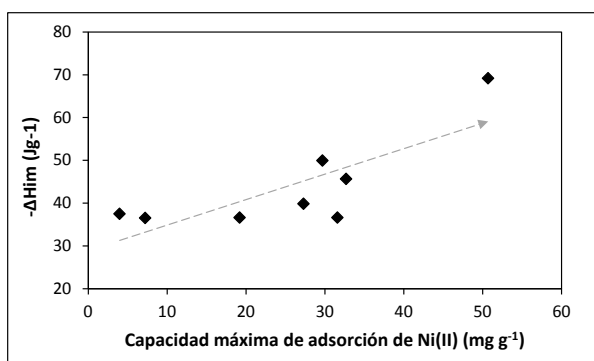


Figura 6. Entalpía de inmersión de los carbones activados en solución acuosa de 500 mgL⁻¹ de Ni(II) en función de la capacidad máxima de adsorción

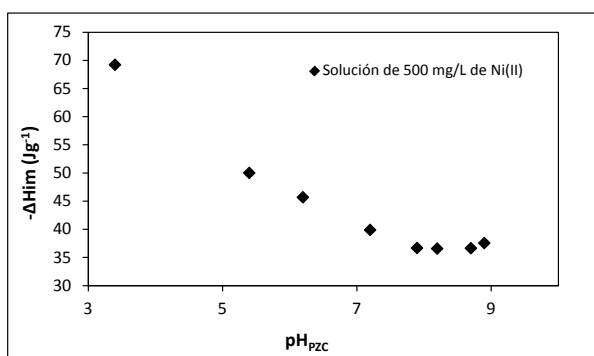


Figura 7. Entalpía de inmersión de los carbones activados en solución acuosa de 500 mgL⁻¹ de Ni(II) en función del pH en el punto de carga cero.

Los resultados anteriores muestran la importancia de los grupos químicos superficiales en la adsorción del ion Ni(II), dado que se establecen interacciones específicas entre el sólido adsorbente y el soluto de la solución. Entonces se puede relacionar la entalpía de inmersión de los carbones activados en la solución de 500 mgL⁻¹ de Ni(II) con el pH_{PZC} como una propiedad del sólido que se relaciona con su naturaleza química, tal relación se muestra en la Figura 7. Se observa que a medida que aumenta el pH_{PZC} la entalpía de inmersión de los carbones activados en la solución de

Ni(II) disminuye hasta llegar a un valor que se mantiene alrededor de -36 Jg⁻¹ y que se observa para los sólidos que ha tenido un tratamiento térmico. Lo anterior indica que la mayor interacción se obtiene para el carbón activado que se oxida con ácido nítrico y que el proceso de adsorción del ion metálico sobre la superficie lo conduce el contenido de grupos oxigenados, dado que para este carbón activado se presenta el menor valor de área superficial del conjunto de carbones activados preparados.

CONCLUSIONES

Se determinan entalpías de inmersión de carbones activados modificados en su superficie química en solventes apolares y agua. Los sólidos presentan áreas superficiales entre 783 y 935 m²g⁻¹, acidez total entre 0,032 y 0,290 moléculas nm⁻² y pH_{PZC} con valores entre 3,4 y 8,9.

A partir de las entalpías de inmersión de los sólidos en benceno y agua se obtienen los valores para el factor hidrofóbico que se encuentran entre 4,48 y 1,43; con valores más altos para los sólidos con menos grupos oxigenados.

Las entalpías de inmersión de los carbonos activados en dicloro metano presentan los mayores valores de carácter exotérmico, debido a que dicho solvente dado su tamaño molecular tiene mayor acceso a la superficie de los sólidos. Las entalpías de inmersión en agua y el contenido de grupos superficiales ácidos totales y básicos totales presentan una relación y muestran que estos valores están influenciados por las interacciones de los grupos superficiales oxigenados y grupos básicos libres de oxígeno.

Las entalpías de inmersión de los carbones activados en la solución de Ni(II) presentan una relación proporcional con la capacidad de adsorción obtenida a partir del modelo de Langmuir.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Convenio Marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia, y al Acta de Acuerdo entre los departamentos de Química de las dos universidades. Se agradece a la Dirección de Investigación Sede Bogotá DIB de la Universidad Nacional de Colombia, proyecto 16021 y al proyecto Semilla de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes.

BIBLIOGRAFIA

1. Moreno-Pirajan, J.C.; Giraldo, L. Determination of the immersion enthalpy of activated carbon by microcalorimetry of the heat conduction. *Instrumentation Science and Technology*, **28**, 171-178 (2000)
2. Silvestre-Albero, J.; Gómez, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by Immersion calorimetry. *Colloids and Surfaces A*, **187**, 151-165 (2001)
3. Menéndez, A. On the use of Calorimetric Techniques for the Characterization of Carbons: A Brief Review. *Termochimica Acta*, **312**, 79-86 (1998)
4. Moreno, J.C.; Giraldo, L. Instrumentación calorimétrica aplicada a la determinación de entalpías

- de inmersión de sólidos porosos. En: Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones. Ed. Uniandes. Bogotá. (2007) pp 281-297.
5. Navarrete, F.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Influencia de la química superficial en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 4-nitro fenol. *Revista Colombiana de Química*, **35**, 215-224 (2006)
 6. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*, **35** 1097-1100 (1997)
 7. Bansal, R.C.; Donnet, J.B. ; Stoeckli, F. Active Carbon. Marcel Dekker Inc. New York. (1988)
 8. González, M.T.; Sepulveda-Escribano, M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Correlation between surface areas and micropore volumes of activated carbons obtained from physical adsorption and immersion calorimetry. *Langmuir*, **15**, 2151-2155 (1995)
 9. (Denoyel, R.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J. Porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: Immersion calorimetry and adsorption from solution. En: Adsorption by Carbons. Elsevier. San Diego. (2008)
 10. Giraldo, L.; Moreno J.C. Calorimetric determination of activated carbons in aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.*, **89**, 589-594 (2007)
 11. Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Lopez-Ramón, M. V. Distribution of surface oxygen complexes on activated carbons from immersion calorimetry, titration and temperature-programmed desorption techniques. *Carbon*, **39**, 2235-2237 (2001)
 12. Bandosz, T.; Ania, C. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. En: Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Elsevier. New York. (2006)
 13. Betancourt, M.; Giraldo, L.; Moreno, S.; Molina, R; Moreno, J.C. Relation between immersion enthalpy and the acidity of clay pillared minerals. *J. Therm. Anal. Cal.*, **92**, 899-904 (2008)
 14. Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, **32**, 759-769 (1994)
 15. Mohamed, F.Sh.; Khater, W.A.; Mostafa, M.R. Characterization and phenol sorptive properties of carbons activated by sulfuric acid. *Chem. Eng. J.*, **116**, 47-52 (2006)
 16. Rodríguez, P.; Giraldo, L.; Moreno, J. C. Oxidación de la superficie de carbón activado mediante HNO_3 y H_2O_2 : efecto sobre la remoción de níquel (II) en solución acuosa. *Rev. Colomb. Quím.*, **40**, 349-364 (2011)
 17. Giraldo, L.; Moreno-Pirajan, J.C. Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **81**, 278-284 (2008)
 18. Blanco, D.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Immersion enthalpy of carbonaceous samples in aqueous solutions of monohydroxylated phenols. *J. Therm. Anal. Cal.*, **96**, 853-857 (2009)
 19. Rodríguez-Reinoso F.; Molina-Sabio M.; Muñecas-Vidal M.A. Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. *J. Phy. Chem.*, **96**, 2707-2713 (1992)
 20. Daud, W.; Houshamnd, A. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *J Nat Gas Chem.*, **19**, 267-279 (2010)
 21. Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, **43**, 3132-3143 (2005)
 22. Silvestre-Albero, J.; Silvestre-Albero, A.; Rodríguez-Reinoso, F.; Thommes, M. Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry. *Carbon*, **50**, 3128-3133 (2012)
 23. (Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; González, M.T. Effect of Oxygen Surface Groups on the Immersion Enthalpy of Activated Carbons in Liquids of Different Polarity. *Langmuir*, **13**, 2354-2358 (1997)
 24. Cortés, J.C.; Giraldo, L.; García, A.; García, C.; Moreno, J.C. Oxidación de un carbón activado comercial y caracterización del contenido de grupos ácidos superficiales. *Rev. Colomb. Quím.*, **37**, 55-65 (2008)
 25. (Vargas, J. E.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Enthalpic characterization of activated carbons obtained from *Mucuna Mutisiana* with different burn-off. *J. Therm. Anal. Cal.*, **102**, 1105-1110 (2010)
 26. Rodríguez, P.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Nickel(II) Ion Adsorption onto Activated Carbon. Relationship Between Physicochemical Properties and Adsorption Capacity. *Adsorption Science & Technology*, **29**, 541-551 (2011)

Innovación en la gestión de termoeléctricas en el Amazonas: Reducción del consumo y aumento de la eficiencia por medio del reaprovechamiento de residuos

Wagner Ferreira Silva¹, Lucila Maria de Souza Campos², Paulo A. Cauchick Miguel³

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). University Campus. Trindade.

Florianópolis. Santa Catarina. Brazil. Zip Code: 88040-900.

Innovació en la gestió de centrals termoelèctriques a l'Amazonas: Reducció del consum i augment de l'eficiència per mitjà del reaprofitament de residus

Innovation in the management of thermal power plants in the Amazonia: Reduction of the consumption and increase of the efficiency by means of the re use of residues

Recibido: 6 de abril de 2014; revisado: 17 de junio de 2014; aceptado: 30 de junio de 2014

RESUMEN

Este estudio propone una innovación de proceso que, por medio del tratamiento y el reaprovechamiento de residuos de fueloil, reduce el consumo de combustible y aumenta la eficiencia en las plantas termoeléctricas. En el contexto habitual de plantas movidas con fueloil, el tratamiento del combustible genera residuos destinados al desecho. La innovación significa pasar todo el residuo oleoso del combustible por una nueva estación de tratamiento que, por centrifugación separa el aceite tratado, el agua y los contaminantes. Las termoeléctricas de fueloil en Brasil generan alrededor de 4000 MWh, cuando están en plena operación. Como promedio son producidas cerca de 150 toneladas de residuo de fueloil al mes. En este trabajo cerca del 65% de este volumen puede ser recuperado y reutilizado en la generación de energía eléctrica, aumentando en hasta un 2,7% la eficiencia de las plantas generadoras de electricidad. Con este nuevo tratamiento y modelo de gestión es posible generar economía en la adquisición de combustibles fósiles, así como obtener una reducción en la generación de residuos de desecho y consecuentemente los impactos ambientales causados por las termoeléctricas movidas con fueloil.

Palabras clave: Termoeléctrica; reaprovechamiento de residuos; Amazonas.

SUMMARY

This study proposes a process innovation that, by means of the treatment and the re-use of fuel oil residues, reduces the fuel consumption and increases the efficiency in thermal power plants. In the habitual context of power plants moved with fuel oil, the treatment of the fuel generates residues destined to wastes. The innovation means to pass all the oily residue of the fuel through a new station of treatment that, by centrifugation separates the treated oil, the

water and the polluting agents. The thermal plants that use fuel oil in Brazil generate around 4000 MWh, when they are in plenty operation. As average there are produced near of 150 tons of fuel oil residues in a month. In this work near of 65% of this volume can be recovered and reused in the generation of electrical energy, increasing in a 2.7% the generating efficiency of thermal power plants. With this new treatment and model of management it is possible to generate economy in the acquisition of fossil fuels, as well as consequently to obtain a reduction in the generation of residues and therefore environmental impacts caused by thermal plants moved with fuel oil.

Key words: Thermal power; plants re-use of residues; Amazon.

RESUM

Aquest estudi proposa una innovació de procés que, per mitjà del tractament i el reaprofitament de residus de fuel, redueix el consum de combustible i augmenta l'eficiència en les plantes termoelèctriques. En el context habitual de plantes mogudes amb fuel, el tractament del combustible genera residus destinats al rebuig. La innovació significa passar tot el residu oliós del combustible per una nova estació de tractament que, per centrifugació separa l'oli tractat, l'aigua i els contaminants. Les centrals termoelèctriques de fuel al Brasil generen al voltant de 4000 MWh, quan funcionen en ple rendiment. Com a mitjana prop de 150 tones de residu de fuel són produïdes al mes. En aquest treball prop del 65% d'aquest volum pot ser recuperat i reutilitzat en la generació d'energia elèctrica, el que significa un augment de fins un 2,7% de l'eficiència de les plantes generadores d'electricitat. Amb aquest nou tractament i model de gestió és possible generar economia en

*Autores para la correspondencia: ¹wagner.silva@posgrad.ufsc.br ; ²lucila.campos@ufsc.br ; ³cauchick@deps.ufsc.br

l'adquisició de combustibles fòssils, així com obtenir una reducció en la generació de residus de rebuig i en conseqüència de l'impacte ambiental causat per les termoelectriques que funcionen amb fuel.

Paraules clau: Central termoelectrica; reaprofitament de residus; Amazones.

INTRODUCCIÓN

La política energética en la actualidad está esencialmente dirigida a tres objetivos principales: garantía del suministro, eficiencia en el suministro y sostenibilidad social y ambiental. Sin embargo, dada la variedad de características de cada sociedad, el énfasis en cada región puede ser diferente (MOCARQUER et al., 2009).

El estado del Amazonas posee aproximadamente 1,6 millones de kilómetros cuadrados y cerca de 3,5 millones de habitantes. De esta población aproximadamente 1,8 millones viven en la capital, ciudad de Manaus, y los demás 1,7 millones de habitantes están distribuidos en los demás 61 municipios que componen el estado (IBGE, 2013). El coste de generación en el Amazonas, por cuenta de ser un sistema aislado y poseer una matriz energética a base de combustible oleoso, acarrearía una tarifa de energía eléctrica al consumidor final bien superior a la existente y practicada en los demás estados y ciudades de la federación (FROTA, 2010). Para disminuir este efecto, existe la Cuenta de Consumo de Combustibles Fósiles (CCC) creada por el Gobierno Federal para subsidiar el combustible consumido en la generación de energía eléctrica en los sistemas aislados y reducir los efectos del alto coste de generación existente. Los volúmenes de combustibles fósiles son del orden de 2.461.759 toneladas/año para atender a una demanda media diaria de 1100 MWh (FROTA, 2010). En el SIN (Sistema Interconectado Nacional) no existe el beneficio de la CCC siendo el combustible integralmente pagado por las empresas generadoras. Las termoelectricas de fueloil en Brasil generan en torno de 4000 MWh, cuando están en plena operación. Como promedio son producidas cerca de 1,5 ton/mes de residuo oleoso para cada MW de potencia generada, o sea, para cada 100 MWh de potencia disponible en la media mensual, son producidas cerca de 150 toneladas de residuo de fueloil al mes. En este caso la innovación percibida por medio de este trabajo se torna todavía más significativa pues, la búsqueda de un nuevo dispositivo tecnológico es motivada por la generación de alguna ventaja para el innovador (OECD, 2005).

Este trabajo está concebido con un enfoque más práctico y tiene como objetivo reducir el consumo específico de combustible y aumentar la eficiencia energética por medio del reaprovechamiento de los residuos de fueloil. Se caracterizan los residuos oleosos del sistema de combustible de las plantas termoelectricas que operan con aceite pesado tipo OCA1 como combustible y desarrollar medios prácticos de reaprovechar el aceite separándolo del agua y de los contaminantes. Para eso el trabajo primero presenta su relevancia en el escenario de las plantas termoelectricas movidas con fueloil, verifica la fundamentación teórica en función de los avances en este tipo de aprovechamiento en trabajos semejantes, explica el método de investigación utilizado y caracteriza la termoelectrica objeto de estudio, y por fin presenta el prototipo de los resultados encontrados con las consideraciones finales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Fundamentación teórica y relevancia

El fueloil pesado utilizado en termoelectricas (OCA1 o OCB1), en el proceso de destilación que separa los componentes de acuerdo con la densidad y peso molecular, es la fracción posterior del aceite lubricante y la anterior al asfalto, en algunos casos lo que es vendido como fueloil pesado, es el residuo de las torres atmosféricas (RAT) de destilación (FARAH, 1989).

Ramaswamy et al. (2006), realizaron un estudio semejante para la recuperación de residuos oleosos y obtuvieron un aprovechamiento máximo de 55% del volumen de aceite tratado utilizando técnicas de flotación con la adición de surfactantes. Sin embargo, además del porcentaje de reaprovechamiento ha sido inferior al de este trabajo, el proceso envolvió una adición de componentes químicos lo que puede ocasionar impactos negativos no solo en el proceso de combustión, sino también nuevos componentes en las emisiones atmosféricas durante el proceso de combustión. Chen (2009) concluye en su trabajo que con un flujo controlado y el uso de membranas especiales el porcentaje de recuperación puede llegar a 93,33%. No obstante, el flujo a través de las membranas fue muy bajo e inviabilizaría el tratamiento de grandes volúmenes de residuos de fueloil como se hace necesario en las termoelectricas.

En condiciones experimentales Zhang et al. (2012) obtuvieron tasas de recuperación de hasta 80% usando técnicas de separación por ultrasonido a una potencia de 66W para un residuo con concentraciones de 50% de agua, sin embargo las características del aceite para aprovechamiento como combustible no fueron analizadas por el autor y tampoco el flujo posible para tratamiento a gran escala. En Brasil y en el contexto de las termoelectricas movidas con fueloil, poco ha sido realizado en términos de soluciones prácticas para este problema, muchas empresas llegan a pagar por el destino final de estos residuos, además de alcanzar números alarmantes de volumen de residuos generados. La innovación en la gestión de residuos de combustible se torna una importante fuente de reducción de costes y una herramienta estratégica para garantizar un diferencial de mercado.

Diversos autores (VEZZANI, 2010; FARIA et al., 2010; BOWEN et al., 2010) han destacado la importancia de la innovación organizacional como un todo, y se reconoce que las innovaciones puramente organizacionales son bastante difundidas (OECD, 2005), sin embargo la innovación del proceso tecnológico muchas veces es la más simples y menos onerosa de ser obtenida a corto plazo. La gestión estratégica de calidad también ve la innovación y la capacidad de las empresas de adaptarse rápidamente a las necesidades del mercado como una cuestión estratégica de la cual depende la sobrevivencia de las empresas (PALADINI, 2009). La innovación de este trabajo, al ser replicada a la totalidad de plantas termoelectricas movidas con fueloil en el país, cerca de 4048 MW instalados (ONS, 2012), puede ocasionar proporcionalmente una reducción anual de 47364 toneladas de fueloil.

Método de Investigación

La clasificación del método de investigación a ser empleado fue el de estudio de caso por medio de un análisis profundo de las plantas termoelectricas evaluadas, asociados al uso de varios instrumentos de colecta de datos y a la interacción directa con el objeto de investigación. Parte

de la investigación puede ser caracterizada como investigación acción, una vez que el investigador tiene el poder y la autonomía para intervenir en las acciones dentro de las empresas y efectivamente implantar las acciones comprendidas como eficientes y eficaces a partir de los resultados obtenidos en los análisis realizados.

El proyecto está compuesto de las siguientes etapas:

Caracterización de las termoeléctricas objeto de estudio y del proceso productivo en el cual el fueloil genera residuos

Caracterización de los tipos de residuos producidos en las termoeléctricas y cuantificación de estos volúmenes

Investigación, comparación y análisis de las cantidades de residuos oleosos de combustible producidos en diferentes termoeléctricas;

Definición y concepción del prototipo de la estación de tratamiento de residuos oleosos

La etapa final fue la definición del sistema de reaprovechamiento de residuos a ser utilizado, a partir de ciertas premisas específicas de la empresa fue realizada la especificación y construcción del prototipo, las pruebas y la validación de los resultados. Los resultados obtenidos validaron las estrategias de gestión de la empresa en relación a este aprovechamiento.

OBJETO DE ESTUDIO

Proceso Productivo

Para el mejor entendimiento del proceso productivo y los equipamientos que componen el sistema de fueloil, tenemos la figura 1 descrita a continuación: El recibimiento del fueloil OCA1 en las plantas es realizado por medio de rastras de las cuales el contenido es transferido por bombas para los tanques 01 y 02 (ítems 2 y 3, fig. 1). Hasta este punto la responsabilidad y custodia del combustible es de la distribuidora PETROBRAS – BR. La transferencia de productos para las plantas es realizada a través de bombas y validada por medio de un fluxómetro másico cuyos valores medidos son doblemente verificados por mediciones manuales con cintas métricas en los tanques 03 y 04 (ítems 4 y 5, fig. 1) y por telemetría de los indicadores de nivel en la sala de control. A partir de este punto la responsabilidad por el combustible pasa a ser de la Planta Termoeléctrica (UTE).

El fueloil transferido y almacenado en los tanques 03 y 04, en la medida de la necesidad de consumo, son centrifugados para remoción de partículas y agua en la casa de bombas (ítem 8, fig.1) y pasa a ser almacenado en el tanque 05 (ítem 6, fig.1) que es el tanque de uso diario. Si hubiera necesidad de corrección de la viscosidad, es utilizado aceite diesel en la mezcla del aceite almacenado en el tanque 05, ese aceite diesel está almacenado para el caso de necesidad en el tanque 06 (ítem 7, fig.1). La borra oleosa originada en el proceso de centrifugación del aceite pesado es almacenada en dos tanques de borra (TQS 10 y 11) que están localizados próximos a otros tanques de almacenaje (ítem 11, fig. 1). Esa borra es uno de los principales focos del reaprovechamiento evaluado en este estudio. El fueloil (OCA1) almacenado en el tanque 05 (tanque de uso diario) es direccionado para la casa de máquinas y abastece los motores diesel. La energía eléctrica producida por los grupos-generadores en funcionamiento es transmitida a través de la subestación (ítem 14, fig. 1) a través de uno o de la combinación de sus 02 (dos) transformadores elevadores de 75MVA cada uno. Estos

transformadores elevan la tensión de los 13.8 kV para los 69 kV del Sistema Eléctrico de Manaos.

Los residuos oleosos de la casa de máquinas (ítem 13, fig. 1) y de la casa de caldera (ítem 10, fig. 1), así como cualquier eventual vaciamiento o residuo proveniente de los procesos de drenaje y mantenimiento de los tanques de fueloil o bombas, son direccionados para el separador de agua y aceite (SAA – ítem 9, fig. 1). En el SAA el agua libre es direccionada para la estación de tratamiento de efluentes (ETA – ítem 15, fig. 1) y el residuo oleoso colectado por una empresa subcontratada, con licencia para realizar el destino final del mismo. En este estudio, también fue evaluado el posible reaprovechamiento de este residuo oleoso. El proceso de reaprovechamiento de los residuos oleosos, se inició colectando, evaluando físico-químicamente y tratando siempre que fuese posible los residuos oleosos del SAA (ítem 9, fig. 1) y de los tanques de borra (ítem 11, fig. 1) y retornando con el aceite tratado en una proporción de 30 toneladas de aceite tratado para cada transferencia de 550 toneladas de aceite nuevo para los tanques 03 y 04 (ítem 4 y 5, fig. 1). Con esa medida adoptada antes de la conclusión de este estudio, se esperaba reducir los riesgos de una eventual contaminación y/o falla en el proceso de reaprovechamiento de los residuos e impacto del aceite reaprovechado sobre el comportamiento de los motores y consecuentemente de las plantas. El ítem 12 de la figura 1 presenta los radiadores y las chimeneas de las unidades generadoras.

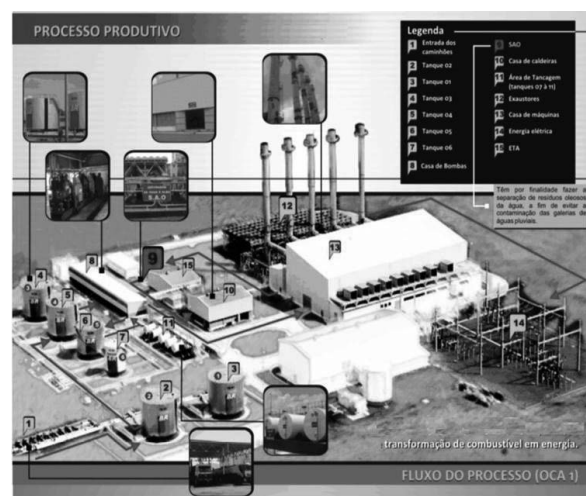


Figura 1 – Proceso Productivo. Fuente: Construcción propia

Principales fuentes de residuos y puntos de colecta

Después de comprender el proceso productivo es importante entender los dos tipos de residuos oleosos existentes, sus orígenes y los puntos de colecta.

- Residuo oleoso del Separador de Agua y Aceite (SAA)
- Residuo oleoso del sistema purificador

La presencia de agua junto a los residuos acarrea pérdida de energía por la necesidad de evaporarla, pudiendo también causar inestabilidad en la llama si está en altas concentraciones. Con este hecho, por tanto, se entiende que la concepción del sistema debe tener como uno de los objetivos un proceso de aprovechamiento lo más libre de agua posible, así como la creación de un procedimiento para la colecta del residuo. De acuerdo con esta observación, fue adoptada una etapa de calentamiento de los residuos tratando de lograr una mejor separación del aceite del agua por calentamiento y decantación.

- Puntos de Colecta

El punto de colecta 01 fue establecido en los tanques de recibimiento y sus muestras son de OCA1 propiamente dicho. El punto de colecta 02 fue establecido en los purificadores instalados en la casa de bombas, el producto de este punto es el residuo oleoso de OCA1 y la principal materia prima del proceso de reaprovechamiento. El punto de colecta 03 fue establecido en el Separador de Agua y Aceite (SAA) y tratado más adelante como efluente de la ETE. De los volúmenes finales del proceso el 65% puede ser reaprovechado, 28% fue destinado a una empresa que aprovecha los residuos para quemas en procesos menos nobles y 7% destinados a la incineración de acuerdo a las normas y métodos aprobados por las leyes ambientales. Se verificó que además de las impurezas provenientes de los procesos de quema, el parámetro más relevante de la composición del residuo oleoso a ser tratado es a agua. Transcurrida las fases de la caracterización y análisis de los residuos oleosos (residuos oleosos y el propio OCA1) e identificada a eficiencia del SAA en la generación de su efluente y las características físicas de estos residuos, a próxima etapa es la concepción y/o validación del sistema de aprovechamiento. Tales estudios fueron concentrados en identificar tecnologías existentes, tanto comerciales como experimentales, y a partir de la fundamentación teórica analizada y de las premisas establecidas, definir cual el tratamiento que debería ser optimizado para attingir mejores resultados en el aprovechamiento de los residuos.

Premisas del sistema

Fueron consideradas las siguientes premisas iniciales, a saber: Tener una eficiencia garantizada para la eliminación de los agentes contaminantes y el agua;

Autonomía - funcionamiento sin necesidad de recurso humano (operador);

El tratamiento no debe contener adición de productos químicos, aditivos, desmulsificantes o afines;

Propiciar la mejor condición del aceite tratado para la quema (propiedades físicas y químicas necesarias);

Parámetros

Según Oliveira (2002) la presencia del aceite en una solución acuosa puede ser clasificada de cuatro formas distintas: Aceite libre, Aceite disperso, Aceite emulsionado y Aceite disuelto. En el presente trabajo y de acuerdo a Oliveira (2002), se puede clasificar el residuo a ser tratado como un aceite emulsionado, poseyendo parcialmente aceite libre en su superficie. En Brasil, es válido afirmar que, en el campo de las tecnologías disponibles de investigación, los tratamientos convencionales existentes en estaciones de tratamiento de efluentes privilegian a recuperación de la agua, sea para reúso o descarte, y no el residuo. Parte de ahí la necesidad de proponer una tecnología que, mismo no siendo innovadora sobre una perspectiva de investigación provea subsidios para lograr el objetivo de recuperar (transformar) el residuo en un aceite caracterizado para la generación de energía eléctrica.

Propuestas de tratamiento de residuos oleosos

Inicialmente fue verificada una propuesta que combinaba los tratamientos de floculación (HENRIQUE, 2005) y decantación (con calentamiento). Sin embargo, la misma fue rechazada por parte del equipo, con el argumento de que aplicar flotación en residuo con alto grado de inestabilidad en la emulsión ofrecería un riesgo innecesario, aunque

concordando que técnicamente es posible. Otro gran impedimento fue que, para obtener mayor eficiencia, sería necesario la aplicación de productos, químicos o inertes, lo que no atendía a las premisas trazadas inicialmente. De esta forma, fue elaborada una nueva propuesta de tratamiento, aprovechando parte de los conceptos anteriores y adicionando una tecnología de separación por centrifugación. En la figura 2 se presenta el esquema de la idea aprobada para la construcción de un prototipo. A continuación se verán cada una de las etapas del tratamiento realizado en el prototipo construido.

Etapas 01 - ALMACENAJE: Esta es la etapa inicial del tratamiento. Mediante recalque del residuo oleoso directamente del SAA y/o del tanque de borra, este es direccionado para un tanque inicial de almacenaje, con capacidad para 1.000 litros, formato circular. Construido con material resistente teniendo como principales partes constituyentes, el conjunto moto-bomba, tuberías, dispositivos de flujo y control. Para este tanque, además de las conexiones e instalaciones previstas necesarias para alimentación y funcionamiento, se tienen también las conexiones de direccionamiento del residuo excedente tanto de alimentación como de la descarga de fondo de tanque para el SAA.

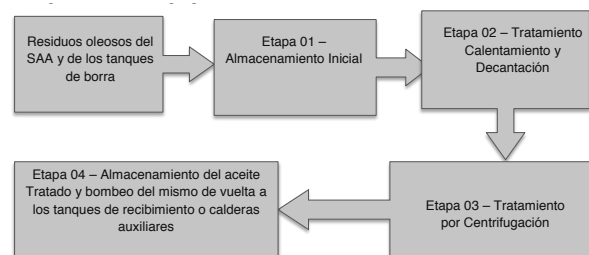


Figura 2 – Esquemático de las etapas de tratamiento y del prototipo a ser construido. Fuente: Construcción propia

Etapas 02 - TRATAMIENTO – CALENTAMIENTO Y DECAN-TACIÓN: Esta es una de las principales etapas de todo el tratamiento, pues es en esta fase que el residuo pierde gran cantidad de contaminantes y es direccionado para la etapa siguiente (centrifugación) en mejores condiciones, para la remoción de sólidos y refino y con respecto a estas mismas impurezas existentes, sin embargo, en cantidad menor. Este tanque, con capacidad de 500 litros, formato circular, irá a operar con las fases de calentamiento (y coalescencia de las gotas de aceite), decantación, vertimiento del aceite calentado y descarga, retornando para el SAA.

Etapas 03 - TRATAMIENTO – CENTRIFUGACIÓN: La inclusión de la etapa de centrifugación en el tratamiento en substitución de la propuesta inicial de separación por el uso de una columna de flotación con aire disuelto y con el uso de coagulantes que, según HENRIQUE (2005) presentó una eficiencia máxima de 72% para un flujo de alimentación de 60 l/min, ocurre en razón de las premisas preestablecidas de que la estación de tratamiento no haría el uso de aditivos químicos para la quiebra de la emulsión. **Etapas 04 - ALMACENAJE DEL ACEITE TRATADO:** Esta es la etapa final del tratamiento; Después del tratamiento inicial, que comprendió el calentamiento del residuo y su separación por decantación cuanto a agua e impurezas y el tratamiento posterior de centrifugación, que comprendió la remoción de sólidos y agua todavía existente, el aceite tratado es direccionado para este tanque, con capacidad de 1.000 litros.

Prototipo final

A operación normal el prototipo permite un flujo de tratamiento de cerca de 360 litros/hora. La figura 4 presenta el estado actual de la estación construida. La misma fue debidamente probada y el aceite resultante de su tratamiento evaluado por medio de ensayos de laboratorios que asegura a adecuada composición y los porcentajes medios de aprovechamiento obtenidos. Da izquierda a derecha observamos el tanque de almacenamiento inicial (01), el tanque de calentamiento y decantación (02), a centrífuga (03) y el tanque de almacenamiento de aceite tratado (04).



Figura 3 – Prototipo de la estación de tratamiento de residuos oleosos. Fuente: Construcción propia

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

La tabla 1 muestra un levantamiento de campo comparando volúmenes de borra de fueloil generados por una empresa participante de este proyecto y otra de la misma configuración y tecnología, que no adoptó la metodología de control y reaprovechamiento de residuos. Los volúmenes son relativos al período entre 2007 y 2011 mostrando las variaciones de resultados inclusive en los volúmenes generados en la empresa B participante del proyecto. Se observa el volumen de borra producido sabiéndose que las empresas A y B generan 60 MWh de potencia cada una.

Tabla 1 – Volumen de Borra Oleosa Producida con y sin cambio en la Gestión de Residuos. Fuente: construcción propia

PLANTAS	Año	Unid	Total /Año	Media /Año
Empresa A	2.007	Kg	1.386.000	115.500
Empresa B			1.539.000	128.250
Empresa A	2.008	Kg	1.302.630	108.553
Empresa B			767.460	63.955
Empresa A	2.009	Kg	1.219.430	101.619
Empresa B			944.940	78.745
Empresa A	2.010	Kg	1.074.480	89.540
Empresa B			771.700	64.308
Empresa A	2.011	Kg	1.028.810	85.734
Empresa B			442.321	36.860

La Empresa A se refiere a una planta termoeléctrica que no adoptó el reaprovechamiento de los residuos oleosos y tampoco adoptó la metodología de gerenciamiento y control relativa al primer paso de la colecta de residuos. La Empresa B comenzó a adoptar la metodología de control y gerenciamiento de residuos a partir de meados de 2008, percibiéndose una significativa reducción en los volúme-

nes generados. La reducción significativa en los volúmenes relativos al año de 2011, se debe principalmente al inicio de la operación con gas natural en substitución al OCA1. Algunas oscilaciones mensuales son debidas a la acumulación de colectas, siendo la información más relevante en este caso la media anual. A y B son empresas distintas utilizando el mismo fueloil OCA1 y la misma tecnología en los grupos generadores y plantas termoeléctricas.

La tabla 2 presenta los resultados detallados del año 2009, donde puede ser verificado el volumen total procesado y los volúmenes que fueron reaprovechados.

Tabla 2 – Volumen de Borra Oleosa Colectada y Volumen de Aceite Tratado Recuperado. Fuente: construcción propia

Mes	Control de Generación y Retirada de Borra Oleosa				
	Volumen Retirado	Volumen	Volumen	Retorno Aceite	
	UTE A(Kg)	UTE B (Kg)	UTE C(Kg)	Soma (A+B+C)	UTE A (Kg)
Enero	176,609	35,854	50,100	262,563	174,710
Feb	79,970	97,840	62,260	240,070	156,073
Mar	161,000	117,500	133,930	412,430	247,913
Abr	177,500	93,000	48,930	319,430	180,122
Mayo	162,340	82,145	63,100	307,585	157,329
Jun	142,480	62,481	124,420	329,381	77,670
Jul	147,970	49,000	74,290	271,260	311,624
Ago	144,541	56,000	61,610	262,151	215,550
Sept	101,310	62,000	37,090	200,400	138,430
Oct	94,210	41,002	138,400	273,612	172,790
Nov	71,379	44,200	82,950	198,529	163,594
Dic	60,030	50,700	47,950	158,680	19,420
Media	126,612	65,977	77,086	269,675	167,935
Total	1,519,339	791,721	925,030	3,232,090	2,015,225

Por una cuestión estratégica y para mejor evaluación técnica de los resultados y posibles efectos sobre los equipamientos de generación, la empresa optó por conducir toda la utilización del aceite reaprovechado apenas en la UTE A. En este período la media de reaprovechamiento obtenido fue de 62,3%, lo que está por debajo de los resultados obtenidos por RAMASWAMY et al., 2006, CHEN, 2009 y ZHANG et al., 2012 en sus trabajos, sin embargo con la adopción de un sistema simple y dentro de las premisas previamente establecidas.

El gráfico de la figura 6, presenta el resultado en términos de reducción del consumo específico de las plantas en el período de 2007 a 2010 sabiendo que el reaprovechamiento objeto de este estudio se inició en el último trimestre de 2008 y que al final de 2010 la matriz de generación pasó a ser el gas natural. Se observa un ligero aumento ocurrido en el inicio de 2009 en función de la utilización de un equipamiento menos eficiente durante el trimestre analizado, volviendo a caer en los trimestres siguientes. A lo largo de 2010 el consumo específico fue reducido y mantenido en 208Kg/MWh por cuestiones contractuales y estratégicas para la empresa. Al final de 2010 el consumo específico volvió a subir debido a la conversión de las

plantas para el gas natural lo que significó consumir combustible oleoso preferencialmente en procesos como la generación de vapor en calderas auxiliares a aceite y no en la generación de energía eléctrica propiamente dicha. El valor mínimo de consumo específico obtenido, de 208 Kg/MWh, fue un límite estratégico obtenido con la distribución del retorno del aceite tratado mensualmente. Este límite es el mismo que el previsto contractualmente como pasivo de reembolso por cuenta de la CCC. Esa reducción proporcionó una economía del orden de millones de reales en la empresa evaluada. Es importante señalar que en todos los casos se mantuvo la eficiencia energética de las plantas.

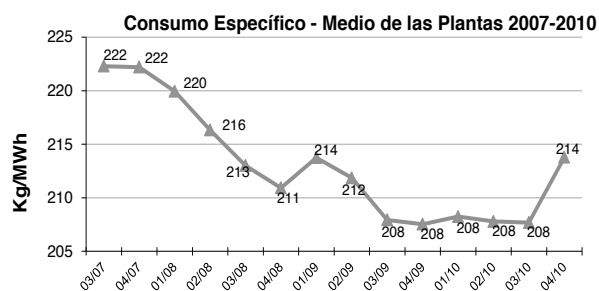


Figura 6 – Acompañamiento del consumo específico de las plantas (media trimestral). Fuente: construcción propia

A partir de este trabajo fueron observados los siguientes resultados:

El consumo específico fue reducido alrededor de 6,0% (equivalente a 14 kg/MWh) del valor histórico anterior al proyecto. Los valores históricos de consumo específico eran considerados los ideales por el fabricante de los equipos y los mismos garantizados y verificados en las pruebas de desempeño de fábrica. La adopción de este control y metodología de gestión generó una reducción significativa de las pérdidas por fallas de operación y eventuales desvíos de procedimientos operacionales. Actualmente es posible prever estadísticamente el volumen máximo mensual de borra a ser producida por planta y aún más, en un eventual empeoramiento en la calidad del fueloil recibido en relación a los parámetros previstos por la Agencia Nacional del Petróleo (ANP), verificar un aumento proporcional y semejante en las tres empresas evaluadas y participantes del proceso de reaprovechamiento. El coste de manejo y transferencia de los residuos, fue inferior a 25% del coste del aceite nuevo, generando un significativo retorno financiero al proyecto.

Al evaluar los datos colectados en el transcurso de este trabajo, se puede afirmar que el porcentaje medio de borra generada en cada una de las termoeléctricas movidas a aceite pesado tipo OCA1 debe ser, en condiciones normales, inferior a 1,0% del volumen total de aceite pesado tratado, siendo 0,5% considerado un valor óptimo de referencia. Esa información sirve como referencia para la evaluación de los gestores en relación a las pérdidas que su sistema de tratamiento de combustible y otros factores ligados al manejo del fueloil puedan estar ocasionando pérdidas a la empresa.

Desde el punto de vista ambiental se consiguió reducir cerca del 7% (siete puntos porcentuales) el volumen de residuos destinado a la incineración sin reaprovechamiento.

6. CONCLUSIONES

A partir de este trabajo es recomendado que:

Se realice un estudio económico-financiero de forma que sean cuantificadas las economías generadas y el retorno financiero previsto con la adopción de esta metodología de reaprovechamiento de residuos oleosos hasta su punto de mayor eficiencia.

En el caso de no adoptarse el reaprovechamiento de residuos oleosos, se debe adoptar la metodología de gerenciamento y control de los residuos de fueloil. Observando y optimizando los procesos de control operacional de las centrifugas, reduciendo contaminaciones del residuo oleoso por agua y, siempre que sea posible, realizando el drenaje de la fase libre de aceite antes de direccionar los residuos para el descarte final.

Debe ser preocupación continua del gestor y de los envueltos en el proceso la garantía de que no está ocurriendo contaminación de los residuos oleosos de fueloil por agua y/o residuos oleosos de aceite lubricante.

El proceso de reaprovechamiento de residuos oleosos en plantas termoeléctricas movidas a fueloil puede ser fácilmente replicado con poca o casi ninguna inversión, generando una significativa economía en el coste de adquisición de combustible, aumento en la eficiencia energética y ganancias ambientales a los participantes.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado con el apoyo del Gobierno del Estado del Amazonas por medio de la Fundación de Amparo a la Pesquisa del Estado del Amazonas, con la concesión de una bolsa de estudio.

BIBLIOGRAFÍA

1. ANP - Agência Nacional del Petróleo. Página institucional. 2013. Disponível em: www.anp.gov.br Acesso em: 18 mar. 2013.
2. BOWEN, F.; ROSTAMI, M.; STEEL, P. Timing is everything: A meta-analysis of the relationships between organizational performance and innovation. *Journal of Business Research*, n. 63, p. 1179-1185, 2010.
3. CHEN, W. et al. Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 66, n. 3, p. 591-597, 5/7/ 2009. ISSN 1383-5866.
4. FARAH, M.A. Caracterização do Petróleo e seus Produtos - Parte 1 - Combustíveis, Petrobras/Serec/Cen-Sud, Rio de Janeiro, 1989.
5. FARIA, P.; LIMA, F.; SANTOS, R. Cooperation in innovation activities: The importance of partners. *Research Policy*, n. 39, p. 1082-1092, 2010.
6. FROTA, Willamy M., Brígida R.P. Rocha. Benefits of natural gas introduction in the energy matrix of isolated electrical system in the city of Manaus - state of Amazonas - Brazil. *Energy Policy* 38 pp.1811-1818. 2010.
7. HENRIQUE, Gisele Lopes de Souza. Técnicas de tratamento de efluentes oleosos. Tese M. Sc. PEQ/CO-PPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ. 2005.
8. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Estados - Amazonas. Disponível em: www.ibge.gov.br. Acesso em 31/03/2013.

-
9. MOCARQUER, S., Barroso, L.A., Rudinick, B.B., Pereira, M.V., 2009. Balance of power. IEEE Power Energy Magazine vol. 7, 26–35 September–October.
 10. OECD. Proposed Guidelines for Collecting and Interpreting Technological Innovation Data – Oslo Manual, OECD, Paris, 2005.
 11. ONS – Operador Nacional do Sistema. PLanejamento Energético Nacional. Disponível em: <ftp://ftprio.ons.org.br/GPO/PEN-2013> Acesso em 20/04/2013.
 12. OLIVEIRA, C. A. A.; DANIEL, L. A. Prevenção de poluição pela redução de efluentes líquidos industriais na fonte de geração. In: Artigo apresentado no congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental. Rio de Janeiro. 2002.
 13. PALADINI, E. P. Gestão estratégica da qualidade: princípios, métodos e processos. 2ª ed. São Paulo. Atlas, 2009.
 14. Portaria ANP nº 80, de 30 de abril de 1999. Especifica os óleos combustíveis de origem nacional ou importados a serem comercializados no território nacional.
 15. RAMASWAMY, B.; KAR, D. D.; DE, S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. Journal of Environmental Management, v. 85, n. 1, p. 150-154, 10// 2007. ISSN 0301-4797.
 16. Resolução CONAMA nº 357/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes.
 17. VEZZANI, A.; EVANGELISTA, R. The economic impact of technological and organizational innovations: a firm-level analysis. Research Policy, n. 39, p. 1253–1263, 2010.
 18. ZHANG, J. et al. Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. Journal of Hazardous Materials, v. 203–204, n. 0, p. 195-203, 2/15/ 2012. ISSN 0304-3894.

Estudio de la cinética de la hidrólisis enzimática del bagazo pretratado

Yaillet Albernas-Carvajal^{1*}, Gabriela Corsano², Layanis Mesa Garriga¹,
Ronaldo Santos Herrero¹ y Erenio González Suárez¹

¹Centro de Análisis de Procesos. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 ½. Santa Clara. Cuba. ²Instituto de Desarrollo y Diseño (CONICET-UTN). Avellaneda 3657 - (S3002GJC) Santa Fe, Argentina

Study of enzymatic hydrolysis kinetic of pretreated bagasse

Estudi de la cinètica de la hidròlisi enzimàtica del bagàs pretractat

Recibido: 16 de abril de 2014; revisado: 17 de julio de 2014; aceptado: 19 de julio de 2014

RESUMEN

En el estudio se determinan los parámetros fundamentales de la cinética enzimática a partir de un modelo cinético pseudo-homogéneo de Michaelis-Menten, previamente estudiado con otros materiales lignocelulósicos, para determinar la velocidad de producción de Azúcares Reductores Totales (ART) en el tiempo. Para ello se emplearon los resultados obtenidos a nivel de laboratorio, en el cual se llevó a cabo la hidrólisis enzimática del bagazo previamente pretratado de forma ácida y básica. Se emplearon las enzimas Celulolíticas Novozyme Cellic[®]CTec2 y β -glucosidasa con código NS50010, en un experimento con un diseño factorial 2^3 haciendo réplicas al azar. Los valores de la constante de Michaelis-Menten y constante de inhibición determinados (K_m y K_i) son intrínsecos al sistema de celulosa y celulasas dadas, y son independientes de las variables de operación empleadas.

Palabras clave: Bagazo; hidrólisis enzimática; Michaelis-Menten; modelo cinético.

SUMMARY

In this work, the enzymatic kinetic essential parameters are determined through the pseudo-homogeneous Michaelis-Menten kinetic model, which was previously studied using different lignocellulosic materials in order to establish the total reducing sugar (ART) production rate. For that purpose, experimental results of enzymatic hydrolysis of bagasse were used, where an acid and alkaline pretreatment was previously applied. The Novozyme Cellic[®]CTec2 and β -glucosidase with code NS50010 Cellulolytic enzymes

were used, in a test with 2^3 factorial design and random replicas. The Michaelis-Menten constant and inhibition parameters (K_m and K_i) are intrinsic to the given cellulose and cellulase system, and they are independent of the used operation variables.

Key words: Bagasse; enzymatic hydrolysis; Michaelis-Menten; Kinetic model

RESUM

En l'estudi es determinen els paràmetres fonamentals de la cinètica enzimàtica a partir d'un model cinètic pseudo-homogeni de Michaelis-Menten, prèviament estudiat amb altres materials lignocel·lulòsics, per determinar la velocitat de producció en el temps de Sucres Reductors totals (SRT). Per a això es van emprar els resultats obtinguts a nivell de laboratori, en el qual es va dur a terme la hidròlisi enzimàtica del bagàs prèviament pretractat de manera àcida i bàsica. Es van emprar els enzims cel·lulolítics Novozyme Cellic[®]CTec2 i β -glucosidasa amb codi NS50010, en un experiment amb un disseny factorial 2^3 fent rèpliques a l'atzar. Els valors de la constant de Michaelis-Menten i de la constant d'inhibició determinats (K_m i K_i) són intrínsecs al sistema de cel·lulosa i cel·lulasa donat, i són independents de les variables d'operació utilitzades.

Paraules clau: Bagàs; hidròlisi enzimàtica; Michaelis-Menten; model cinètic.

*Autor para la correspondencia: yailletac@uclv.edu.cu

1. INTRODUCCIÓN

Los modelos para la reacción de la hidrólisis enzimática se pueden clasificar dentro de dos categorías: tipo de modelo (*empírico o mecanístico*) y tipo de sustrato (*puro o impuro*). La mayoría de los modelos mecanísticos para esta reacción son o modelos Michaelis-Menten con algún tipo de inhibición o modelos más detallados con múltiples reacciones. Esos modelos generalmente consideran múltiples reacciones debido a la acción de diferentes tipos de enzimas o diferentes sustratos (*crystalino y amorfo*) o una combinación de los dos. Los modelos más simplificados incluyen una sola expresión de velocidad de reacción para la hidrólisis, mientras que los modelos que consideran múltiples reacciones usan varias expresiones de velocidad y muchos parámetros.

En la tabla siguiente se relacionan las características básicas de la cinética, lo asumido, y la aproximación modelada de varios modelos establecidos en las diferentes etapas de la comprensión del complejo de reacciones de la hidrólisis de la celulosa.

Tabla 1. Características básicas de la cinética, lo asumido, y la aproximación modelada de varios modelos establecidos en las reacciones de la hidrólisis de la celulosa.

Estado del sustrato	Sistema enzimático	Aproximación cinética	Inhibición	Referencia
Material homogéneo	E_{12}	QSS	Competitiva	(Howell and Stuck, 1975)
Material homogéneo	E_{123}	MM	Competitiva	(Huang, 1975)
Grado de polimerización	E_1, E_2, E_3	MM	No Competitiva	(Okazaki and Moo-Young, 1978)
Material homogéneo	E_{123}	QSS	Competitiva	(Howell and Mangat, 1978)
Crystalino y amorfo	E_{123}	MM	-	(Peitersen and Ross, 1979)
Crystalino y amorfo	E_{123}	QSS	Competitiva	Ryu et al. (1982)
Material homogéneo	E_{12}, E_3	-	No Competitiva	(Fan and Lee, 1983)

E_1 , endo-glucanasa; E_2 , celobiohidrolasas; E_3 , celobio-sa; E_{12} , combina E_1 y E_2 ; E_{123} , combina E_1 , E_2 y E_3 . QSS, estado cuasi estacionario; MM, Michaelis-Menten

Posteriormente se hicieron otros estudios en este sentido; en 1999, Ljunggren (1999) desarrolló un modelo cinético que incluye características o factores como inhibición de producto final de celobiosa y glucosa, desactivación de enzima y un nuevo parámetro de sustrato. El modelo se basa en reacciones homogéneas y heterogéneas, las cuales son influenciadas por el producto final y la desactivación de la enzima. En el 2003 Gan et al. (2003) presentan la cinética enzimática de la hidrólisis de la celulosa considerando un sistema de reacción heterogéneo sólido líquido. En el 2004, Li et al. (2004) desarrollan un modelo pseudo homogéneo de Michaelis-Menten con inhibición competitiva, considerando sustrato soluble hipotético, empleando un método gráfico y en el 2007 González (2007) emplea un algoritmo de optimizaciones sucesivas a partir de valores iniciales de K_M , V_m y K_i , mediante Runge Kutta de cuarto orden. Demuestra que el modelo de inhibición no competitiva se descarta para este caso.

Entrelas ventajas de considerar Michaelis-Menten para este tipo de reacciones de hidrólisis enzimática, se encuentran:

- La aparente analogía entre la cinética enzimática y la cinética celular que ha sido ampliamente empleada para sugerir una estructura de la expresión cinética para la conversión de sustratos por células vivientes.
- Permite analizar diversos factores ambientales que influyen en la actividad enzimática como la temperatura, el pH, etc.
- Permite derivar expresiones una vez conocido el mecanismo de inhibición.
- Toma en consideración elementos relacionados con el mecanismo de hidrólisis enzimática.
- La expresión de Michaelis - Menten es mucho más robusta que el modelo de Monod de cinética celular, Villadsen et al. (2011).

El objetivo fundamental del presente trabajo es obtener el modelo cinético de la hidrólisis enzimática del bagazo de caña de azúcar pretratado.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Desarrollo de la hidrólisis enzimática del bagazo pretratado

La reacción de hidrólisis enzimática de la celulosa es catalizada por las enzimas celulasas, las cuales son altamente específicas. Los productos de la hidrólisis son usualmente azúcares reductores, incluyendo la glucosa. La reacción se lleva a cabo bajo condiciones suaves (pH: 4,8, T: 45-50°C). Al contrario de los catalizadores comunes, las enzimas presentan una elevada especificidad con respecto al sustrato, y su uso reduce la obtención de subproductos indeseables González (2007). La reacción de hidrólisis enzimática se caracteriza por un sustrato insoluble (celulosa) y un catalizador soluble (enzimas). Existen fundamentalmente tres tipos de celulasas en los sistemas completos: endoglucanasa, exoglucanasa o celobiohidrolasa y β -glucosidasa o celobiasa tal como lo aborda González (2007).

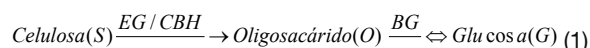
Para obtener las mejores condiciones en la obtención del hidrolizado se realizó un diseño factorial de experimentos 2^3 con réplicas al azar, empleando el bagazo pretratado anteriormente en las etapas de hidrólisis ácida y básica, Granado et al. (2013) y las enzimas Celulolíticas Novozyme Cellio[®]CTec2 y β -glucosidasa con código NS50010, el volumen de la segunda enzima fue del 10% del volumen total de enzima a utilizar. El experimento se realizó en beakers con un volumen de 25 mL de solución tampón HAc-acetato de sodio de pH 4,8 en zaranda a 2,5 rps (150 rpm). Para la determinación de los ART se aplicó la técnica del ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) a partir de la elaboración previa de la curva de calibración en un Espectrofotómetro Genesys 20 a 540 nm. Por el método de diferencia de pesada se determinó la lignina presente en el bagazo pretratado.

En el desarrollo de la hidrólisis enzimática las variables independientes estudiadas fueron la temperatura, en la cual el nivel inferior se corresponde con los mejores resultados de Mesa (2010) y el nivel superior 50 °C que es la óptima reportada por el fabricante de la enzima empleada. Las otras dos variables estudiadas fueron la concentración de enzima y de sustrato tomando los niveles de las mismas a partir de los estudios de Mesa (2010).

Modelo cinético pseudo - homogéneo para la reacción de hidrólisis enzimática del bagazo

El mecanismo simplificado pseudo-homogéneo de Michaelis-Menten para determinar la velocidad de producción de ART en el tiempo, parte de que el azúcar se produce de un sustrato soluble hipotético cuya concentración inicial correspondería a la concentración de ART producida finalmente según lo planteado en las referencias González (2007) y Li et al. (2004).

Un esquema simplificado del mecanismo de reacción se muestra a continuación:

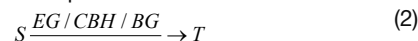


Donde:

S: Sustrato insoluble, **O:** Oligosacárido soluble, **G:** Glucosa, **EG:** Endoglucanasa, **CBH:** Celobiohidrolasa, **BG:** β -glucosidasa

El primer paso es la reacción heterogénea entre sustrato insoluble S y solución enzimática para producir el oligosacárido soluble O bajo la acción sinérgica de EG y CBH, la cual se considera como el paso que gobierna la velocidad global de reacción. El segundo paso es la reacción homogénea de los oligosacáridos para producir glucosa G, catalizada principalmente por la BG y con una velocidad de reacción mucho mayor que la del primer paso.

Si se considera que los oligosacáridos O liberados durante la reacción están formados en su mayor proporción por celobiosa, la suma de oligosacáridos y glucosa ($T = O+G$), representan la fracción de los productos de la reacción que inhiben las enzimas celulasas. Considerando como único efecto inhibitorio, el esquema simplificado de reacción que se reduce a:



El modelo pseudo - homogéneo asume que T es producido a partir de un sustrato soluble hipotético cuya concentración durante la reacción corresponde a la diferencia entre la máxima cantidad de T producida durante la reacción, (T_{∞}) y la cantidad de T presente en el tiempo t. El nuevo sustrato ($T_{\infty} - T$) se introduce en los modelos cinéticos de Michaelis-Menten. T_{∞} es un nuevo parámetro del modelo cinético para el cual se halla una relación funcional con la concentración inicial de sustrato.

Según Li et al. (2004) y González (2007), la expresión para determinar la velocidad de reacción de la formación de ART en el tiempo es la siguiente:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k E_o (T_{\infty} - T)}{K_M [1 + (1/K_I)T] + 0,9(T_{\infty} - T)} \quad (3)$$

Donde:

T_{∞} : Representa el máximo valor de T (O+G) alcanzado durante la reacción

$(T_{\infty} - T)$: Concentración de sustrato hipotético del modelo pseudo-homogéneo.

0,9: Relación entre el peso molecular de una unidad de glucosa en celulosa y el peso molecular de la glucosa.

k: Constante aparente que representa la frecuencia de enlace entre celulosa y celulasa

K_M : Constante aparente de Michaelis - Menten que representa la afinidad entre la celulosa y la celulasa.

K_I : Constante aparente de inhibición competitiva o no competitiva entre celulosa-glucosa y celulasa.

E_o : Concentración inicial de la enzima.

Para un sistema dado los valores de k dependen de la eficiencia de contacto entre el sustrato insoluble y la solución de celulosa, de las propiedades del sustrato y condiciones de operación como tipo y tamaño del reactor, mezclado y concentración inicial de sustrato. Los valores de T_{∞} dependen de las mismas variables anteriores, especialmente de la concentración inicial de sustrato. Por otro lado se asume que los valores de K_M y K_I son intrínsecos al sistema dado de celulosa y celulasa, y son independientes de las variables de operación descritas previamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados experimentales de la hidrólisis enzimática

Los niveles de las variables estudiadas experimentalmente y explicadas en el epígrafe de la sección anterior fueron: *Variables independientes:*

X_1 : Temperatura: 38-50 °C

X_2 : Concentración de la enzima: 10-20 UPF/g
CE (0,15-0,31 mL/g)

X_3 : Concentración de sustrato: 5 - 10 %
CS (50-100 g/L)

Variable dependiente:

Formación de Azúcares Reductores Totales (ART) g/L

En la tabla 2 se muestra la matriz experimental planteada, se hicieron réplicas al azar de los experimentos 1, 5, 6 y 8. También se muestran los valores máximos de ART obtenidos a las 48 horas de experimento.

Tabla 2. Matriz experimental para hidrólisis enzimática

Exp	X_1	X_2	X_3	ART max obtenido (g/L)
1	+	+	+	48,74
1-R	+	+	+	58,02
2	+	+	-	25,38
3	+	-	+	38,05
4	+	-	-	19,26
5	-	+	+	40,82
5-R	-	+	+	35,01
6	-	+	-	20,58
6-R	-	+	-	23,03
7	-	-	+	31,23
8	-	-	-	15,59
8-R	-	-	-	15,78

Obtención de los parámetros del modelo pseudo-homogéneo de Michaelis Menten

Aplicando dicha metodología propuesta por Li et al. (2004) se grafican los valores de $T(O+G)$ (g/L) en el tiempo (t) obtenidos al final de la hidrólisis enzimática tomando como base de cálculo 100 kg de material.

En la figura 1 se observa la tendencia de la formación de ART en el tiempo de los experimentos realizados y sus réplicas, apreciándose como tendencia general que la mayor formación de azúcares ocurre en las primeras 5 a 15 horas, ya a partir de ese momento la formación de ART ocurre de forma más moderada.

Si se analiza el experimento 1-R y 8 se observa como en el 1-R la máxima formación de ART es de aproximadamente 58 g/L, siendo este valor mucho mayor que en el experimento 8 que es de 16 g/L, este comportamiento se debe a que en el 1-R la temperatura a la que se llevó a cabo el experimento fue de 50°C, siendo esta la temperatura de trabajo óptima reportada para esta enzima y en el 8 fue de 38°C que fue la óptima obtenida por Mesa (2010).

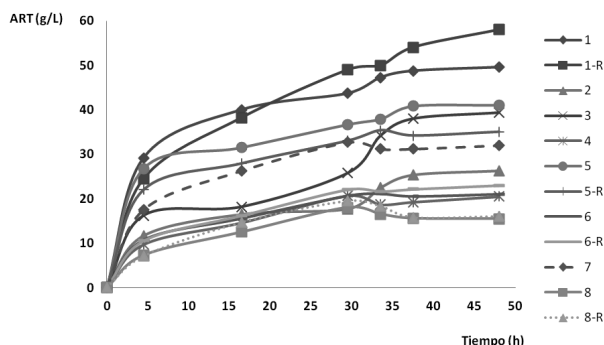


Figura 1. Formación de ART experimentales en el tiempo

Si se compara el 1-R con el 2, en el cual se mantienen constantes la temperatura y la concentración de enzima, se observa que a medida que es mayor la concentración de sustrato (1-R) mayor es la formación de ART, manteniéndose el mismo comportamiento en el caso de la concentración de la enzima en los experimentos 1-R y 3 y en los cuales se evidencia claramente que a mayor concentración de enzima mayor será la formación de T notando una diferencia marcada de producción de ART de aproximadamente 18 g/L, Albernas (2014).

Siguiendo la metodología planteada por Li et al. (2004) se determina la T_{∞} para los experimentos 1-R, 8 y 2 (figura 2) a partir de graficar T (O+G) en el tiempo. Se tomaron los experimentos 1-R y 8 por representar las condiciones de los extremos de las variables independientes y el 2 por representar un punto intermedio; lo cual permite que el experimento sea válido para todo el rango de las variables independientes estudiado.

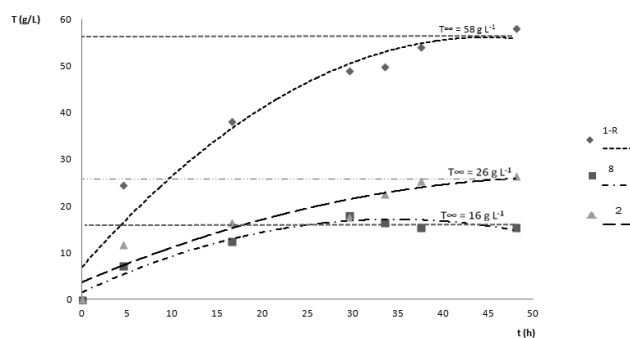


Figura 2. Determinación de T_{∞}

Posteriormente en la figura 3 se determina la velocidad inicial $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ a partir de la curva que muestra la evolución en el tiempo de T (g/L).

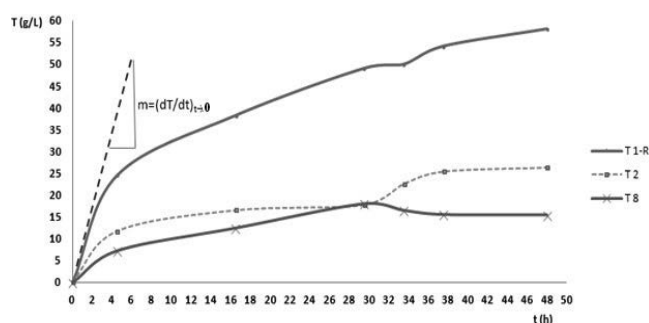


Figura 3. Determinación de $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos de la figura anterior para la determinación de la velocidad inicial $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$

Tabla 3. Determinación de la velocidad inicial $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$

Experimentos	$(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$	$1/(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$	T_{∞}	$1/T_{\infty}$
1-R	6,25	0,160	58	0,0172
2	3,57	0,280	26	0,0385
8	2,1	0,476	16	0,0625

A partir de los resultados obtenidos en la tabla anterior se grafica $1/(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ vs $1/T_{\infty}$, en la misma se determina en intercepto y la pendiente de dicha recta obteniéndose así los valores de K_M y k .

Pendiente = K_M/kE_0

Intercepto = $0,9/kE_0$

$K_M = 217,49 \text{ g/L}$

$k = 0,735 \text{ h}^{-1}$

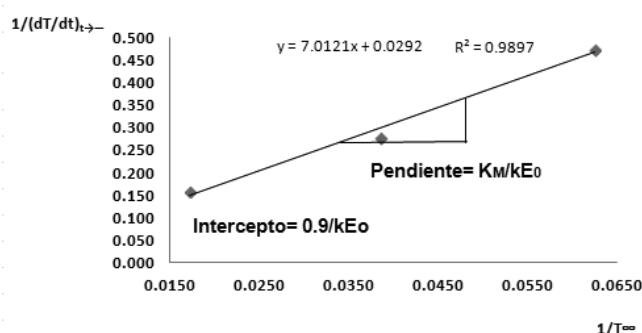


Figura 4. Determinación de k y K_M

Análisis de la constante de Michaelis-Menten obtenida (K_M).

La máxima concentración de sustrato que se utilizó fue de 100 g/L, esto quiere decir la mayor parte de los centros activos del complejo enzima-sustrato no están ocupados. Esto se debe a la presencia en el sustrato de lignina, que actúa como barrera entre el sustrato y la enzima. En reacciones enzimáticas en general, Lehninger (1981), plantea que cuando $[S] \ll K_M$, la velocidad de reacción es de primer orden con respecto al sustrato, aspecto que fue asumido en el desarrollo del presente modelo y da una medida de la adecuación del mismo.

Determinación de K_i (Constante de inhibición)

Para determinar la constante de inhibición K_i , se integra la ecuación 4 bajo las condiciones iniciales y finales ($T = T_0$ en $t = 0$ y $T = T$ en $t = t$, respectivamente) obteniendo la ecuación siguiente:

$$\frac{t}{0,9 (T - T_0)} = \beta \frac{\ln[(T_{\infty} - T_0)/(T_{\infty} - T)]}{0,9 (T - T_0)} - \gamma \quad (4)$$

o $Y = \beta X - \gamma$, donde

$$\beta = \frac{K_M}{k E_0} \frac{1}{K_i} T_{\infty} + \frac{K_M}{k E_0} \quad (5)$$

$$\gamma = \frac{1}{0,9} \frac{K_M}{k E_0} \frac{1}{K_i} - \frac{1}{k E_0} \quad (6)$$

$$Y = \frac{t}{0,9 (T - T_0)} \quad (7)$$

$$X = \frac{\ln[(T_{\infty} - T_0)/(T_{\infty} - T)]}{0,9 (T - T_0)} \quad (8)$$

Se sustituyeron los valores de T (g/L) en el tiempo correspondientes a los experimentos 1-R y 8 en las ecuaciones 7 y 8 para calcular los valores de X y Y , los cuales satisfacen la ecuación de una línea recta.

Para determinar un simple valor razonable de K_i se trazan líneas rectas de X vs Y para los experimentos 1-R y 8 hasta obtener un intercepto que satisfaga simultáneamente las ecuaciones 5 y 6 para cada valor de concentración inicial de sustrato.

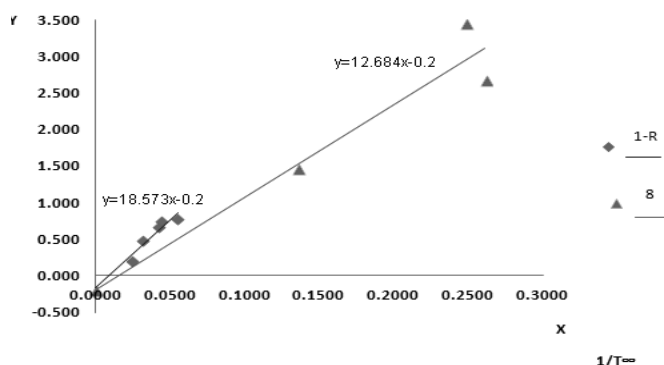


Figura 5. Determinación de β y γ para K_i

Los resultados obtenidos son:

$$\beta = 18,57$$

$$\gamma = -0,2$$

$$K_i = 32,64 \text{ g/L}$$

Se asume que los valores de K_M y K_i son intrínsecos del sistema de celulosa y celulasa dado y que son independientes de las variables descritas anteriormente, al igual que lo aplicaron Li et al. (2004) y lo explica Albernas (2014).

Determinación de K (Constante de equilibrio)

Según el modelo planteado en la metodología reportada por Li et al. (2004) de G (g/L) vs T (g/L) se determina para el caso en cuestión los valores de G (g/L) - T (g/L), encontrando un modelo en el cual la pendiente es:

$$\text{Pendiente} = \frac{K}{K+1}$$

El valor de la constante de equilibrio, K , obtenido es de 3,35.

Después de calculados cada uno de los parámetros anteriores se sustituye en la ecuación 3 expresión general del modelo y se determina así la expresión de velocidad de reacción de la formación de ART en el tiempo siendo esta la siguiente:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{0,735 \cdot 42,2 (58 - T)}{217,49 [1 + (1/32,6)T] + 0,9(58 - T)} \quad (9)$$

4. CONCLUSIONES

1. El experimento que mejores condiciones presenta en la etapa de hidrólisis enzimática es el experimento 1-R con la mayor producción de ART en el tiempo que es de 58 g/L con una concentración máxima de enzima y sustrato de 0,31 mL/g y 100 g/L respectivamente.
2. El valor de la constante de Michaelis - Menten para este complejo enzima sustrato es elevado ($K_M=217,49$ g/L)

respecto a la máxima concentración de sustrato que se utilizó que fue de 100 g/L, lo que demuestra que la mayor parte de los centros activos del complejo enzima-sustrato no están ocupados, debido a la presencia de lignina en el material a hidrolizar, que actúa como barrera.

3. El modelo cinético desarrollado en el presente trabajo sirve como guía para la obtención de modelos cinéticos de hidrólisis enzimática de diferentes materiales lignocelulósicos, teniendo en cuenta que el mismo presenta las limitaciones siguientes:

- El valor de k depende de la eficiencia de contacto entre el sustrato insoluble y la solución de celulasa, de las propiedades del sustrato y condiciones de operación.
- El valor de T_{∞} depende de las mismas variables anteriores y en especial de la concentración inicial del sustrato.
- Los valores de K_M y K_i son intrínsecos al sistema dado de celulosa y celulasa, y son independientes de las variables de operación descritas anteriormente (*al cambiar la enzima o el sustrato cambian estos valores y hay que repetir todo el procedimiento*)
- Teniendo en cuenta lo reportado por González (2007), solo se ajusta al mecanismo de inhibición competitiva.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la República Argentina (MINCYT) y el Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente de la República de Cuba (CITMA).

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Albernas, Y., Procedimiento para la síntesis y el diseño óptimo de plantas discontinuas de obtención de bioetanol empleando bagazo de caña de azúcar., Tesis en Opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Departamento de Ingeniería Química, Santa Clara, 2014.
2. Fan, LT., & Lee, YH., Kinetic studies of enzymatic hydrolysis of insoluble cellulose: derivation of a mechanistic kinetic model., *Biotechnol Bioeng*, Vol. 14, 1983, pp. 2707-2733.
3. Gan Q., Allen S.J., & Taylor G., Kinetic dynamics in heterogeneous enzymatic hydrolysis of cellulose: an overview, an experimental study and mathematical modeling., *Process Biochemistry*, Vol. 38, 2003, pp.1003-1018.
4. Granado J., Cornes, I., Albernas, Y., Corsano, G., González, E., Santos, R., y Mesa L., Aproximación de las expresiones cinéticas en las etapas de pretratamiento ácido y básico del bagazo., *Centro Azúcar*, Vol. 40, No. 4, Sept-Dic, 2013, pp. 8-15.
5. González, A., Hidrólisis enzimática de bagazo de caña; cinética y diseño preliminar de reactores., Trabajo presentado en opción al título de Ingeniero Químico, Universidad industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química Bucaramanga, 2007.
6. Howell, JA., & Stuck, JD., Kinetics of solka flocc cellulose hydrolysis by *Trichoderma viride* cellulose., *Biotechnol Bioeng*, Vol. 17, 1975, pp. 873-893.
7. Howell, JA., & Mangat, M., Enzyme deactivation during cellulose hydrolysis., *Biotechnol Bioeng*, 20, 1978, pp. 847-863.

-
8. Huang, AA., Kinetic studies on insoluble cellulose-cellulase system., *Biotechnol Bioeng*; 17, 1975, pp. 1421-1433.
 9. Lehninger, A., *Bioquímica*, Segunda Edición, Editorial Pueblo y Educación, Capítulo 8, 1981, pp. 189-218.
 10. Ljunggren, M., Kinetic analysis and modeling of enzymatic hydrolysis and SSF., Department of Chemical Engineering, Lund Institute of Technology, Sweden, 1999.
 11. Li, C., Yoshimoto, M., Tsukuda, N., Fukunaga, K. & Nakao, K. A kinetic study on enzymatic hydrolysis of a variety of pulps for its enhancement with continuous ultrasonic irradiation., *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 19, 2004, pp. 155-164.
 12. Mesa, L., *Estrategia Investigativa para la Tecnología de Obtención de Etanol y Coproductos del Bagazo de la Caña de Azúcar*, Tesis en Opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Departamento de Ingeniería Química, Santa Clara, 2010.
 13. Okazaki, M., & Moo-Young, M., Kinetics of enzymatic hydrolysis of cellulose: analytical description of a mechanistic model, *Biotechnol Bioeng*, Vol. 20, 1978, pp. 637-663.
 14. Peitersen, N., & Ross, EW., Mathematical model for enzymatic hydrolysis and fermentation of cellulose by *Trichoderma*., *Biotechnol Bioeng*, Vol. 21, 1979, pp. 997-1017.
 15. Ryu, DDY., Lee, SB., Tassinari, T., & Macy, C., Effect of compression milling on cellulose structure and on enzymatic hydrolysis kinetics., *Biotechnol Bioeng*, Vol. 24, 1982, pp. 1047-1067.
 16. Villadsen, J., Nielsen, J., & Lidén, G., *Bioreaction Engineering Principles* Third edition, Chapter 6, 2011, ISBN: 978-1-4419-9687-9.

Evaluación de elastómero vulcanizado (Parte II)

Blanca Rosa Cruz Cal^{a*}, Belkis F. Guerra Valdés^a, Emilio A.

Álvarez García^b, Ricardo Alfonso Blanco^c

^aCentro de Estudio de Química Aplicada. Facultad de Ingeniería Química. ^cDepartamento de Ingeniería Mecánica. Facultad de Ingeniería Mecánica. Universidad Central "Marta Abreu" de

Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 ½ Santa Clara. CP 54830, Villa Clara, Cuba.

^bFacultad de Ingeniería Metal Mecánica. Universidad tecnológica de Campeche (UTCAM) Carmen, Campeche México.

Vulcanized elastomers assessment (Part II)

Avaluació de l'elastòmer vulcanitzat (Part II)

Recibido: 7 de mayo de 2014 ; revisado: 16 de julio de 2014; aceptado: 21 de julio de 2014

RESUMEN

Toda mezcla elastómerica se desarrolla en base a una formulación para obtener diferentes propiedades físico-mecánicas y químicas que la diferencian del resto. En la presente investigación se continuó el estudio de caracterización de las formulaciones, (continuación de la parte I), evaluando en este caso tres nuevas propiedades como variables respuesta, resistencia al desgaste, el coeficiente de Poisson, y el envejecimiento, utilizando como variables independientes el contenido de Disulfuro de Tetrametil tiuram (TMTD, ultraacelerante), Dures Resin (resina reforzante) y ZnO-Al (Óxido de cinc con 4% de trazas de Aluminio, activador de la reacción de vulcanización), de esta forma quedan definidas las principales propiedades de las formulaciones estudiadas que permiten dar respuesta a las diferentes sollicitaciones mecánicas. Los datos obtenidos son imprescindibles para la modelación de la pieza que se quiera fabricar con dicha formulación.

Palabras clave: Elastómeros; vulcanización; envejecimiento; desgaste.

SUMMARY

Every elastomeric compound is developed, based on a formulation, in order to obtain the physico-mechanical and chemical properties that distinguish it from the rest. In this research work, the characterisation study of formulations is continued, (continued from part 1) evaluating in this case three response variables: wear-resistance, Poisson's ratio and aging, and using the content of tetramethyl tiuram disulphide (TMTD, ultra accelerator), Dures resin (reinforcing resin), and ZnO-Al (Zinc oxide with 4% of Aluminum trac-

es, activator of vulcanisation reactions) as independent variables. In this way, the formulations under study are defined, which allows to meet the mechanical requirements of the sollicitations. The data obtained from the study are indispensable for the modeling of the part to be manufactured with this formulation.

Key words: Elastomers; vulcanization; aging, wear.

RESUM

Tota barreja elastomèrica es desenvolupa d'acord amb una formulació per obtenir diferents propietats físicomecàniques i químiques que la diferencien de la resta. En la present investigació es va continuar l'estudi de caracterització de les formulacions, (continuació de la part I), avaluant en aquest cas tres noves propietats com a variables resposta. La resistència al desgast, el coeficient de Poisson, i l'envel·liment, utilitzant com a variables independents el contingut de Disulfur de tetrametil tiuram (TMTD, ultraacelerant), Dures Resin (resina reforçant) i ZnO-Al (Òxid de zinc amb 4% de traces d'alumini, activador de la reacció de vulcanització). D'aquesta manera, queden definides les principals propietats de les formulacions estudiades que permeten donar resposta als diferents requeriments mecànics. Les dades obtingudes són imprescindibles per al modelatge de la peça que es vulgui fabricar amb aquesta formulació.

Paraules clau: Elastòmers; vulcanització; envelliment; desgast.

*Autor para correspondencia: blancacc@uclv.edu.cu; Teléfonos: (53) (42)-281510. Fax: (53) (42)-81608

INTRODUCCIÓN

El surgimiento del caucho natural y de los múltiples elastómeros desarrollados hasta la actualidad permiten una gran gama de aplicaciones, aprovechando las diferentes propiedades físico – mecánicas y químicas que pueden ser obtenidas, como son: la resistencia al desgarrar, al desgaste, al calor, a los aceites, a la tracción y al envejecimiento; además del módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson, entre muchas más. Dichas propiedades en muchas ocasiones responden a las solitaciones que se presentan en los sectores productivos de la industria mecánica, química, electrónica, entre otras.

El caucho nitrílico es un copolímero de butadieno-acrilonitrilo, que se destaca por poseer muy buenas propiedades mecánicas, a los solventes, por su adhesión a los metales, buena resistencia a la flexión y es el que más resiste a los aceites de todos los productos de caucho comercializados y se usa en artículos que funcionan en contacto con aceites [1].

Según Naunton, este tipo de caucho requiere de una masticación rigurosa en el molino en frío, es conveniente el uso de ablandadores especiales en proporciones relativamente mayores puestos que son resistente a los aceites. Se requiere el uso de cargas de relleno reforzantes, como son los negros de humo, en el mezclado, además por su bajo grado de instauración demanda menos azufre o donantes de azufre en comparación con el caucho natural [2].

Un aspecto importante a considerar es el envejecimiento y deterioro irreversible debido a la acción conjunta de diversos factores físicos – químicos y atmosféricos que sufren los elastómeros con el tiempo trayendo consigo las pérdidas de sus propiedades físico - mecánicas.

En la patente [3], se define la influencia de antioxidantes convencionales basados en difenildiamina como los basados en fenol en el envejecimiento. Donde se plantea que tiene que ser ajustada la óptima cantidad a usar de estos compuestos porque al ser incrementada la cantidad de los mismos, el efecto de evitación del envejecimiento aumenta correspondientemente cuando la cantidad de mezcla es pequeña, pero cuando dichos antioxidantes son usados en gran cantidad, se reduce el incremento del efecto.

La Norma Cubana NC- ISO 472:2003 define al desgaste, como la acción acumulativa de todas las influencias mecánicas perjudiciales, que se dan durante el uso y que tienden a reducir la aptitud del material para el servicio [4]. El negro de humo es la carga orgánica reforzante por excelencia en la industria del caucho que refuerza tres propiedades importantes, las cuales son: **resistencia a la tracción, resistencia al desgarrar y resistencia a la abrasión**. (Wang, 2000) citado en [5]. Según [6] en estudios realizados por Price y Aboites (1967) se muestran la efectividad de la utilización del negro de humo HAF como relleno reforzante de elevada resistencia al desgaste en elementos sometidos a fricción. Además de que en el trabajo de González, [7] se muestra que este relleno aporta excelentes propiedades físico-mecánicas a la mezcla.

El coeficiente de Poisson es otro parámetro que caracteriza el comportamiento del material, relaciona la deformación transversal y la deformación axial dentro del campo elástico bajo solitación axial. La variación de este coeficiente es pequeña y depende del tipo de material, se plantea que es alrededor de 0.5. La fórmula usual para el

coeficiente de Poisson es la que se muestra en la figura 1.

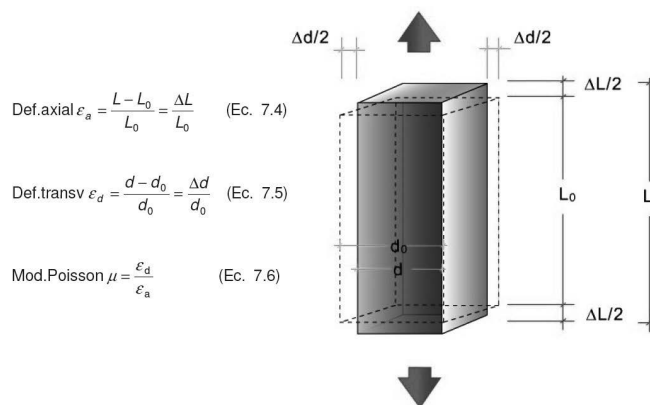


Figura 1. Cuerpo ensayado a solitación uniaxial [8]

De la selección de los aditivos y del correcto procedimiento de mezclado dependen en gran medida las propiedades del compuesto así como los indicadores económicos de la producción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Según las recomendaciones establecidas en [9] la NC 346 2004, se procedió a desarrollar las diferentes formulaciones y ensayos a escala de laboratorio en la Fábrica de Calzado Vulcanizado “Tres Mártires” de la provincia de Villa Clara.

a) Matriz Polimérica

Partiendo de una mezcla “Master” empleada en diferentes fábricas de elaboración de artículos de goma y del análisis de la bibliografía se elaboró una mezcla patrón, en la cual como variables independientes se toman los siguientes compuestos: TMTD (X^1), el Óxido de Zinc – Aluminio (X^2) y el Durez Resin (X^3) cada uno de estos ingredientes juega una función en la formulación. TMTD, ultraacelerante que permite junto con el MBT y DPG usar menor proporción de cada uno, logrando reducir los tiempos de vulcanización. Durez Resin, se logra aumentar dureza y mantener la flexibilidad, nunca sobrepasando las 10 p.p.c.c. El ZnO-Al, posibilita usar menos acelerantes y así dura más el material almacenado, brindando más seguridad, además ayuda activar junto con el ácido esteárico a mejorar las curas de los compuestos [1].

Se desarrollaron diez formulaciones variando los compuestos según la matriz que se muestra en la tabla #2 permitiendo evaluar el efecto de las variables independientes sobre las propiedades físico-mecánicas.

b) Preparación de la mezcla

Para la preparación de las formulaciones se empleó un mezclador de cilindro adicionando los compuestos según recomienda [2], [9], enrollando el caucho en el cilindro delantero y a lo largo de la longitud del rodillo, con un control de la temperatura en el centro de la superficie de cada cilindro en el rango de 70-80 oC, la cual se mide con un pirómetro. Una vez lograda la mezcla, se enfrió a temperatura ambiente sobre una superficie limpia, seca y metálica. Para su conservación se envuelve en una hoja de aluminio.

Se utilizó un diseño de mezcla del tipo SIMPLEX – CEN-TROID CÚBICO ESPECIAL. De los análisis en los trabajos [6, 7, 10, 11,12] se toma como propiedades a evaluar: resistencia al desgaste volumétrico relativo (W_{VR}), coeficiente de envejecimiento ($Keot$) y coeficiente de Poisson (μ).

Tabla 1. Formulación de referencia propuesta

FORMULACIÓN	FUNCIÓN	PARTES (p.p.c.c)	MASA (g)
Caucho acrilonitrilo	Base	100,0	600,0
Negro de humo	Relleno reforzante	80,0	480,0
Acido esteárico	Activador	5,0	30,0
Cera parafina	Antioxidante	0,5	3,0
Azufre	Agente vulcanizante	3,0	18,0
DOP (Ftalato de dioctilo)	Plastificante	14,0	84,0
MBT (2-mercap-tobenzotiazol)	Acelerante	2,0	12,0
DPG (Difenilguanidina)	Acelerante	1,0	6,0
Óxido Zn - Al	-	-	-
Durez Resin	-	-	-
TMTD	-	-	-
Total	-	205.5	1233

c) Vulcanización en prensa.

El proceso de vulcanización se realizó mediante el moldeo por compresión en una prensa con las siguientes características: dimensiones de la platina 300x300 mm, fuerza nominal 40 tn y una presión de cierre 200 kgf/cm². Posteriormente se troquelaron los diferentes tipos de probetas según las especificaciones de cada ensayo a realizar. Entre la vulcanización y los ensayos es recomendable un lapso de tiempo de 16 a 96 horas como máximo. Nota: La duración del proceso se considera desde el lapso de tiempo transcurrido entre el instante que se alcance la presión indicada y el instante en que la presión se suprima [1].

d) Ensayos realizados

Ensayo de Tracción, se realizó según NC 262:2003 [13], se utilizaron las probetas halterios tipo 1. Se toman las lecturas de la fuerza y el alargamiento durante el estiramiento de la probeta hasta la ruptura. Durante el procedimiento se debe asegurar que las partes paralelas de los extremos de la probeta se agarren simétricamente de forma tal que la tensión se distribuya uniformemente sobre la sección transversal.

Ensayo de Abrasión, se fija una probeta cilíndrica de elastómero, se hace deslizar sobre una lámina abrasiva, de grado abrasivo especificado, bajo una presión de contacto prefijada y sobre una distancia dada. Este se llevó a cabo por NC ISO 4649: 2003 [14], con probetas de Ø16^{±0.2} mm con un espesor de 6 mm.

Ensayo de Envejecimiento, el ensayo realizado fue de resistencia al calor, en este método las probetas son sometidas a la misma temperatura que experimentan en servicio y, después de períodos definidos, las propiedades apropiadas son medidas y comparadas con aquellas del elastómero no envejecido. El procedimiento realizado fue como se describe en la NC ISO 188:2005 [15].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados experimentales

Formu-lación	Matriz Experimental			Resultados ex-perimentales		
	X ₁	X ₂	X ₃	W _{VR} (mm ³)	Keo t	μ 20%
1	1	0	0	2.13	0.92	0.51
2	0	1	0	2.38	0.94	0.44
3	0	0	1	3.16	0.89	0.43
4	0.5	0.5	0	1.78	0.88	0.50
5	0.5	0	0.5	1.06	0.74	0.44
6	0	0.5	0.5	1.53	0.94	0.55
7	0.333333	0.333333	0.333333	1.47	0.88	0.52
8	0.166667	0.166667	0.666667	1.24	0.89	0.35
9	0.666667	0.166667	0.166667	5.06	0.85	0.54
10	0.166667	0.666667	0.166667	5.30	0.86	0.49

Resistencia relativa al desgaste. (W_{VR})

Es la pérdida de volumen, expresada en milímetros cúbicos, del elastómero a ensayar, después de haber sido sometido a la acción de una lámina abrasiva que provoca una pérdida de masa del compuesto de referencia bajo las mismas condiciones específicas de ensayo [14].

En las formulaciones desarrolladas el Óxido de Zinc – Aluminio en su combinación con el TMTD hacen que la resistencia al desgaste permanezca casi invariable. El Óxido de Zinc – Aluminio con el Durez Resin hace que esta disminuya y aumente pasando por un mínimo (Fig. 2 a y b). Similar comportamiento presenta la interacción TMTD – Durez Resin, pero de manera más prolongada. Se puede observar que la presencia del Durez Resin en la mezcla va a provocar una disminución para luego aumentar siendo este comportamiento más significativo en la interacción TMTD-Durez Resin.

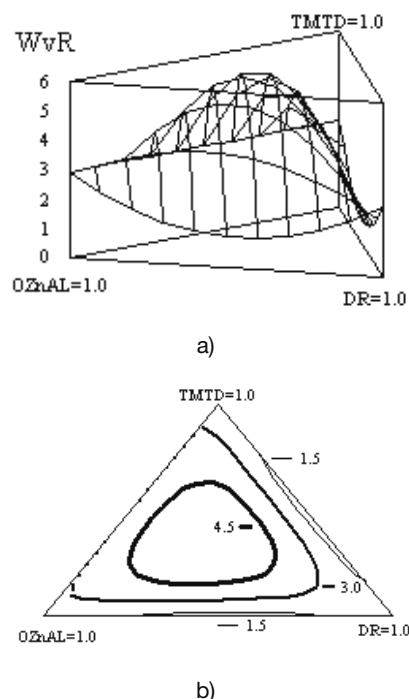


Figura 2. Variación de la W_{VR} en dependencia del TMTD, Óxido de Zn –Al y Durez Resin.

Los mayores valores de resistencia relativa al desgaste se obtienen para las dos últimas combinaciones del ultraace-lerante, el activador y la resina reforzante.

Coefficiente de envejecimiento. (Ke_{ot})

Expresa como una sola variable los resultados de los ensayos para las probetas no envejecidas y envejecidas. Las tres combinaciones se comportan de forma diferente dado por el contenido del Óxido de Zinc – Aluminio y el TMTD. En la interacción Óxido de Zinc – Aluminio mas Durez Resin es prácticamente constante, pero para el caso del TMTD y Durez Resin su comportamiento es brusco disminuyendo y aumentando pasando por un mínimo. En la combinación Óxido de Zinc – Aluminio y el TMTD disminuye y aumenta pasando por un mínimo pero de forma más suave (Fig. 3 a y b).

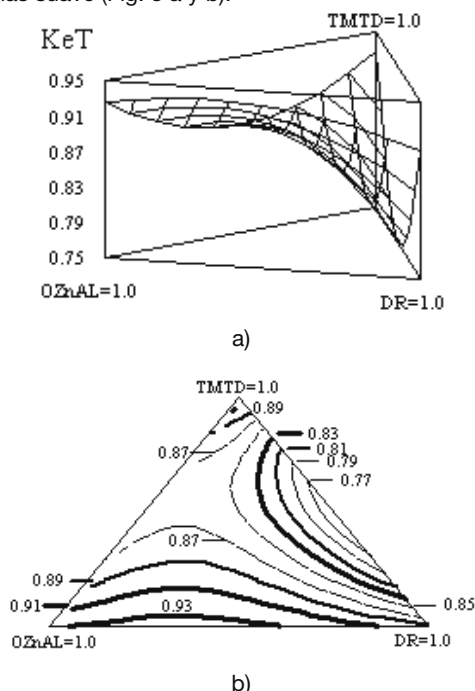


Figura 3. Variación del coeficiente de envejecimiento en dependencia del TMTD, Óxido de Zn – Al y Durez Resin.

Coefficiente de Poisson (μ)

Es la relación entre la deformación transversal y la deformación axial de un cuerpo ensayado a sollicitación uniaxial. Los mayores valores del coeficiente lo tiene la interacción Óxido de Zinc – Aluminio y TMTD el cual se comporta prácticamente constante con mayor influencia

el Óxido de Zinc – Aluminio.

Para los casos de Óxido de Zinc – Aluminio y Durez Resin como TMTD y Durez Resin se tiene que la propiedad tiende a disminuir para después aumentar pasando por un mínimo. (Fig. 4 a y b).

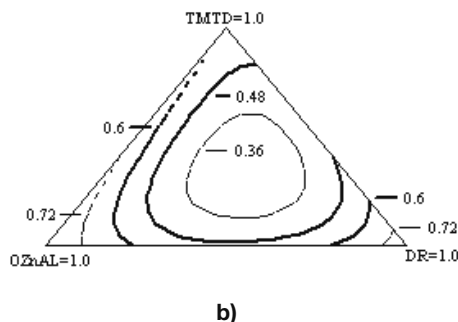
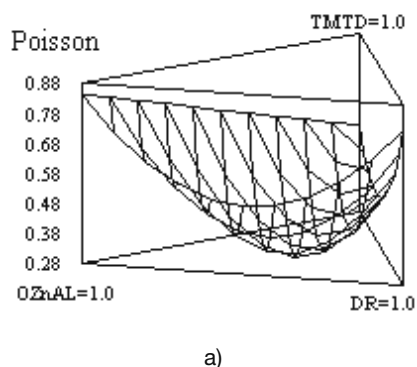


Figura 4. Variación del coeficiente de Poisson en función de la variación del % de TMTD, Óxido de Zn – Al y Durez Resin.

En resumen, la interacción Óxido de Zinc – Aluminio y Durez Resin tiene igual comportamiento disminuye hasta un mínimo para luego aumentar de forma más dócil para las propiedades de resistencia al desgaste y coeficiente de Poisson. El TMTD y el Durez Resin son más significativos, disminuyendo para luego aumentar de forma brusca en el caso de las propiedades resistencia al desgaste y coeficiente de envejecimiento. La interacción Óxido de Zinc – Aluminio y TMTD es prácticamente invariable. En la tabla #3 se muestran a manera de síntesis todos los resultados experimentales de cada propiedad, evaluadas tanto en el artículo [1] como en este propio.

Tabla 3. Resumen de los resultados experimentales de cada propiedad evaluada.

Formulación	PROPIEDADES						
	Peso específico ρ (g/cm ³)	Dureza Shore (Sh A)	Resistencia a tracción RT (MPa)	Módulo de elasticidad ME (MPa)	Coef. de Poisson μ 20%	Resistencia al desgaste Wvr (mm ³)	Coef. de envejecimiento Ke_{ot}
1	1.21	66	8.02	2.57	0.51	2.13	0.92
2	1.25	77	17.48	5.95	0.44	2.38	0.94
3	1.21	75	10.73	3.70	0.43	3.16	0.89
4	1.23	76	11.48	13.12	0.50	1.78	0.88
5	1.21	65	14.16	5.65	0.44	1.06	0.74
6	1.23	73	17.74	0.34	0.55	1.53	0.94
7	1.23	78	14.25	12.52	0.52	1.47	0.88
8	1.22	76	9.71	1.74	0.35	1.24	0.89
9	1.22	78	13.36	5.91	0.54	5.06	0.85
10	1.24	76	11.90	8.46	0.49	5.30	0.86

En aquellas formulaciones que contienen Óxido de Zinc – Aluminio se ven favorecidas las propiedades evaluadas, no siendo así para la propiedad de resistencia al desgaste. Aspecto muy importante ya que el compuesto brinda una estabilidad de almacenamiento, un procesamiento más fácil, los ciclos de mezclado pueden acortarse por su rápida incorporación y contribuyen al ahorro de energía.

CONCLUSIONES

1. La aplicación del caucho Acrilonitrilos, con los aditivos seleccionados para las formulaciones proporcionan buenas propiedades físico-mecánicas. El estudio de varias propiedades permite ampliar el campo de aplicación para una mezcla desarrollada ya que hay piezas que requieren de un equilibrio entre varias propiedades, aunque existen casos que puntualizan en una sola propiedad.

2. El diseño de mezcla del tipo simplex – centroid cúbico especial, permitió caracterizar la influencia del TMTD, el Óxido de Zinc – Aluminio y el Durez Resin, en las propiedades evaluadas. Los estudios de las formulaciones muestran la factibilidad de la utilización del Óxido de Zinc – Aluminio al influir éstos de forma positiva sobre las propiedades de las mezclas de goma, con la diferencia de que en la propiedad desgarrar esto no se cumple, obteniéndose los peores resultados cuando se utiliza.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Laboratorio de Tribología de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y al Laboratorio de la Fábrica de Calzado Vulcanizado “Tres Mártires” por la donación de los materiales empleados en el trabajo y por permitir desarrollar las diferentes formulaciones y ensayos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cal, B. R. C., Valdés, B. F. G., García, E. A. Á. & Blanco, R. A. 2012. Evaluación de elastómeros vulcanizados. *Afinidad*, 69, 131-136.
2. Naunton, w. J. S. (1967). *Ciencia y tecnología del caucho*.
3. Nohara, D., Oka, A., Sonogi, K., Tokuda, H. Y. & Shirasaka, J. 2006. Composición de caucho resistente al envejecimiento por efecto del calor. http://www.oepm.es/pdf/ES/0000/000/02/25/59/ES-2255950_T3.pdf [en línea], [Consulta: Mayo, 2013].
4. Norma Cubana ISO 472: 2003. Plásticos. Vocabulario.
5. Rojas, j. R. P. 2007. Evaluación de formulaciones de caucho natural con cargas orgánicas e inorgánicas. Universidad Central de Venezuela. <http://saber.ucv.ve/jspui/bitstream/123456789/2980/1/TRABAJO%20ESPECIAL%20DE%20GRADO-Jenny%20Pe%C3%B1a.pdf> [en línea], [Consulta: Septiembre, 2013].
6. Carbonell, R. A. G. (2009). Tacón de torque para uso ortopédico: desarrollo del material elastomérico para su fabricación y diseño. Tesis de Doctorado sin publicar, UCLV, Santa Clara.
7. González, K. A. 2011. Desarrollo de un nuevo material elastomérico para rodillos de diversas aplicaciones industriales. Tesis doctorado, UCLV, Santa Clara.
8. Diseño de un CD Interactivo Didáctico sobre las Propiedades Mecánicas de Materiales Plásticos. <https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3178/1/40866-1.pdf> [en línea], [Consulta: Noviembre, 2010].
9. Norma Cubana 346:2004: Mezclas de ensayo a Base caucho –preparación, mezclado y vulcanización – Equipos y procedimientos.
10. Carbonell, R. A. G., E. Á. García, et al. (2007). “Tacón de torque. Análisis tensional y deformacional utilizando el Método de Elementos Finitos.” *Ingeniería Mecánica* 279 – 83
11. Carbonell, R. A. G., E. A. García, et al. (2008). “Influencia de los aditivos sobre las propiedades mecánicas de los elastómeros.” *Tecnología Química XXVIII No.2*: 26-34.
12. Fernández, O. P. (2003). Nuevo material elastomérico para la cubierta de los rodillo de presión de las máquinas hiladoras. Tesis de Doctorado sin publicar, UCLV, Santa Clara.
13. Norma Cubana 262:2003: Elastómero, vulcanizado o termoplástico. Determinación de las propiedades en tracción.
14. Norma Cubana ISO 4649: 2003. Elastómeros, vulcanizado o termoplástico. Determinación de la Resistencia a la abrasión usando un cilindro giratorio con lámina abrasiva.
15. Norma Cubana ISO 188: 2005. Elastómeros, vulcanizados o termoplásticos — ensayos de envejecimiento acelerado y resistencia al calor.

Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación

Luis Ernesto Arteaga-Pérez^{a*}, Yannay Casas-Ledón^b, Jagni

Cabrera-Hernández^b, Lizet Rodríguez Machín^c

^aUnidad de Desarrollo Tecnológico. Universidad de Concepción. Av. Cordillera 2634. Parque Industrial Coronel. Coronel. Concepción. Chile. ^bDepartamento de Ingeniería Química. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5.5. Sta Clara. Cuba. ^cCentro de Estudios Energéticos y Tecnologías Ambientales. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5.5. Sta Clara. Cuba.

Gasificació de biomassa per la producció sostenible d'energia. Revisió de les tecnologies i barreres per la seva aplicació.

*Biomass gasification for the production of sustainable energy.
A review on technologies and its implementation barriers.*

Recibido: 27 de mayo de 2014; revisado: 17 de julio de 2014; aceptado: 28 de julio de 2014

RESUMEN

La biomasa es un material de origen natural con alto potencial para la obtención de combustibles, servicios y compuestos químicos de alto valor añadido, en condiciones sustentables. Este recurso puede transformarse a través de procesos biológicos y/o termoquímicos según la aplicación deseada. En la última década se ha evidenciado un notable incremento en la producción mundial de gas de síntesis procedente de la gasificación de la biomasa, esta situación se soporta en el interés mostrado por las corporaciones energéticas para la obtención de combustibles alternativos con base renovable; como son el bio-metano, FT diésel, etanol y el metanol. Unido a esto se desarrollan estudios de factibilidad técnica y económica para la implementación de sistemas de producción de electricidad y calor utilizando biomasa. Entre las alternativas tecnológicas más discutidas figuran: La integración en ciclo combinado de la gasificación (GB-IGCC), la producción de calor y potencia (CHP) y la integración con celdas combustibles de mediana y alta temperatura (GB-FC). El objetivo del presente artículo es recopilar información actualizada sobre la gasificación de biomasa, específicamente sobre los avances tecnológicos y las aplicaciones con más perspectivas de desarrollo a corto plazo y las barreras a vencer antes de su establecimiento a nivel global. Se pudo constatar que la generación distribuida a pequeña escala y los ciclos combinados son opciones que potencian el establecimiento futuro de un mercado para la producción sostenible de energía. Un elemento crítico a tratar en todos los diseños es la presencia de sustancias indeseables en los gases de gasificación (alquitrán, amoníaco, material particulado, NOx).

Palabras clave: Gasificación, biomasa, reactores, tecnologías

SUMMARY

Biomass is a natural material with high potential for the sustainable production of fuels, chemicals and services. This resource can be transformed through biological and/or thermochemical processes according to the desired application. In recent years a rise in the global production of syngas from biomass gasification is evident. This situation has been created by increasing interest in alternative fuels such as bio-methane, F-T diesel and methanol, as well as new applications for integrated heat/power production. Among the most discussed technological alternatives include: Integration into gasification combined cycle (BG-IGCC), the production of heat and power (CHP) and integration with fuel cells (BG-FC). This paper aims to collect updated information on the gasification of biomass, specifically technological advances, and the short term potential applications and on the burdens to overcome before its global introduction. It was found that the small-scale distributed generation and combined cycles are options that enhance the future establishment of a market for sustainable energy production. A critical element to be treated in all designs is the presence of undesirable substances in gasification gases (tar, ammonia, particulate material, NOx).

Key Words: Gasification, biomass, reactors, technologies

RESUM

La biomassa és un material d'origen natural amb alt potencial per l'obtenció de combustibles, serveis i compos-

*Autor para correspondencia: Email: l.arteaga@udt.cl
Telf: + (5641) 266 1855 Fax: + (5641) 275 1233

tos químics d'alt valor afegit, en condicions sostenibles. Aquest recurs pot transformar-se a través de processos biològics i/o termoquímics segons l'aplicació desitjada. En l'última dècada s'ha evidenciat un notable increment en la producció mundial de gas de síntesi procedent de la gasificació de la biomassa. Aquesta situació es suporta en l'interès mostrat per les corporacions energètiques per l'obtenció de combustibles alternatius amb base renovable; com són el bio-metà, FT dièsel, etanol i el metanol. Per consegüent es desenvolupen estudis de factibilitat tècnica i econòmica per a la implementació de sistemes de producció d'electricitat i calor utilitzant biomassa. Entre les alternatives tecnològiques més discutides figuren: La integració en cicle combinat de la gasificació (GB-GICC), la producció de calor i potència (CHP) i la integració amb cel·les combustibles de mitjana i alta temperatura (GB-FC). L'objectiu d'aquest article és recopilar informació actualitzada sobre la gasificació de biomassa, específicament sobre l'avançament tecnològic i les aplicacions amb més perspectives de desenvolupament a curt termini i les barreres a vèncer abans del seu establiment a nivell global. Es va poder constatar que la generació distribuïda a petita escala i els cicles combinats són opcions que potencien l'establiment futur d'un mercat per la producció sostenible d'energia. Un element crític a tractar en tots els dissenys és la presència de substàncies indesitjables en els gasos de gasificació (quitrà, amoníac, material en partícules, NO_x).

Paraulesclau: Gasificació, biomassa, reactors, tecnologies.

INTRODUCCIÓN

La utilización de reservas energéticas fósiles, el cambio climático global, los conflictos bélicos y la corta vida proyectada para las reservas probadas y probables de combustibles han incrementado dramáticamente la inestabilidad mundial. El consumo global de energía se ha duplicado en los últimos 40 años llegando a la alarmante cifra de 8000 a 10000 Mton de petróleo equivalentes anuales [1]. Añadido a esto no se percibe un cambio sustancial en la distribución de las fuentes primarias, por ejemplo el uso electricidad subió de 9.4% en 1973 a 17.7% en 2011, el carbón se redujo de 13.7% a 10.1% mientras que el gas se mantuvo estable ($\pm 14\%$). El consumo de biocombustibles y residuales para la generación energética también se mantuvo prácticamente invariable, lo cual es una contradicción a todas las políticas que se han planteado en relación al desarrollo sostenible.

En este entorno de inestabilidad, la biomasa y en específico aquella de origen vegetal (madera, residuos agrícolas, cultivos energéticos), figura entre los candidatos más prometedores para cambiar el escenario vigente hacia un entorno sostenible [2]. La producción de energía y compuestos químicos está obligatoriamente ligada a la biomasa, particularmente a la fracción lignocelulósica de la misma. Nag [3] destacó que el cambio desde el petróleo hacia la biomasa es la clave para el desarrollo de una sociedad sostenible, la independencia energética y la gerencia de las emisiones con efecto invernadero. Se identifican como barreras fundamentales: la distribución geográfica discreta de la biomasa, el hecho de que quien define la política de consumo debe ser la disponibilidad y no la demanda y el relativo bajo contenido de energía por

unidad de volumen. Aunque los métodos para convertir la biomasa en productos químicos y energía son bastante comunes, la materia prima fundamental depende del lugar donde se pretende desarrollar la aplicación. En la medida que el precio del petróleo se incrementa la generalización del uso de la biomasa sigue ganando terreno lo que se evidencia en el aumento de la producción de biodiesel y etanol en la última década y el surgimiento del concepto de Biorefinerías. A pesar de que el potencial tecnológico de las biorefinerías ha sido claramente definido, la sostenibilidad de la aplicación queda en tela de juicio por la contradicción social de producir alimentos o energía de una misma fuente. Basado en este inminente riesgo Moncada y col. [4] define tres tipos de materias primas para biorefinería:

- Los cultivos que tradicionalmente se usan para producir alimentos (soya, caña de azúcar, maíz) y se denominan de primera generación [5].

- El segundo grupo o materiales de segunda generación, hacen referencia a los residuos agroindustriales obtenidos de la cosecha y procesamiento de las materias de primera generación. En este grupo se encuentran otros cultivos que no interfieren con los alimentos y que tienen potencial para producir combustibles como por ejemplo la *Jatropha Curcas*.

- El último grupo o tercera generación son las algas que se utilizan para producir determinados metabolitos.

El uso de la biomasa en esquemas complejos para generar electricidad y calor y producir compuestos químicos en biorefinerías involucra procesos biológicos y/o térmicos, el presente artículo profundiza en uno de los procesos clave para el desarrollo de la biorefinería térmica, la *gasificación*. Se ofrece una revisión actualizada de esta tecnología en cuanto a diseño del proceso, aplicaciones y barreras para su generalización. La literatura científica de habla hispana cuenta con escasos artículos especializados en esta temática y considerando el impacto de las investigaciones sobre los países de la región latinoamericana esta puede considerarse una debilidad.

GASIFICACIÓN DE BIOMASA. GENERALIDADES

La gasificación es una combustión en atmósfera con bajo volumen de oxígeno, mediante la cual se genera una corriente gaseosa y un residuo sólido con propiedades combustibles. Esta reacción se puede describir como la consecución de varios fenómenos: secado, descomposición térmica o pirólisis, combustión parcial, craqueo de gases, vapores y alquitranes y gasificación de los productos finales [6,7].

Un esquema típico de gasificación está integrado por el gasificador, el sistema de limpieza de gases y la aplicación final (quemadores directos, turbinas, síntesis de Fischer-Tropsch). El producto fundamental de la gasificación es el gas de gasificación también conocido como gas pobre y es una mezcla de CO_x, CH₄, H₂ y (C₂ + C₃). Sin embargo, en dependencia del modelo del reactor, la composición de la biomasa y las condiciones de operación, puede contener impurezas (10 – 100 g/Nm³) tales como NH₃, H₂S, HCl, material particulado, metales y alquitranes [8-10]. Los alquitranes son compuestos orgánicos con peso molecular superior al del benceno (>76 g/mol) (ej. naftaleno y aromáticos heterocíclicos). Estas mezclas complejas

suelen condensar obstruyendo los sistemas de tuberías, filtros, o los intercambiadores de calor aguas abajo del gasificador, y causan el fallo mecánico del equipamiento con las consiguientes pérdidas. Uno de los retos fundamentales de la gasificación es lograr eliminar de manera eficiente estos compuestos hasta los niveles permisibles de cada aplicación (**Tabla 1**).

Tabla 1. Contenido de alquitranes en aplicaciones para gases de gasificación. [11,12]

Aplicación	Nivel permisible de Alquitrán
Motor de gas	<100 mg/Nm ³
Turbina de gas	<50 mg/Nm ³
Turbina de combustión directa	<5 mg/Nm ³
Celda de carbonato fundido	<2000 ppmV
Celda polimérica	<100 ppmV
Fischer- Tropsch (F-T)	<1 ppmV

El contenido energético de los gases de gasificación varía en función de múltiples parámetros como son: modelo del reactor, características de la biomasa, temperatura, presión de operación y agente oxidante. En la **Tabla 2** se resume a modo referencial el contenido energético de los gases de gasificación en función del agente oxidante.

Tabla 2. Valor calórico de los gases de gasificación para diferentes agentes.

Agente oxidante	Valor calórico superior (MJ/m ³ N)
Aire	4 – 7
Vapor	10 – 18
Oxígeno	12 – 28

Proponer un esquema general para describir las reacciones involucradas en la gasificación de biomasa es muy complejo debido a la variabilidad en cuanto a la biomasa y las condiciones de operación [7]. La **Figura 1** esquematiza el proceso y las rutas de reacción.

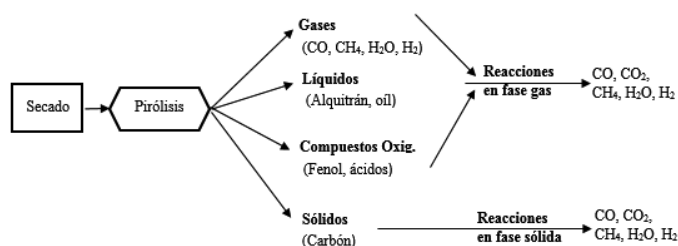


Figura 1. Esquema de la gasificación.

La reacción de Boudouard, water gas, hidrogasificación, la oxidación de carbono, la reacción de shift, la metanación y el reformado son comúnmente utilizadas para describir este proceso **Tabla 3**. Los elementos de la cinética de estas reacciones se reportan en Basu [7].

Tabla 3. Reacciones de gasificación [7].

Tipo de reacción	Ecuación estequiométrica	ΔH° (kJ/mol)
Reacciones del carbón		
R1 (Boudouard)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+172
R2 (water-gas)	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131
R3 (hidrogasificación)	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74.8

R4	$C + 1/2O_2 \leftrightarrow CO$	-111
Reacciones de oxidación		
R5	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394
R6	$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	-284
R7	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow 2H_2O + CO_2$	-803
R8	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	-242
Shift y metanación		
R9	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41.2
R10	$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CO_2 + CH_4$	-247
R11	$CO + 3H_2 \leftrightarrow H_2O + CH_4$	-206
R12	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165

3. Tecnologías y reactores de gasificación.

El gasificador es el principal equipo en una planta de gasificación, este es responsable de obtener la composición del gas deseada y de garantizar una producción estable para las aplicaciones aguas abajo. Los gasificadores se clasifican por el método de contacto que utilizan entre las fases sólida (biomasa) y gaseosa (agente oxidante). Según el tipo de contacto, las características y capacidades de los reactores difieren considerablemente (Ver **Tabla 4**) y pueden agruparse en tres tipos: Gasificadores de lecho fijo, lecho fluidizado y de arrastre. Además de estas clasificaciones clásicas recientemente han surgido gasificadores en condiciones supercríticas y de plasma [7,13].

Tabla 4. Características de los diferentes modelos de gasificador

Parámetro	Lecho fijo/móvil	Lecho fluidizado	Arrastre
Aplicación	Baja	Media	Alta
Tamaño de partícula	< 51mm	< 6mm	< 0.15mm
Temperatura de salida	450 – 650°C	800 –1000°C	>1260°C
Tolerancia	Carbón	Carbón y biomasa	Carbón
Temperatura reacción	1090 °C	800 –1000°C	1990°C
Requerimiento de vapor	Alta	Media	Baja
Naturaleza de cenizas	seca	seca	lodo
Eficiencia de gas frío	80%	89%	80%
Problemas operación	Produce alquitrán Los finos elevan la caída de presión.	Conversión de carbón	Enfriamiento del gas

3.1 Gasificadores de lecho fijo/móvil

En los reactores de lecho fijo/móvil las fases se ponen en contacto según el modelo de flujo en pistón. La biomasa se mueve lentamente como un pistón mientras se pone en contacto con un flujo de agente oxidante. Según la dirección del flujo de biomasa, estos reactores son de flujo ascendente (Figura 2a), descendente (Figura 2b), o cruzado y su capacidad varía desde 10 kW hasta 10 MW de carga térmica inicial. En estos reactores se pueden tratar tamaños de partículas que oscilan desde 1 hasta 100 mm, su eficiencia de gas caliente es de 75 - 95% y producen un gas pobre con 6 MJ/Nm³ de VCI. Las dificultades fundamentales radican en la baja eficiencia de transferencia de calor lo cual provoca disformidad en la distribución de temperaturas y aglomeración de combustible.

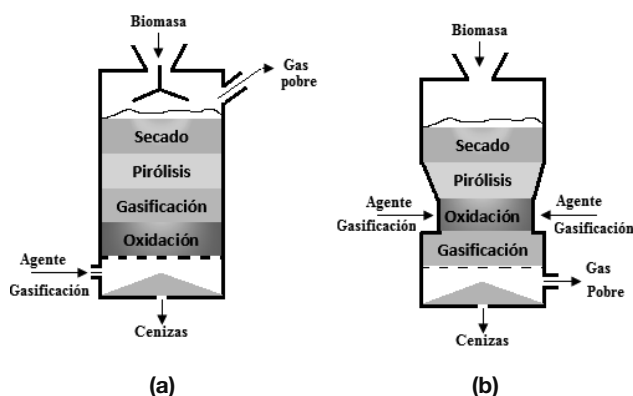


Figura 2. Flujo ascendente (a) y descendente (b) con zonas de reacción

Fenomenológicamente los reactores de lecho fijo combinan las zonas operacionales definidas en la **Figura 2**. Por ejemplo, en un reactor de flujo ascendente, la biomasa se alimenta por el tope, y el agente oxidante por el fondo de manera que la primera fase en contacto son las cenizas y el carbón no convertido y posteriormente toma lugar la pirólisis, la gasificación y por último el secado de la biomasa. Los gases en estos reactores abandonan por el tope [14].

3.2 Gasificadores de lecho fluidizado

Los gasificadores de lecho fluidizado presentan un excelente mezclado entre las fases y una distribución uniforme de temperaturas. El lecho está conformado por un material granular que puede ser inerte (arena de sílice) o un material con propiedades catalíticas (olivinas). Estos equipos son particularmente ventajosos para convertir biomasa y su producción de alquitranes varía de 1 a 50 g/Nm³, lo cual se promedia con fines prácticos a 10 g/Nm³. Hay dos tipos fundamentales de lecho: burbujeante y con recirculación.

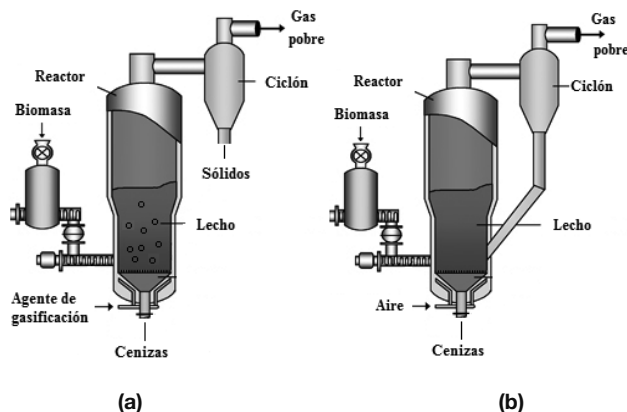


Figura 3. Gasificadores de lecho fluidizado, burbujeante (a), circulante (b).

En los **reactores de lecho burbujeante** el agente oxidante se alimenta por el fondo y conforma el medio de fluidización. Las partículas de biomasa se ponen en contacto con el lecho previamente calentado provocando un rápido secado y posterior pirólisis. En estos equipos la conversión de carbón no es completa debido al mezclado continuo por lo que las partículas que dejan el reactor están total o parcialmente gasificadas. Generalmente los

sólidos parcialmente convertidos, se reutilizan como fuente de calor en el mismo proceso. La aplicación del lecho burbujeante es a mediana escala (< 25 MW térmicos), y a baja (800°C) o alta temperatura (1000 °C), presiones atmosféricas o altas presiones (10 bar) con flexibilidad para tratar biomasa de diferentes características. El agente de gasificación se alimenta generalmente en dos etapas una por el fondo para mantener el lecho en suspensión y otra fracción por la parte superior para incrementar la conversión de los carbones parcialmente gasificados [15].

Los gasificadores de lecho circulante están compuestos por un lecho para la conversión de biomasa, un ciclón y un dispositivo para la recirculación de sólidos. La velocidad de fluidización (3.5 - 5.5 m/s) es superior a la de los lechos de burbujeo (0.5 - 1 m/s) y junto a la recirculación deben mantener el reactor en régimen de fluidización rápida. Existen plantas instaladas de hasta 60 MW térmicos. La configuración y el modo de operación de los lechos con recirculación son análogos a la de los craqueadores catalíticos de la industria petroquímica. La temperatura de operación varía entre 800 y 1000 °C para prevenir el burbujeo de cenizas. La inercia térmica y el mezclado vigoroso favorecen el trabajo con diferentes tipos de biomasa.

3.3 Gasificadores con arrastre

Estos equipos son adecuados para la integración con ciclos combinados. Operan a 1400 °C y presiones de 20 - 70 bar. Generalmente el material previamente pulverizado (<80µm) y mezclado con agua se alimenta junto al agente oxidante dentro de la cámara del reactor. La velocidad del gas es tal que facilita la transferencia de masa aunque el consumo es un 20% superior a los sistemas que operan de manera seca. La transferencia de calor al gas es rápida y este alcanza la temperatura de reacción inmediatamente, sin embargo en el caso de la fase sólida se comporta como un pistón. Estos reactores se han aplicado a gran escala para convertir carbón, coke de petróleo y residuos de refinerías. Los carbones de alta humedad y biomasa resultan problemáticos y disminuyen la eficiencia de gas frío. La factibilidad de estos reactores para tratar biomasa es baja debido a que provocan fusión de la ceniza con álcali y la reducción de tamaño para la biomasa en los límites es sumamente complicada.

3.4 Reactores de plasma

Los reactores de gasificación por plasma operan a elevadas temperaturas y tienen capacidad para convertir los hidrocarburos más complejos de la estructura a moléculas gaseosas sencillas. Estos equipos se han utilizado en el procesamiento de residuos sólidos urbanos con buenos resultados. Las elevadas temperaturas provocan la fusión de los inorgánicos que suelen estar en alto porcentaje cuando se tratan residuos. La energía proviene de un arco eléctrico formado por dos electrodos entre los que fluye un gas inerte y hacen que la temperatura de la zona de reacción alcance entre 2500 - 4500 °C. Los gases de gasificación abandonan el reactor a 1000 °C. La presencia de compuestos clorados limita la vida útil del reactor. La elevada temperatura de reacción hace que estos reactores sean insensibles al tipo de biomasa y están en capacidad de convertir prácticamente cualquier materia prima [7].

4. Limpieza de los gases de gasificación

Los gases de gasificación contienen gran cantidad de impurezas que afectan la eficiencia de los procesos de termocon-

Tabla 5. *Tecnologías para la remoción de contaminantes en gases de gasificación.*

Tecnologías	Temperatura (°C)	Remoción de Alquitrán (%)
Filtro de arena	10-20	50-97
Lavador	50-100	50-90
Precipitador húmedo	40-50	0-60
Filtro de lona	130	0-50
Absorbedor de lecho fijo	130	50
Conversión catalítica	900	>95

Tabla 6. *Catalizadores utilizados en limpieza secundaria.*

Catalizador	Temperatura	Conversión
Catalizadores para convertir Alquitranes		
Dolomitas	650 – 923 °C	43 – 95%
Hierro metálico	600 – 800 °C	10 – 90%
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	650 °C	100%
Olivina	800 – 900 °C	75 – 98%
Limonita	650 °C	95%
NiO-MoO ₂ / Al ₂ O ₃	440 – 460 °C	64 – 77%
Ni/ Carbón	650 – 850 °C	91 – 99%
Carbón	700 – 900 °C	81 – 100%

Catalizadores para convertir Amoníaco		
Ni-Ce/Al ₂ O ₃	500 °C	72%
Ni/SiO ₂	500 – 700 °C	93 – 97%
Ni-monolito	900 °C	100%
Limonita	500 – 750 °C	99%
Fe/ Carbón	650 °C	100%

5. Aplicaciones de las tecnologías de gasificación de biomasa

5.1 Gasificación - Generación de electricidad

Aunque el concepto de generar electricidad con biomasa no es nuevo, en la última década ha habido un incremento en el interés de desarrollar tecnologías altamente eficientes con este propósito. La biomasa es particularmente atractiva para estaciones de baja capacidad (<10 MW) y exhibe índices de eficiencia de alrededor de 35 - 40% o sea por encima de los ciclos tradicionales ($<30\%$). Las aplicaciones más extendidas de gas pobre son: turbinas de gas, ciclos combinados, la producción de químicos y, más recientemente, la generación de energía en las celdas de combustible de alta eficiencia [24-29]. Una de las plantas más exitosas para producir calor y electricidad a partir de biomasa es la instalada en Austria (Güssing), esta cuenta con un gasificador de lecho fijo con recirculación y capacidad de 2 MW de electricidad y 4.5 MW térmicos. Los gases calientes limpios se utilizan en un equipo de combustión interna y en un ciclo combinado (CHP) [30]. Bridgwater [2] reportó un estudio de las tecnologías existentes considerando los aspectos de preparación, gasificación, limpieza de gases: Los resultados de esta investigación favorecen el uso de tecnologías de producción integrada en ciclos combinados a turbina de gas (B-IGCC). Los elementos básicos de una planta que integra gasificación y ciclo combinado (B-IGCC) incluyen un secador de biomasa, gasificador, sistema de limpieza, turbina de gas alimentada por gas derivado de la biomasa, un generador de vapor recuperativo, y una turbina de vapor [31] **Figura 4.**

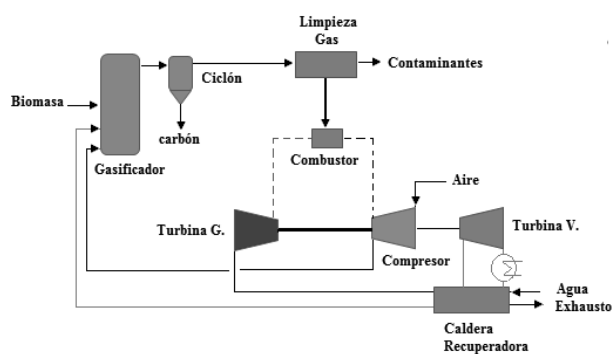


Figura 4. Esquema integrado de gasificación con ciclo combinado

Pelegrini y col. [32] trataron las cuestiones económicas y ambientales asociados a los GB-IGCC y la producción combinada de azúcar, etanol y energía eléctrica. Estos autores demostraron que el excedente de energía eléctrica obtenida por cogeneración mejora el rendimiento exergo - ambiental del sistema y que los sistemas de cogeneración modernos pueden producir 2.5 veces la electricidad obtenida por medios tradicionales, generando de esta manera un beneficio económico notable para la fábrica. En otro trabajo reciente, Soltani y col. [33] informaron de un análisis exergético avanzado para una central eléctrica de ciclo combinado alimentada externamente con biomasa. Llegaron a la conclusión de que la red de intercambiadores de calor es un elemento esencial para disminuir la destrucción de exergía. La eficiencia de exergía sistema fue de 34 %.

La integración de las unidades de conversión de biomasa con pilas de combustible es una tecnología prometedora para alcanzar la viabilidad económica de la producción de calor y electricidad (Figura 5).

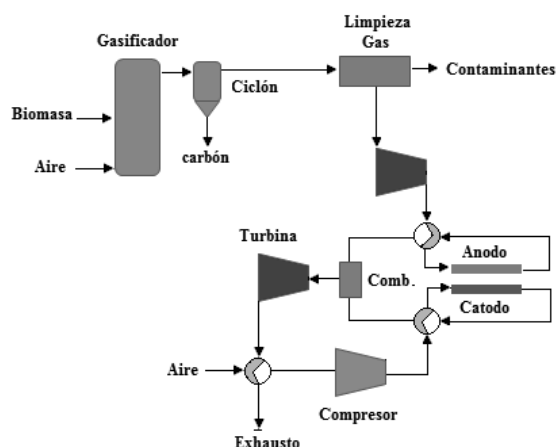


Figura 5. Esquema integrado de gasificación con celda combustible y turbina de gas.

Entre los diversos tipos de celdas combustibles, las pilas SOFC y MCFC son las más atractivas debido a su alta eficiencia en la conversión de energía, la modularidad, compatibilidad ambiental, y a que favorecen reacciones in-situ para la conversión del gas a altas temperaturas (600 – 1000 °C) [31,32]. Omosun y col. [34] investigaron la integración de la producción combinada de calor y electricidad (CHP) de biomasa y celdas combustibles. La eficiencia teórica global fue de 60% para el proceso en caliente, mientras que el proceso en frío exhibió eficiencia del 34%. Además Panopoulos y col. [27] informaron de un sistema similar de capacidad inferior a 1 MW. Se demostró que el gas de escape de SOFC puede proporcionar el calor requerido por las reacciones de gasificación a una eficiencia eléctrica del 36%. Recientemente Sadhukhan y col. [24] realizó un análisis de una celda combustible integrada con un ciclo combinado de gasificación de biomasa (B-IGCC). Los autores definen el amplio espectro de estrategias de integración y también indicaron que los gases de salida de la pila pueden reciclarse como una fuente de combustible y humedad.

En la Tabla 7 se resumen algunos indicadores de eficiencia para diferentes sistemas de producción de calor y electricidad integrados a la gasificación de biomasa. Es notable el incremento de la eficiencia en los sistemas integrados a celdas combustibles y a ciclos combinados con turbinas de

gas. La eficiencia de referencia es la exergética por lo que los valores son un alto referente para comprender la capacidad de aprovechar la energía contenida en la biomasa.

Tabla 6. Indicadores de eficiencia para diferentes esquemas de gasificación integrados a la producción de energía.

Esquema	Biomasa	Eficiencia (%)	Ref.
GB-SOFC	Paja	No	[24]
GB -SOFC	Bagazo de caña	32	[25]
GB -SOFC	Madera	30.4	[26]
G-SOFC	Residuos de aceituna	36	[27]
GB -H ₂ Plant	Aceite de palma	19	[28]
GB-SOFC	Residuos de aceituna	36	[29]
CEST	Bagazo de caña	16 - 28	[31]
B-IGCC	Bagazo de caña	30	[32]
Caldera	Bagazo de caña	24 - 34	[35]
B-IGCC	Mazorcas	28	[36]
B-IGCC	Papel	34	[33]

*Nota

GB-SOFC: Gasificación de biomasa integrada a pila SOFC

GB-H₂Plant: Gasificación integrada a la producción de hidrógeno

B-IGCC: Gasificación integrada con ciclo combinado

CEST: Turbinas de vapor con extracción.

6. Barreras tecnológicas

Entre los elementos técnicos que conforman barreras para la generalización de los procesos de gasificación, figura la **formación de alquitrán**. Estas sustancias causan la desactivación catalítica además de que su condensación provoca la polimerización en estructuras y equipos tales como las turbinas y motores causando fallos. Los procesos disponibles para la eliminación de alquitranes son insuficientes y han conllevado a años de investigación, sobretudo en el campo de la catálisis y el lavado con solventes orgánicos. Este último es el que mejores resultados ha presentado. Las tecnologías probadas y disponibles en el mercado para la eliminación de otros componentes (no alquitranes) indeseados tampoco han sido suficientes para aplicaciones críticas como las celdas combustibles.

La alimentación de la biomasa a reactores de gasificación presurizados es un inconveniente, sobre todo a presiones superiores a los 10 MPa, para esto se aplican usualmente transportadores de tornillo. Sin embargo, el incremento de la humedad facilita la formación de masas compactas y el atascamiento de estos sistemas de alimentación. El tamaño de las partículas resulta ser otra dificultad, cuando exceden los límites establecidos suelen detener el rotor. Los gases en exceso permean a través de la alimentación y provocan riesgos de incendio y explosión. Cuando hay impurezas sólidas facilitan la erosión de las partes móviles (sobretudo arenas). Las bombas de pistón modelo Putzmeister GmgH son los dispositivos de mejor funcionamiento y han sido evaluadas para varias materias primas con excelentes resultados.

Los **costos** de la gasificación integrada a esquemas de generación de calor y electricidad superan considerablemente a las tecnologías tradicionales por lo que se necesita de políticas de subvención e incentivos para lograr difundir el uso de la biomasa. La tarea 33 de la Agencia Internacional de Energía (IEA) tiene como objetivo el monitoreo, la revisión y el intercambio de información para promover la cooperación internacional

y avanzar hacia el establecimiento de la gasificación de biomasa. Esta iniciativa agrupa un numeroso grupo de países: EUA, Dinamarca, Holanda, Nueva Zelanda, Austria, Italia y Finlandia. Existe a la fecha varios proyectos con unidades a escala piloto, demostrativa y comercial. La producción de calor y potencia son las dos aplicaciones que más se están desarrollando con un total de 37 proyectos de los cuales hay 6 en Noruega, 3 en Reino Unido y el resto en Alemania. A la vanguardia de aplicaciones sintéticas (etanol, bio-metano y metanol) están los Estados Unidos con 16 proyectos operacionales o en construcción.

Este ambiente internacional debe debutar en una reducción considerable de los costos y en el incremento de la competitividad de los procesos. Además, tal revolución investigativa facilitará la consolidación de las biorefinerías como alternativa al uso de materias convencionales.

6. CONCLUSIONES

En el artículo se presentan las tecnologías fundamentales para la termoconversión de biomasa por gasificación. Se ejemplifican además, algunos de los proyectos para la integración con sistemas avanzados de producción de energía como las celdas combustibles y los ciclos combinados con turbinas de gas. Se puede constatar un incremento investigativo en esta área con numerosos proyectos en desarrollo, los cuales se concentran en Europa y América del Norte. La elección de la tecnología adecuada depende de muchos factores: disponibilidad de materia prima, composición de la biomasa, tipo de reactor, políticas de desarrollo y elementos ambientales. Escapó del alcance de este artículo pero los problemas ambientales asociados a esta tecnología deben evaluarse de manera global para poder establecer claramente sus ventajas.

7. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Unidad de Desarrollo Tecnológico, Universidad de Concepción, Proyecto Basal PFB-27, por el financiamiento a esta investigación.

8. REFERENCIAS

1. International Energy Agency (2013) Key world energy statistics. International Energy Agency (IEA). 9 rue de la Fédération, 75739 Paris Cedex 15, France. www.iea.org.
2. Bridgwater, A.V. (1995) The technical and economic feasibility of biomass gasification for Power generation. *Fuel* 74:631–53.
3. Nag, A. (2008). Biofuels refining and performance. McGraw-Hill Companies, Inc. DOI: 10.1036/0071489703
4. Moncada, J. El-Halwagi, M. Cardona, C.A. (2013) Techno-economic analysis for a sugarcane biorefinery: Colombian case. *Bioresource Technology* 135 533–543
5. Stoeglehner, G. Narodoslawsky, M. (2009) How sustainable are biofuels? Answers and further questions arising from an ecological footprint perspective. *Bioresource Technology* 100 (16), 3825–3830
6. Crocker, M. (2010) Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals. RSC Energy and Environment Series No. 1. ISSN: 2044-0774.
7. Basu, P. (2010), Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design. Academic Press. Elsevier. ISBN: 978-0-12-374988-8.
8. Richardson, Y. Blin, J. Julbe, A. (2012) A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts. *Progress in Energy and Combustion Science* 38 765–781
9. Dou, B. Zhang, M. Gao, J. Shen, W. Sha, X. (2002) High-temperature removal of NH₃, organic sulfur, HCl, and tar component from coal-derived gas. *Ind Eng Chem Res* 41 4195–200.
10. Shen, Y. Zhao, P. Shao, Q. Ma, D. Takahashi, F. Yoshikawa, K. (2014) In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification. *Applied Catalysis B: Environmental* 152–153 140–151.
11. Stevens, D.J. (2001) Hot gas conditioning: recent progress with larger-scale biomass gasification systems. Update and Summary of recent progress. Golden, Colorado (US): NREL/SR-510-29952, National Renewable Energy Laboratory.
12. Hamelinck, C.N. Faaij, A.P.C. den Uil, H. Boerrigter, H.E. (2004) Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential. *Energy* 29:1743 - 1771.
13. Antal, M.J. Allen, S.G. Schulman, D. Xu, X. Divilio, R.J. (2000). Biomass gasification in supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39, 4040–4053.
14. Mc Gowan, T.F. (2009) Biomass and alternate fuel systems. An engineering and economic guide. John Wiley Sons. Inc. AIChE. ISBN 978-0-470-41028-8.
15. Brown, R.C. (2011) Thermochemical processing of biomass. 2011 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 9780470721117
16. Anis, S. Zainal, Z.A. (2011) Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15:2355–77.
17. Wang, L. Weller, C.L. Jones, D.D. Hanna, M. (2008) Contemporary issues in thermal gasification Of biomass and its application to electricity and fuel production. *Biomass and Bioenergy* 32:573–81
18. Mondal, P. Dang, G.S. Garg, M.O. (2011) Syngas Production through gasification and cleanup for downstream applications—Recent developments. *Fuel Processing Technology* 92:1395–410
19. Wang, T.J. Chang, J. Wu, C. Fu, Y. Chen, Y. (2005) The steam reforming of naphthalene over a nickel-dolomite cracking catalyst. *Biomass Bioenergy*; 28(5):508–14.
20. Simell, P. Hirvensalo, E. Smolander, V. (1999) Steam reforming of gasification gas tar over dolomite with benzene as a model compound. *Ind. Eng. Chem. Res* 38:1250–7.
21. Xu, Ch. Donald, J. Byambajav, E. Ohtsuka, Y. (2010) Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH₃ gasification from biomass. *Fuel* 89:1784–1795.

22. Courson, C. Udron, L. Ski, D.W. Petit, C. Kiennemann, A. (2002) Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts: tests for dry reforming of methane. *Catal. Today* 76(1):75–86.
23. Abu El-Rub, Z. Bramer, E.A. Brem, G. (2008) Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction. *Fuel* 87(10–11):2243–52.
24. Sadhukhan, J. Zhao, Y. Shah, N. Brandon, N.P. (2010) Performance analysis of integrated biomass gasification fuel cell (BGFC) and biomass gasification combined cycle (BGCC) systems. *Chem. Eng. Sci.* 65 1942–1954.
25. Arteaga-Pérez, L.E. Casas-Ledón, Y. Pérez-Bermúdez, R. Peralta, L.M. Dewulf, J. Prins, W. (2013) Energy and exergy analysis of a sugar cane bagasse gasifier integrated to a solid oxide fuel cell based on a quasi-equilibrium approach. *Chem. Eng. J.* 228 1121–1132.
26. Toonssen, R. Woudstra, N. Verkooyen, A.H.M. (2010) Decentralized generation of electricity with solid oxide fuel cells from centrally converted biomass. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 7594 - 7607.
27. Panopoulos, K.D. Fryda, L. Karl, J. Poulou, S. Kakaras, E. (2006) High temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification: Part I: Modelling and feasibility study. *J. Power Sources* 159 (2006) 570–585.
28. Cohce, M.K. Dincer, I. Rosen, M.A. (2011) Energy and exergy analyses of a biomass-based hydrogen production system. *Bioresour. Technol.* 102 8466–8474.
29. Sordi, A. Da Silva, E.P. Neto, A.J.M. Lopes, D.G. Pinto, C.S. Araujo, P.D. (2009) Thermodynamic simulation of biomass gas steam reforming for a solid oxide fuel cell (SOFC) system. *Braz. J. Chem. Eng.* Vol. 26, 04, 745 - 755, October - December.
30. Rentizelas, A. Karellas, S. Kakaras, E. Tatsiopoulos, I. (2009) Comparative techno-economic analysis of ORC and gasification for bioenergy applications. *Energy Conversion and Management*; 50:674–81.
31. Larson, E.D. Williams, R.H. Regis, M. Leal, L.V. (2001) A review of Biomass integrated-gasifier/gas turbine combined cycle technology and its application in sugarcane industries, with an analysis for Cuba. *Energy for Sustainable Development*. Volume V No. 1. March 2001
32. Pellegrini, L.F. de Oliveira Jr, S. (2007) Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification. *Energy* 32 314–327.
33. Soltani, S. Mahmoudi, S.M.S. Yari, M. Rosen, M.A. (2013) Thermodynamic analyses of an externally fired gas turbine combined cycle integrated with a biomass gasification plant. *Energy Conversion and Management* 70.107–115.
34. Omosun, A.O. Bauen, A. Brandon, N.P. Adjiman, C.S. Hart, D. (2004) Modelling system efficiencies and costs of two biomass-fuelled SOFC systems. *J. Power Sources* 131, 96–106.
35. Sosa-Arnan, J. H. Nebra, S. A. (2011) First and Second Law to Analyze the Performance of Bagasse Boilers. *International Journal of Thermodynamics (IJOT)* Vol. 14 (No. 2), pp. 5158.
36. De Kam, M.J. Morey, R.V. Tiffany, D.G. (2009) Biomass integrated gasification combined cycle for heat and power at ethanol plants. *Energy Conversion and Management* 50. 1682–1690.

Kinetics and mechanism of oxidation of furfural by isonicotinium dichromate

M. Vellaisam* and G. Sankar

Department of Chemistry, Rajah Serfoji Government College (Autonomous), Thanjavur 613 005, Tamilnadu, India

Cinética y mecanismo de oxidación del furfural por el dicromato isonicotínico

Cinètica i mecanisme d'oxidació del furfural per el dicromat isonicotínic

Recibido: 30 de noviembre de 2013; aceptado: 24 de mayo de 2014

RESUMEN

La cinética de oxidación del furfural por el dicromato isonicotínico (INDC) se ha estudiado en un medio de ácido acético-agua al 50% (v/v) en presencia de ácido perclórico a 303°K. La reacción es de primer orden en la concentración de dicromato isonicotínico, furfural e ion hidrógeno. La velocidad de oxidación aumenta al disminuir la constante dieléctrica del disolvente, lo que sugiere una interacción ion-dipolo. El incremento de la resistencia iónica por la adición de perclorato de sodio no tiene ningún efecto en la constante de velocidad. No existe polimerización con el acrilonitrilo y se ha comprobado la ausencia de radicales libres. El ácido furoico se ha identificado como el producto de oxidación. La velocidad de la reacción se ha llevado a cabo a cuatro temperaturas distintas y se han calculado los parámetros de activación. A partir de los resultados cinéticos observados, se ha propuesto un mecanismo adecuado a la normativa.

Palabras clave: Cinética; oxidación; parámetros de activación.

SUMMARY

The kinetics of oxidation of furfural by isonicotinium dichromate (INDC) has been studied in a 50% (v/v) acetic acid- water medium in the presence of perchloric acid at 303 K. The reaction is first order each in [isonicotinium dichromate], [furfural] and hydrogen ion concentration. The rate of oxidation increases with decrease in dielectric constant of solvent suggests ion-dipole interaction. Increase in ionic strength by the addition of sodium perchlorate has

no effect on the rate constant. There is no polymerization with acrylonitrile and absence of free radical was proved. Furoic acid has been identified as the product of oxidation. The rate of the reaction has been conducted at four different temperatures and activation parameters were calculated. From the observed kinetic results, a suitable mechanism with rate law has been proposed.

Key words: Kinetics; oxidation; activation parameters.

RESUM

La cinètica d'oxidació del furfural per el dicromat isonicotínic (INDC) s'ha estudiat en un mitjà de àcid acètic – aigua al 50% (v/v) en presència d'àcid perclòric a 303°K. La reacció es de primer ordre en la concentració de dicromat isonicotínic, furfural e ió hidrogen. La velocitat d'oxidació augmenta quan disminueix la constant dielèctrica del disolvent, i això suggereix una interacció ió-dipol. L'increment de la resistència iònica per la adició de perclorat de sodi no té cap efecte en la constant de velocitat. La polimerització amb l'acrilonitril no existeix i s'ha comprovat l'absència de radicals lliures. L'àcid furoic ha sigut identificat com el producte d'oxidació. La velocitat de la reacció ha tingut lloc a quatre temperatures diferents i s'han calculat els paràmetres d'activació. A partir dels resultats cinètics observats, s'ha proposat un mecanisme adient amb la normativa.

Paraules clau: Cinètica; oxidació; paràmetres d'activació.

* Corresponding author: prof.m.vellaisamy@gmail.com

INTRODUCTION

Chromium compounds have been used in aqueous and non aqueous medium for the oxidation of a variety of organic compounds¹. Chromium especially, Cr (VI) reagents have been proved to be versatile reagents and capable of oxidizing almost all the oxidisable organic functional groups²⁻⁴. Numerous reagents and experimental procedures have been developed to carry out this transformation⁵; in particular reagents containing chromium (VI) reactive species are widely used for the oxidation of alcohols to carbonyl compounds⁶⁻⁷. Kinetics of oxidation of furfural by imidazolium dichromate in aqueous acetic acid has already been studied⁸. However, the kinetics of oxidation of furfural by isonicotinium dichromate has not been reported. Moreover, isonicotinium dichromate is not hygroscopic and also not suffered from photosensitivity. Isonicotinium dichromate is isomer of nicotinium dichromate. Carboxyl group is on the 4-position in isonicotinium dichromate. It is a new, mild, efficient and stable reagent which is able to work as oxidizing reagent. Hence, in the present investigation, the oxidation of furfural by isonicotinium dichromate in aqueous acetic acid medium and the corresponding mechanistic aspects are reported.

EXPERIMENTAL

Materials

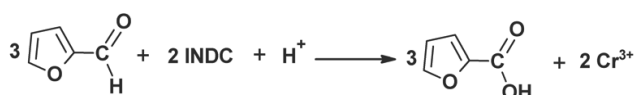
Isonicotinium dichromate was prepared by literature method⁹ as nicotinium dichromate. Furfural was distilled and the fraction collected at 162 °C. Acetic acid was purified¹⁰ by standard method and the fraction distilling at 118 °C was collected. All other chemicals used were of AnalaR grade. The solutions were prepared in triple distilled water.

Kinetic measurements

The kinetic studies were carried out under pseudo-first order conditions in 50% (v/v) aqueous acetic acid with the concentration of the furfural in large excess compared to that of the oxidant. All reactant solutions were placed in a thermostated water bath for one hour to attain a temperature of 30 °C. Appropriate quantities of the reagent solutions were mixed in a 250cm³ conical flask already placed in the thermostated bath. The reaction rate was followed by measuring the decrease in absorbance at 470nm for upto 80% of the reaction by systronics UV-visible spectrophotometer. The reaction was completed when the isonicotinium dichromate solution turned from yellow to green. The reactions were followed by determining the concentration of the unreacted INDC, for known intervals of time. The pseudo-first order rate constants k_t computed from the linear plots of log absorbance *versus* time by the least squares method were reproducible within ± 3 %.

Stoichiometry and product analysis

The reaction mixture containing an excess of oxidant over furfural were kept at room temperature in the presence of perchloric acid for 24 h. Estimation of the unreacted oxidant showed that three mole of furfural consumed two mole of the oxidant.



Furfural (0.1 mole) and INDC (0.1 mole) were mixed together with perchloric acid in 50% (v/v) aqueous acetic acid. The reaction mixture was set aside for about 24 h to ensure completion of the reaction. It was then evaporated and extracted with ether. The ether layer was dried over anhydrous sodium sulphate and then evaporation of the ether layer gave the liquid product. The liquid product was confirmed as furoic acid by Infra-red, Gas-Chromatography- Mass spectra (IR,GC- MS).

RESULTS AND DISCUSSION

Oxidation of furfural by isonicotinium dichromate has been conducted in 50% acetic acid and 50% water medium at 303 K under pseudo-first order conditions and the observed results were discussed in the following pages.

The order of the reaction with respect to isonicotinium dichromate was found to be unity as shown by the linearity of log absorbance *versus* time plots. (Table I). At constant concentrations of substrate and perchloric acid, the increase in concentration of isonicotinium dichromate did not affect the rate of reaction (Table. I) The linear constancy in the value of k_t , irrespective of the concentration of the isonicotinium dichromate confirms the first order dependence on isonicotinium dichromate. The varying the concentration of furfural at 303 K and keeping all other reactant concentration as constant and the rates were measured (Table I). The rate of oxidation increased progressively on increasing the concentration of furfural. The plot of $\log k_{\text{obs}}$ *versus* $\log [\text{furfural}]$ gave the slope of 0.89($r = 0.999$), shows that the oxidation reaction was first order with respect to furfural. The reaction was followed with different concentrations of perchloric acid and keeping all the concentrations as constant and rate were measured (Table I). The rate of the reaction increases with the increasing the concentration of H^+ . A plot of $\log k_{\text{obs}}$ *versus* $\log [\text{H}^+]$ gave a straight line with a slope of 0.86 which indicates first order with respect to hydrogen ion concentration. The change in ionic strength by the addition of sodium perchlorate has no effect on the rate constant (Table I) indicating the involvement of a neutral molecule in the rate determining step.

Table I. Rate constant for the oxidation of furfural by isonicotinium dichromate at 303 K.

[Furfural] $\times 10^1$ <i>mol dm⁻³</i>	[INDC] $\times 10^3$ <i>mol dm⁻³</i>	[HClO ₄] $\times 10^1$ <i>mol dm⁻³</i>	[NaClO ₄] $\times 10^4$ <i>mol dm⁻³</i>	[ACOH-H ₂ O] (% v/v)	[AlCl ₃] $\times 10^4$ <i>mol dm⁻³</i>	$k_{\text{obs}} \times 10^4$ <i>s⁻¹</i>
3.0-5.0	3.0	0.5	-	50	-	1.23-2.04
4.5	3.0-4.5	0.5	-	50	-	1.66-1.60
4.5	3.0	0.5-2.0	-	50	-	1.66-4.10
4.5	3.0	0.5	0-7.5	50	-	1.66-1.59
4.5	3.0	0.5	-	50-65	-	1.66-3.01
4.5	3.0	0.5	-	50	0-7.5	1.66-0.23

The effect of solvent composition on the reaction rate was studied by varying the concentration of acetic acid 50%-65%. The reaction rate increases with the increase in the proportion of acetic acid in the medium. When the acetic acid content increases in the medium, the acidity of the medium is increased where as the dielectric constant of the medium is decreased suggesting ion-dipole interaction^{11,12} The clear mixture containing furfural and isonicotinium dichromate when allowed to stand with a drop of

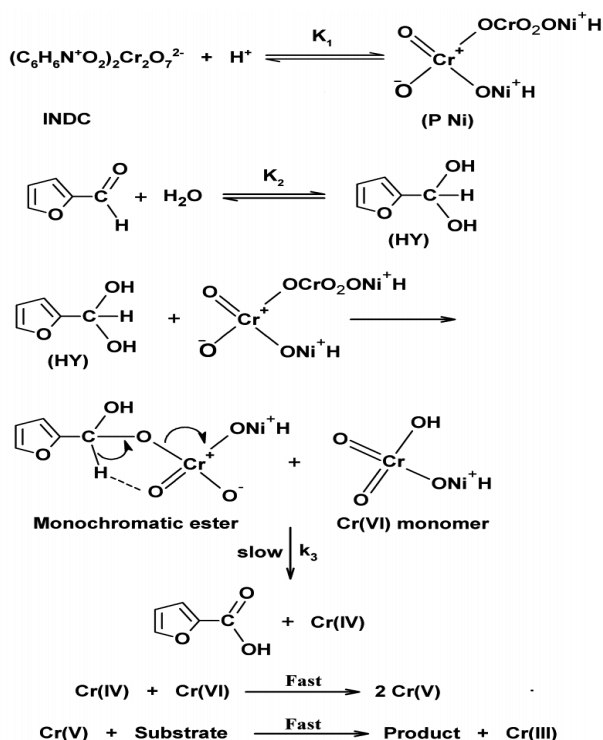
acrylonitrile¹³ no turbidity is formed suggesting the non involvement of free radicals in this reaction.

The rate constants were measured at four different temperature and the activation parameters were computed from a plot of $\ln k_2 / T$ versus $1 / T$ of the Eyring's equation¹⁴ and it was found to be linear¹⁵. This negative value of entropy of activation (ΔS^\ddagger) indicates a polar transition state with extensive charge separation which promotes high degree of solvation of the transition state compared to the reactants. The rate constant and thermodynamic parameters are tabulated in Table II.

Table II. Dependence of rate constant on temperature and activation parameters

Temperature (K)	$k_1 \times 10^4$ (s ⁻¹)	Activation Parameters
303	1.66	$\Delta H^\ddagger = 20.68 \text{ kJ mol}^{-1}$
308	1.84	$\Delta S^\ddagger = -126.404 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
313	2.06	$\Delta G^\ddagger = 58.93 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 303 K
318	2.44	$E_a = 23.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 303 K

$[\text{INDC}] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ $[\text{HClO}_4] = 0.5 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$
 $[\text{Furfural}] = 4.5 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{AcOH} - \text{H}_2\text{O} = 50 - 50 \text{ (v/v)}$



Scheme I

Mechanism and Rate law

The order with respect both INDC and furfural was first order. The addition of sodium perchlorate or acrylonitrile had an insignificant effect on the rate of the reaction. The observed stoichiometry for the reaction was 3:2 and the oxidation product is furoic acid. Based on the experimental results, a probable mechanism and rate law for the oxidation of furfural by isonicotinium dichromate is given below.

The mechanism of reactions for the oxidation of furfural by INDC in an acid medium is shown in scheme I. In acid medium, the oxidant INDC is converted to the protonated

bimetallic chromium(VI) species (P Ni) in the acid range used for the present investigation, the protonated INDC would have the Cr(VI) existing mainly as $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. The substrate is converted to the hydrated form (HY). The reaction of the hydrated form (HY) of the substrate with the protonated INDC resulted in the formation of the monochromatic ester which under decomposition in the rate determining step gives the product. In order to know whether the reaction follows a three electron transfer process, the rate of the reaction was followed with various initial concentrations of AlCl_3 at constant concentration of substrate, oxidant and perchloric acid. The rate decreases, it is as an evidence for a three electron transfer process in this reaction. Based on the experimental results, the mechanism shown in Scheme I.

The rate law has been derived as follows

$$\frac{-d[\text{INDC}]}{dt} = k_3 [\text{E}] = k_3 [\text{HY}] [\text{PINDC}]$$

Where

$$[\text{PINDC}] = K_1 [\text{INDC}] [\text{H}^+]$$

$$[\text{HY}] = K_2 [\text{s}] [\text{H}_2\text{O}]$$

Substitute the values of [PINDC] and [HY]

The following equation was obtained

$$\frac{-d[\text{INDC}]}{dt} = K_1 K_2 k_3 [\text{S}] [\text{INDC}] [\text{H}^+]$$

From this rate expression, it is clear that the reaction exhibited a first order dependence with respect to the concentrations of each furfural, isonicotinium dichromate and H^+ .

CONCLUSION

The oxidation of furfural by INDC is of first order with respect to INDC, furfural and H^+ . Under the employed experimental conditions, furfural is oxidized to furoic acid. The stoichiometry was found to be three mole of furfural consuming two mole of isonicotinium dichromate. The negative entropy of activation suggests the formation of the complex in the slow step.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are thankful to Dr.D. Ilangeswaran for his kind help, head of the Department of Chemistry and Principal of Rajah Serfoji Government College (Autonomous) Thanjavur for providing facilities.

BIBLIOGRAPHY

1. Muzart, *J.Chem. Rev.* 113 (1992)
2. B. Richter, J. Masnovi, *J.Chem. Soc. Chem. Commun.* 1,35 (1988)
3. A. Kothari, S. Kothari, K. K. Banerji, *Indian J.Chem.* 44A, 2039 (2005)
4. S. A. Chimatadar, M. S. Salunke, S.T. Nandibewoor, *Indian J.Chem.* 45A,388 (2006)
5. M. Hudlicky, *Oxidation inorganic chemistry/reductions in organic chemistry*, 2nd Ed. Washington. ACS Monograph. ACS, 1, 186 (1990)
6. L. Fieser, M. Fieser, *Reagents for organic synthesis*. New York. John Wiley and Sons 144 (1967)

-
7. G. Cainelli, G. Cardillo, *Chromium oxidation in organic chemistry*. Springer-Verlag New York (1984)
 8. K.G.Sekar, *Int.J.Chem. Sci.* **3**, 227(2003)
 9. C. Lopez, A. Gonzalez, F. P. Cossio, and C. Palomo, *Synth. Commun* **15**, 1197(1985)
 10. A.Weissberger, E.S. Prabhakar, *Organic Solvents physical properties and Methods of purifications 2nd ed.* Inter Science Publisher Ltd. London 170 (1963)
 11. J. E. Quinlan, E. S. Amis, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4187 (1955)
 12. E. S. Amis, Solvent effects on reaction rates and mechanism. Academic press. New york 42 (1966)
 13. J. S. Littler, W. A. Waters, *J. Chem. Soc* 1299 (1959)
 14. A. A. Frost, R. G. Pearson, *Reaction Kinetics and Mechanism*. Wiley Eastern New Delhi (1970)
 15. W.F.K. Wyne-Jones, H.Eyring, *J.Chem, Phys.* **3**, 492 (1935)

Biodiesel production from Jatropha seeds using heterogeneous integrated extraction reaction process

S. I. Hawash, E. Abdel Kader, G. El Diwani*

Producción de biodiesel a partir de semillas de jatropha usando un proceso heterogéneo a base de una reacción de extracción integrada

Producció de biodièsel a partir de llavors de Jatropha fent servir un procés heterogeni a base d'una reacció de extracció integrada

Recibido: 10 de febrero de 2014; revisado: 20 de mayo de 2014; aceptado: 1 de junio de 2014

RESUMEN

En este artículo se informa sobre los procesos de extracción y transesterificación integrados para la producción de biodiesel a partir de semillas de Jatropha Curcas (JCL) utilizando hexano y metanol por medio de una transesterificación catalizada por bases.

Se han investigado los efectos del tiempo de reacción, de la dosis de catalizador, de la proporción líquido sólido, del tipo de disolvente y del tamaño del grano de las semillas de JCL en la producción de biodiesel. Se ha observado que el hexano tenía tanto el papel de solvente como de sustancia extractiva, lo que incrementaba la eficacia de la extracción del aceite y facilitaba la transferencia de masa. El máximo rendimiento del biodiesel (90,8%) se obtenía con una proporción de hexano-semilla de 5:1 (vol. /p), metanol-semilla de 1:1 (vol. /p), Ca O activado del 1% por peso de semillas, velocidad de agitación de 700 rpm, temperatura de 70°C para un tiempo de reacción de 6 horas.

Palabras clave: Biodiesel; transesterificación – disolvente; in situ; semillas de Jatropha.

SUMMARY

Integrated extraction and transesterification process for biodiesel production from Jatropha Curcas (JCL) seeds using hexane and methanol via base catalyzed transesterification is reported in this paper.

The effects of reaction time, catalyst dose, liquid to solid ratio, type of solvent and grain size of JCL seeds on biodiesel production were investigated. It was found that hexane played the role of both co – solvent and co – ex-

tractant which enhanced the efficiency of oil extraction and facilitated mass transfer. The highest biodiesel yield (90.8%) was obtained at hexane to seed ratio of 5:1 (vol / wt), methanol to seed ratio 1:1 (vol /wt), activated Ca O of 1% by wt of seeds, stirring speed 700 rpm, temperature of 70°C at reaction time 6 hours.

Key words: Biodiesel; Transesterification – Co – Solvent; in-situ; Jatropha seeds.

RESUM

En aquest article s'informa sobre els processos d'extracció i transesterificació integrats per la producció de biodièsel a partir de llavors de Jatropha Curcas (JCL) utilitzant hexà i metanol fent servir una transferència catalitzada per bases.

S'han investigat els efectes del temps de reacció, de la dosi de catalitzador, de la proporció líquid-sòlid, del tipus de dissolvent i de la mida del gra de les llavors de JCL en la producció de biodièsel. S'ha observat que el hexà tenia el paper de solvent i de substància extractant, i això incrementava l'eficàcia de l'extracció del oli i facilitava la transferència de massa. El màxim rendiment del biodièsel (90,8%) s'obtenia amb una proporció de hexà-llavor de 5:1 (vol. /p), metà-llavor de 1:1 (vol. /p), CaO activat del 1% per pes de llavors, velocitat d'agitació de 700 rpm, temperatura de 70°C per un temps de reacció de 6 hores.

Paraules clau: Biodièsel; transesterificació – dissolvent; in situ; llavors de Jatropha.

*Corresponding author: geldiwani@yahoo.com

1. INTRODUCTION

Biodiesel fuel is one example of biomass energy and it is generally made of methyl esters of fatty acids produced by the transesterification reaction of triglycerides with methanol with the help of catalyst.^(1,2,3)

Recently, non-edible oils obtained from plant species such as *Jatropha curcas* L. have been considered as a promising biomass feedstock with great potential for biodiesel production because it does not conflict with the food crisis: since it is not main food source.^(4, 5)

Alcoholysis of vegetable oils produces fatty acids alkyl esters that are excellent substitutes for conventional fossil diesel fuels^(6, 7). The viscosity of net vegetable oil is about 10 -20 times that of the diesel⁽⁶⁾, that's why transesterification is necessary to approach to that of diesel fuel.

One of the alternatives to produce biodiesel from vegetable oils is in-situ transesterification or "reactive extraction" process. This process combines the steps of lipid extraction and transesterification to produce biodiesel.^(9, 10)

The simultaneous solvent extraction and in situ transesterification on biodiesel processing from *Jatropha* seeds affected positively both biodiesel production yield and biodiesel quality⁽¹¹⁾. The main advantage of this combined process is that it allows solvent extraction to be applied to oil seeds and then in situ transesterification to extracted oils. Methanol is a not very efficient solvent for oil extraction due its immiscibility⁽¹¹⁾. Quantity of a co- solvent such as n - hexane into the reaction mixture can improve significantly the mass transfer of oil into alcohol (methanol or ethanol) and also intensify the transesterification reaction between oil and alcohol^(4,5,12,13). In the case of *Jatropha* seeds, n-hexane is an efficient solvent for oil extraction and its non- polarity can also limit the removal of free fatty acids and water from the seeds.⁽⁷⁾

Integration of these stages could minimize biodiesel production cost⁽¹¹⁾. Since the use of reagents and solvents are reduced and the analysis is easier and not expensive.^(14, 15)

In this present study, the main objective is to apply the biodiesel production technology using a solid catalyst (CaO as super base catalyst) to the in-situ transesterification of *Jatropha curcas* L, where the main reaction variables that strongly affect the cost of this process were studied.

2. METHODOLOGY

Materials.

Stored *Jatropha* seeds, supplied from Ministry of Agriculture which oil content was 20%, were used in the experimental work. Methanol (99% purity) and n-hexane (>98% purity) were supplied from Adwic company, Egypt. Calcium oxide (Ex. Pure) was obtained from Oxford Laboratory Reagent, India. Ammonium carbonate purified LR was obtained from S.d. fine - chem. Ltd., India. Calcium oxide is activated according to previous studies^(16,17), by immersing in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and calcined at 900° C for 1.5 hrs.

Experimental work

Preparation of calcium oxide as heterogeneous super base catalyst.

Calcium oxide (24g) was dipped in 200 ml ammonium car-

bonate solutions (12% by wt) then the mixture was stirred for 30 minutes at room temperature.

After filtration and drying the precipitate was dried at 110°C till constant weight, the dried solid was milled and sieved (48 mesh) then calcined at 900°C for 1.5 hours. After cooling in a desiccator to room temperature the base CaO catalyst is ready to use.

Characterization of the CaO catalyst.

The basic strength of the catalyst was tested using Hammett's indicators. Also the prepared CaO was characterized by X-ray diffraction (XRD) and XRD patterns were analyzed to find out the crystalline phase. Scanning electron microscope (SEM) and Brunauer-Emmer-Teller (BET) method for surface area determination.

Extraction and transesterification of lipid in crushed *Jatropha* seeds.

All experiments were conducted using two mesh sizes of *Jatropha* seeds, 12 mesh and 28 mesh or 1.7 mm and 0.6mm respectively. In all trials the moisture content of crushed *Jatropha* seeds was less than 1% by weight after drying crushed *Jatropha* seeds at about 100°C for 24 hours.

The experimental set - up is depicted in Fig.1. Both extraction and transesterification of lipids were processed in integrated reactor. In a typical run certain weight of crushed *Jatropha* seeds were fixed in the extraction chamber. The predetermined volume of hexane, methanol and weight of catalyst were remixed in the transesterification chamber (glass reactor with magnetic stirrer). The reaction was carried out in single neck 1000ml glass flask equipped with a soxhlet, a magnetic stirrer and water bath mounted on a heater. The apparatus was heated to a constant temperature for certain reaction time. As shown in Fig 1.

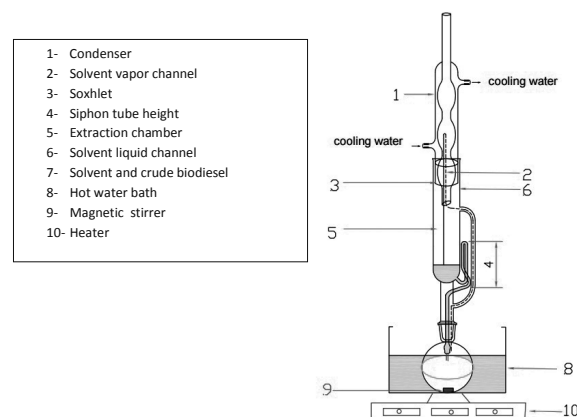


Fig.(1). The experimental set-up for in- situ transesterification from *Jatropha* seeds.

The mixed solvent in the glass reactor (7) evaporated, passed through the solvent vapor channel (2), and then collected in extraction chamber (5) to extract the oil. The mixed solvent with extracted oil flowed into the transesterification chamber (7) through solvent liquid channel (6), where the transesterification reaction occurred.

In the whole reaction, the mixed solvent was used repeatedly. After the reaction completed, the residue of *Jatropha* seeds could be taken out separately from the extraction chamber. The reaction mixture was obtained, filtered and

evaporated to remove excess solvent by using a rotary evaporator, then products are placed in a separating funnel, let overnight which results in generation of two layers: hydrophobic layer (hexane, FAME and glycerides) and hydrophilic layer (water, glycerol and excess methanol).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of the catalyst (CaO)

Specifications of CaO used as base catalyst are shown in table 1.

Table (1) Characterization of CaO.

Basicity	BET	SEM morphology	CaCO ₃ content
Over 18.5*	8.9 m ² /g	1- Particles similar to each other	Nil
		2- Grains sintered	

* Basicity means the basic strength of the catalyst (i.e. the basic sites on catalyst surface).

Jatropha curcas oil characterization

The oil content of jatropha seeds in the actual study was determined quantitatively to be 20% based oil dry seed weight. Such amount of oil in jatropha seeds was in agreement with the results reported in previous work ⁽¹⁸⁾ (20 – 28.3%) which is less than the average in jatropha curcas seeds (JCS) cited in the literature which is about 35% ⁽¹⁹⁾ this may be due to the long storage of seeds. Jatropha oil used in this study was rich in linoleic acid (48.18%), oleic acid (28.46%) and palmitic acid (18.22%) ⁽¹⁸⁾. The kinematic viscosity of the crude jatropha oil is 53.3 mm²/sec. The variation dependence of chemical composition of crude oil and its physical properties is due to change in climatic agricultural conditions. ⁽¹⁶⁾

Effect of Experimental Conditions on the in-situ transesterification process

Effect of reaction time on percent oil conversion to fatty acid methyl ester (FAME).

The variation of reaction time had great effect on the yield of FAME as shown in Fig.2. The yield of FAME remarkably increased with increasing the reaction time within 6 hours, but no significant increase was observed by increasing reaction time. So the optimal reaction time was 6 hours in this study.

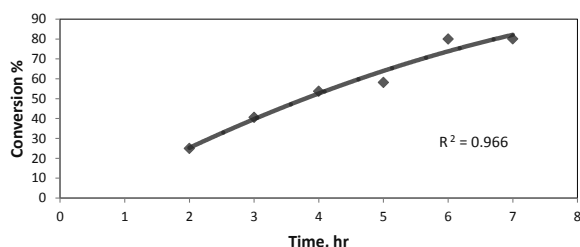


Fig.(2). Effect of the reaction time on biodiesel yield at 70°C, 700rpm, 1% by wt of oil catalyst with 3:1 volume ratio of hexane to methanol and 28 mesh size of seeds.

Effect of n-hexane to methanol volume ratio.

Fig.3. illustrates the effect of n-hexane to methanol volume ratio on percent FAME yield. From the results it can be seen that increasing volume of n-hexane to volume of methanol from 1 to 10 increased conversion from 35% to 64.5% at 70°C after 4 hours reaction time.

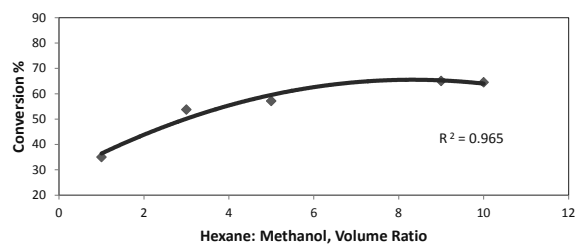


Fig. (3). Effect of volume of n-hexane to methanol at 70°C at 700 rpm, 1% by wt of oil catalyst for 4hrs.

Effect of hexane to oil molar ratio on percent FAME yield.

The results of varying hexane to oil molar ratio indicate that above molar ratio 103:1 hexane to oil, there is no significant increase in FAME yield percent.

Effect of methanol to oil molar ratio.

The results of in-situ transesterification on percent FAME yield from JCL seeds using different methanol: oil molar ratio are shown in Fig.4. From the results it is clear that increasing molar ratio of methanol : oil from about 112 to 865 increases oil conversion to FAME from 47.6% to 80.54% at 70°C after 4 hours reaction time. Increasing molar ratio to 950 no significant increase in FAME percent was observed.

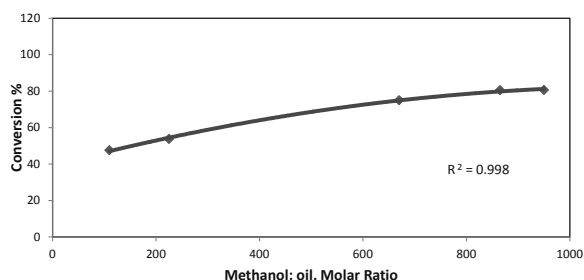


Fig.(4). Effect of methanol to oil molar ratio at 70°C, 700 rpm, 1wt of oil catalyst, 28 mesh size of seeds for 4 hrs.

Effect of catalyst dose on percent oil conversion to FAME.

The effect of activated calcium oxide amount on the FAME yield was investigated. The results revealed that the conversion reached its maximum at catalyst dose 5% by weight of oil (1% by weight of seeds) as shown in Fig.5. Above this dose (7% by wt of oil) the percent FAME yield decreases because more products were absorbed, and the yield of FAME decreased as shown in Fig.6 which is in good agreement with previous work. (20)

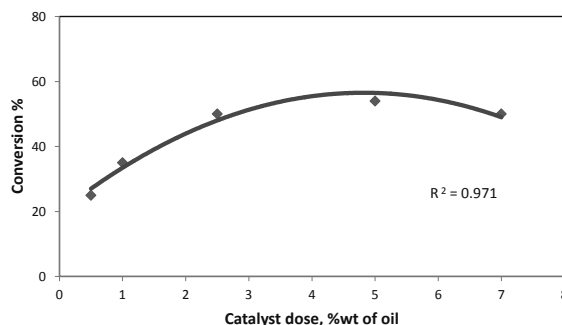


Fig.(5). Effect of catalyst dose on biodiesel yield at 70°C, 700 rpm with 3:1 volume ratio of n-hexane to methanol for 4 hrs.

The relationship between transesterification reaction and grain size of JCL seeds.

Two grain sizes of JCL seeds were studied in in – situ transesterification at 70°C with 5 :1 volume ratio of n-hexane to methanol, 1% by weight of seeds catalyst at different reaction times (3 to 6 hours).

Results shown in table 2 illustrated the two grain sizes were 12 and 28 mesh (1.7 mm and 0.6mm) and it is clear that differences in percent FAME yield ranged from 1.2% to 3%, which show significant change in conversion while when the reaction time reached 6 hours there are no any influence by the change in seeds particle size.

Table (2) Effect of grain size of jatropha seeds at 70oC, 700 rpm with 5:1 to methanol, 1% volume ratio of n-hexane by wt of oil catalyst at different reaction times.

Time h	Conversion%	
	12 mesh	28 mesh
3	45	47
4	51	54
5	75	79
6	80	80

Best results obtained at the experimental operating conditions applied in a final experiment from which the dependence of the conversion of jatropha seeds at these best reaction conditions reached about 91%.

4. CONCLUSIONS

Production process of biodiesel by combining extraction and transesterification with heterogeneous activated CaO catalyst proved to be successful and more advantageous than the conventional process. The process is simpler being in one step, so that only one reactor is required, avoiding the repeated heating and cooling processes.

Reproducibility of experimental results is within 2%.

Hexane played the role of both co – solvent and co – extractant, which enhanced the efficiency of liquid extraction and the formation of a single phase containing both methanol and lipid which facilitated the mass transfer.

Fatty acid methyl ester produced reached 1.82 % by weight of seeds (91%oil conversion) by applying the best operating conditions for transesterification of JCL seeds at 70°C, 700 rpm, 1% by weight of seeds catalyst, 5 : 1 by volume hexane to methanol after 6 hours reaction time ,1.9% by weight of seeds applying extraction with solvent followed by heterogeneous esterification which is insignificant difference regarding the advantages previously mentioned. Smaller seed particle size increases rate of reaction (from 1.2% to 3%) which indicated that the rate is controlled by internal mass transfer.

Methanol is a not very efficient solvent for oil extraction so it is mixed with n-hexane and optimum volume of n-hexane to methanol was found to be 1:5.

5. BIBLIOGRAPHY

1. Clark, S. J.; Wagner, L.; Schrock, M. D.; Oinnaar, P.G. Methyl and ethyl ester s renewable fuels for diesel engines. Journal of American Oil Chemists Society 61, pp.1632 – 1638(1984).

2. El Diwani, G.; Attia, N. K.; Hawash, S. I. Development and evaluation of biodiesel fuel and byproducts from Jatropha oil. Int.J.Environ. Sci. Tech. 6(2), pp. 219-224 (2009).
3. Venu, B.B.; Vaibhav, V.G. Biodiesel production from renewable feed stocks: status and opportunities. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, pp.4763-84(2012).
4. Shuit, S. H.; Lee, K. T.; Kamaruddin, A. H.; Yusup, S. Reactive extraction and in situ esterification of Jatropha curcas L. seeds for the production of biodiesel, Fuel 89(2), pp. 527-530(2010).
5. Qian, J.; Shi, H.; Yun, Z. Preparation of biodiesel from Jatropha curcas L. oil produced by two-phase solvent extraction, Bio-resource Technology 101(18), pp. 7025-7031(2010).
6. Selmi, B.; Thomas, D. Immobilized lipase – catalysed ethanolysis of sunflower oil in a solvent – free medium. Journal of American Oil Chemists Society 75, pp.691- 695(1998).
7. De, B. K.; Bhattacharyya, D. K.; Bandhu, C. Enzymatic synthesis of fatty alcohol esters by alcoholysis. Journal of American Oil Chemists Society 76, pp.451- 453(1999).
8. Rathore, V.; Madras, G. Synthesis of biodiesel from edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. Fuel 86, pp.2650-2659(2007).
9. Abo El-Enin, S.A.; Attia, N.K.; El-Ibiari, N.N.; El-Diwani, G.I.; El-Khatib, K.M. In-situ transesterification of rapeseed and cost indicators for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews 18, pp. 471–477(2013).
10. Haas, M. J.; Scott, K. M.; Marmer, W. N.; Foglia, T. A.; In situ alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. Journal of the American Oil Chemist's Society 9, pp. 81-83(2004).
11. Amalia, I. K.; Yani, M.; Ariono, D.; Evon, Ph.; Rigal, L. In situ transesterification of oil – containing jatropha curcas seeds to produce biodiesel fuel. Journal teknik kimia Indonesia 11(1), pp. 41-49(2012).
12. Hincapie, G.; Mondragon, F.; Lopez, D. Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production. Fuel 90(4), pp. 1618-1623(2011).
13. Zeng, J.; Wang, X.; Zhao, B.; Sun. J.; Wang.Y. Rapid in- situ transesterification of sunflower oil. Industrial & Engineering Chemistry Research 48(2), pp. 850-856(2009).
14. Ronald, H.; Michael, K.; Danquah, P.; Webley, A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review. Biotechnology Advances 30, pp. 709–732(2012).
15. Wahlen, B.D.; Willis, R.M.; Seefeldt, L.C.; Biodiesel production by simultaneous extraction and conversion of total lipids from microalgae, cyano bacteria, and wild mixed-cultures. Bioresource Technology 30, pp.2718-2724(2011).
16. Hawash, S.; El Diwani, G.; Abdelkader, E. Optimization of Biodiesel Production from Jatropha Oil by Heterogeneous Base Catalyzed Transesterification. IJEST 3(6), pp. 5242 – 5251(2011).
17. Chitra, P.; Venkatachalam, P.; Sampathrajan, A. Optimisation of experimental conditions for biodiesel

production from alkali – catalysed transesterification of *Jatropha curcas* oil. *Energy Sustainable Development* 9, pp.13-18(2005).

18. Hawash, S.; Kamal, N.; El Diwani, G. Egyptian *Jatropha* Oil Extraction for Biodiesel production. *AFINIDAD* 15 (538), pp.470 – 474(2008).
19. Naresh, K.; Sushil, K.; *Jatropha*, Curcas, L. Silvi culture and Uses. Published by Dr. Updesh Purohit for Agrobios India, pp.25(2006).
20. Kowzn, M.; Umemoto, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Aihar, Y.; Sugimoto, Y.; Hidaka, J. Biodiesel production from soybean oil using calcium oxide as a heterogeneous catalyst. *J. Jpn. Inst. Energy* 85, pp. 135-141(2006).

Miristato de miristilo “100% natural”. Estudio del proceso de síntesis biocatalítica

S. Ortega, M.C. Montiel, M. Serrano, M.F. Máximo y J. Bastida*

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad de
Murcia. Campus de Espinardo. 30100 Murcia, España

“100% natural” myristyl myristate. Study of the biocatalytic synthesis process

Miristat de miristilo “100% natural”. Estudi del procés de síntesi biocatalítica

Recibido: 29 de octubre de 2014; aceptado: 1 de marzo de 2015

RESUMEN

El miristato de miristilo es uno de los ésteres cerosos más utilizados en las formulaciones cosméticas como emoliente. La legislación europea permite catalogar como productos naturales a todos aquellos obtenidos directamente de la naturaleza o los sintetizados mediante procedimientos biocatalíticos. En este contexto, el presente trabajo recoge los estudios realizados para optimizar la síntesis biocatalítica de miristato de miristilo con lipasa de *Candida antarctica* inmovilizada (Novozym® 435). Operando a 70°C, a vacío y con circulación de N₂ seco, se ha podido obtener, en tan sólo 2 horas, un éster que presenta las mismas características (número ácido, valor de hidroxilo, índice de yodo e índice de saponificación), que los productos que se encuentran actualmente en el mercado, con la notable ventaja de que este miristato de miristilo permite el etiquetado de los productos cosméticos que lo contienen como “100% natural”.

Palabras clave: Lipasa B de *Candida antarctica*; miristato de miristilo; síntesis biocatalítica; síntesis enzimática.

SUMMARY

Myristyl myristate is one of the more used waxy esters in cosmetic formulations due to its emollient properties. European legislation allows classifying as natural products to those extracted from nature sources by physical procedures or those obtained using biocatalytic methods. In this context, this work summarizes the optimization of the biocatalytic synthesis of myristyl myristate using immobilized *Candida antarctica* lipase (Novozym® 435) as

catalyst. This study demonstrates that operating at 70°C, working at low pressure (below atmospheric) and circulating dry N₂, it is possible to obtain, in only 2 hours, an ester having the same properties (acid number and hydroxyl, iodine and saponification values) that products currently on the market. In addition, cosmetic products containing this biocatalytic myristyl myristate can be labeled as “100% natural”, which is a notable commercial advantage.

Keywords: *Candida antarctica* lipase B; myristyl myristate; biocatalytic synthesis; enzymatic synthesis.

RESUM

El miristat de miristilo és un dels èsters cerosos més utilitzats en les formulacions cosmètiques com emol·lient. La legislació europea permet catalogar com a productes naturals a tots aquells obtinguts directament de la natura o els sintetitzats mitjançant procediments biocatalítics. En aquest context, el present treball recull els estudis realitzats per optimitzar la síntesi biocatalítica del miristat de miristilo amb lipasa de *Candida antarctica* immobilitzada (Novozym® 435). Operant a 70°C, al buit i amb circulació de N₂ sec, s'ha pogut obtenir, en tan sols 2 hores, un éster que presenta les mateixes característiques (nombre àcid, valor de hidroxil, índex de iode i índex de saponificació), que els productes que es troben actualment al mercat, amb la notable avantatge que aquest miristat de miristilo permet l'etiquetatge dels productes cosmètics que el contenen com “100% natural”.

Paraules clau: Lipasa B de *Candida antarctica*; miristat de miristilo; síntesi biocatalítica; síntesi enzimàtica.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día existen en el mercado multitud de productos para el cuidado de la piel que satisfacen una gran variedad de funciones, bien actuando directamente sobre la piel o siendo vehículos para la dosificación de algún principio activo.

La forma más común en la que se presentan los productos para el cuidado de la piel es en emulsión, siendo las denominadas O/W (aceite en agua) las que se usan con más frecuencia, ya que proporcionan una sensación menos grasienta. Su contenido en aceite varía entre el 10 y el 35% y el agua ayuda a la hidratación del estrato córneo de la piel (1). Los emulsionantes (7%) y los emolientes (18%) son componentes esenciales para mantener las emulsiones. Los emolientes, además, tiene la propiedad de aliviar zonas inflamadas, suavizando y protegiendo la piel o las mucosas (2, 3).

Entre los emolientes destacan por su amplia aplicabilidad los ésteres, normalmente obtenidos a partir de ácidos grasos y alcoholes de cadena larga que exhiben propiedades diferentes dependiendo de la longitud de la cadena y la estructura (4). Actualmente, se dispone de cerca de 50 ésteres emolientes diferentes, dependiendo la elección de uno u otro de las preferencias del consumidor y de su aplicación concreta (5, 6). Con un volumen de producción de varios cientos de metros cúbicos por año, el miristato de miristilo es el más importante entre ellos (5).

El miristato de miristilo ($C_{28}H_{56}O_2$), que se encuentra en la naturaleza en proporciones muy pequeñas (7), se obtiene, principalmente, mediante una reacción de esterificación catalizada por oxalato de estaño (II) y realizada a 240°C (8, 9). Otros trabajos, en cambio, refieren que sólo son necesarias temperaturas de 160°C (2, 10). En estas condiciones son muy probables las reacciones secundarias, que dan lugar a la formación de subproductos que confieren a los productos finales propiedades organolépticas indeseables y que provocan el rechazo por parte de los consumidores.

Una alternativa para minimizar estos problemas es la obtención de estos ésteres de ácidos grasos mediante síntesis enzimática, utilizando una lipasa (11, 12). La reacción de esterificación se favorece en un medio con una mínima cantidad de agua, sólo la necesaria para mantener la estructura terciaria de la enzima.

En la bibliografía disponible se han encontrado algunos trabajos en los que se describe la síntesis enzimática de miristato de miristilo, aunque éstos se han centrado únicamente en el estudio de evaluación del ciclo de vida (ECV). Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que estos procesos son muy ventajosos puesto que las lipasas son capaces de operar en condiciones suaves (algunas incluso a temperaturas inferiores a 60°C) y presentan una elevada selectividad, de forma que se evitan otras reacciones indeseables, siendo innecesarias las costosas etapas de separación y purificación que tanto encarecen estos productos (2, 13, 14). Además, los ésteres emolientes obtenidos mediante catálisis enzimática, permitirían el etiquetado "producto 100% natural" a los productos cosméticos que los contengan (15).

Por otro lado, es importante reseñar que, en un trabajo anterior, se ha descrito el modelo cinético de esta reacción de síntesis, aunque no se aportan datos suficientes sobre las características del producto final obtenido ni se com-

para con los compuestos disponibles en el mercado que han sido obtenidos por vía química (16).

A la vista de todo lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo se va a estudiar la síntesis enzimática de miristato de miristilo utilizando como biocatalizador la lipasa B de *Candida antarctica* Novozym® 435, en un sistema libre de disolventes, lo que la enmarca dentro del campo de la "química verde". Para conseguir el objetivo anteriormente descrito, en primer lugar se van a determinar las condiciones óptimas de la reacción enzimática, tanto en reactores abiertos a la atmósfera como en reactores de atmósfera controlada y a vacío. A continuación, se va a proceder a la caracterización del producto obtenido para, finalmente, comparar sus especificaciones con las de otros productos disponibles en el mercado.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Lipasa B (CalB) de *Candida antarctica*, Novozym® 435, donada por Novozymes. Ácido mirístico, 98%, suministrado por Fluka y alcohol mirístico, 97%, de Aldrich. Los restantes reactivos fueron de calidad analítica, suministrados por diferentes casas comerciales y se utilizaron sin purificación previa.

Métodos

Síntesis enzimática de miristato de miristilo en un reactor abierto

Se utilizó un reactor tanque discontinuo de vidrio encamisado, de 250 mL, suministrado por Afora. El reactor estaba abierto a la atmósfera y provisto de un agitador vertical (RZR 1 de Heidolph, con una turbina de cuatro palas planas rectas). Todos los experimentos se realizaron con 20 g de sustratos (ácido y alcohol mirísticos, relación molar 1:1). Ambos reactivos son sólidos a temperatura ambiente por lo que, en primer lugar, se conectó el baño termotático a la temperatura adecuada y se esperó hasta su completa fusión. En ese momento se conectó el agitador vertical y, cuando la mezcla fue homogénea, se añadió la cantidad de enzima correspondiente a cada experimento. Se realizaron experimentos variando la cantidad de enzima, la temperatura y la velocidad de agitación:

- Cantidades de enzima variables entre 0.08 y 1 g de Novozym® 435.
- Temperaturas de reacción entre 50 y 70°C.
- Velocidades de agitación comprendidas entre 125 y 350 rpm.

La toma de muestras se realizó de forma periódica, para la cual se desconectó la agitación y se esperó unos segundos hasta que la enzima inmovilizada se hubiera depositado en el fondo del reactor. El seguimiento de la reacción se realizó mediante la determinación del número ácido, que cuantifica grupos ácidos no esterificados y se expresa como los miligramos de hidróxido potásico necesarios para neutralizar 1 g de muestra (17).

Síntesis enzimática de miristato de miristilo en un reactor a vacío con circulación de N_2

Se utilizó un reactor tanque discontinuo modelo 5101 de Parr, con recipiente de vidrio encamisado de 100 ml de capacidad y un agitador vertical de cuatro palas planas inclinadas. Está conectado a una bomba de vacío de membrana KNF N816.3.KN18 y el N_2 es suministrado por un generador de nitrógeno modelo 3848 – NitroFlow Lab

de Parker y se hace fluir por una columna de gel de sílice antes de ser introducido en el reactor.

El procedimiento operativo en este equipo es similar al descrito para el reactor abierto a la atmósfera, con la única diferencia de que, una vez adicionada la enzima inmovilizada, se conecta la entrada de nitrógeno seco (50 l/h) y la bomba de vacío, regulándose la presión en el interior del reactor a 160 mm Hg. Todos los experimentos se realizaron a 70°C, 350 rpm y 0.5 g de Novozym® 435.

Para el estudio de la reutilización del derivado inmovilizado, al finalizar cada reacción se separó éste por filtración, se lavó con acetona y se utilizó en una nueva reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de las condiciones óptimas de reacción

En primer lugar se determinó la cantidad óptima de biocatalizador Novozym® 435 necesaria para la síntesis de miristato de miristilo. Para ello, se realizaron siete experimentos variando la cantidad de Novozym® 435 en un rango de valores comprendido entre 0.08 y 1 g. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1, en la que se ha representado la variación del número ácido del medio de reacción frente al tiempo.

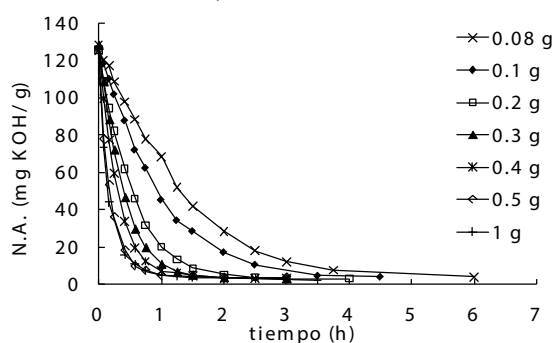


Figura 1.- Influencia de la cantidad de biocatalizador en la reacción de síntesis de miristato de miristilo. Reactor tanque discontinuo abierto a la atmósfera, 20 g de sustratos (relación molar 1:1), 60°C y 350 rpm.

Como era de esperar, al aumentar la cantidad de biocatalizador presente se produce un incremento de la velocidad de reacción, si bien éste no se produce de forma proporcional ya que, al variar la cantidad de enzima de 0.08 g a 0.1 g, la velocidad de reacción aumenta considerablemente, mientras que este incremento es insignificante al aumentar de 0.5 g a 1 g. A la vista de estos resultados no se consideró necesario realizar experimentos con mayor cantidad de enzima, ya que la velocidad de la reacción no aumentaría. Tras 24 horas de reacción, el número ácido final alcanzado es muy similar en todos los casos, comprendido entre 2 y 4 mg KOH/g.

Con los resultados obtenidos se puede decir que, para elegir la concentración de Novozym® 435 óptima, se deberá realizar un estudio económico en el que se tenga en cuenta tanto los costes de derivado inmovilizado empleado, como los costes de operación que dependerán del tiempo de reacción. En el caso de considerar solamente el aspecto relacionado con el tiempo de reacción, se consideraría óptima una cantidad de derivado enzimático del 0.5 g (para 20 g de sustratos), ya que a partir de ésta la velocidad de reacción no aumenta.

Para determinar la temperatura óptima de la reacción de síntesis del miristato de miristilo, se ha variado ésta entre 50°C y 70°C. La elección del rango de temperaturas a estudiar se ha determinado en base a información disponible en de la bibliografía. La lipasa CalB presenta una temperatura de desnaturalización entre 50°C y 60°C, sin embargo puede llegar a mantener su actividad a temperaturas más elevadas en el caso de estar inmovilizada y en un medio de reacción anhidro, como es el caso que nos atañe (18, 19). Respecto a los sustratos de la reacción, el ácido mirístico tiene un punto de fusión de 52-54°C y el alcohol mirístico de 37-39°C. Por otro lado, el miristato de miristilo tiene un punto de fusión de 36-40°C. Por todo ello se ha establecido, como límite mínimo de temperatura de trabajo 50°C, para evitar la solidificación del medio de reacción. Aunque esta temperatura es ligeramente inferior al punto de fusión del ácido mirístico, se ha comprobado que éste se disuelve en el alcohol mirístico fundido. Los resultados obtenidos en los tres experimentos realizados se presentan en la Figura 2, que muestra la evolución del número ácido de cada una de las reacciones con el tiempo.

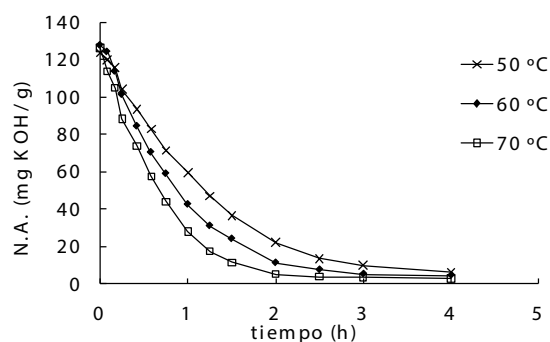


Figura 2.- Influencia de la temperatura en la reacción de síntesis de miristato de miristilo. Reactor tanque discontinuo abierto a la atmósfera, 20 g de sustratos (relación molar 1:1), 0.1 g de Novozym® 435 y 350 rpm.

Como era de esperar, un aumento de la temperatura del medio de reacción provoca un incremento de la velocidad de esterificación. En el rango de temperaturas estudiado, al aumentar la temperatura 10°C, ya sea de 50°C a 60°C o de 60°C a 70°C se produce una disminución del número ácido en una proporción similar. Así, comparando los resultados obtenidos tras 1 h de reacción, el número ácido es un 29% más bajo cuando se aumenta la temperatura de 50°C a 60°C y un 33% menor si se eleva hasta 70°C. Además de la velocidad de reacción, el valor de número ácido final alcanzado, tras 24 horas, también se ha visto influenciado por la temperatura del proceso, consiguiendo un número ácido de 2.82 mg KOH/g a 70°C, frente a los 5.22 mg KOH/g alcanzados a 50°C.

Otra variable que adquiere una gran importancia en la velocidad de las reacciones heterogéneas es la velocidad de agitación, que debe ser tal que los fenómenos de transporte no sean los limitantes de la velocidad de la reacción. Sin embargo, al tratarse de una reacción enzimática, elevadas velocidades de agitación pueden suponer la rotura del soporte de la enzima inmovilizada y con ello, una pérdida importante de su actividad catalítica. Se han llevado a cabo tres experimentos utilizando en todos ellos un agitador vertical provisto de una turbina de cuatro palas planas, que proporciona un flujo radial, a tres velocidades de agitación diferentes. La Figura 3 recoge los resultados

obtenidos en términos de evolución del número ácido de las reacciones con el tiempo y en ella se puede observar que el aumento de la velocidad de agitación provoca un incremento de la velocidad de reacción, lo que pone de manifiesto el control difusional del proceso.

A la vista de estos resultados preliminares, se ha podido determinar que las mejores condiciones para realizar la síntesis del miristato de miristilo son 0.5 g de Novozym® 435 (para 20 g de sustratos, lo que supone un 2.5% del peso de los sustratos), 70°C y 350 rpm de velocidad de agitación.

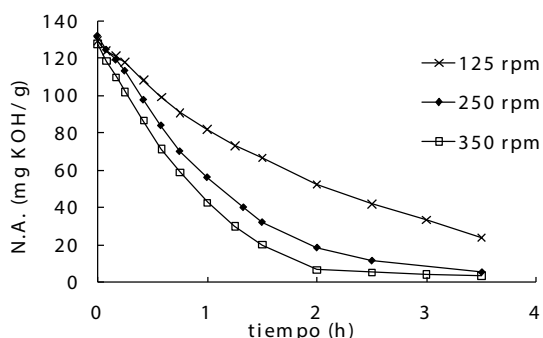


Figura 3.- Influencia de la velocidad de agitación en la reacción de síntesis de miristato de miristilo. Reactor tanque discontinuo abierto a la atmósfera, 20 g de sustratos (relación molar 1:1), 0.1 g de Novozym® 435 y 60°C.

Obtención del miristato de miristilo en un reactor de altas prestaciones. Reutilización del biocatalizador

El contenido en agua de la mezcla reaccionante es un factor determinante sobre el equilibrio de la reacción de síntesis de miristato de miristilo. Hasta el momento, se han utilizado reactores abiertos a la atmósfera y, en todos los experimentos realizados, se ha podido observar que el valor de número ácido final alcanzado viene condicionado por la humedad ambiental. Con el fin de minimizar esta influencia y, además, desplazar el equilibrio de la reacción en el sentido de la síntesis, se ha procedido a realizar la reacción de obtención del miristato de miristilo en un reactor cerrado, de atmósfera controlada, operando a vacío y con burbujeo continuo de N₂ seco. Operando en las condiciones óptimas anteriormente expuestas, se ha podido obtener un éster con número ácido inferior a 2 mg KOH/g en tan sólo 2 h de operación.

Una de las principales ventajas del uso de enzimas inmovilizadas es la posibilidad de utilización del biocatalizador en sucesivos ciclos de reacción, lo cual supone un considerable ahorro económico en el desarrollo del proceso. Por esta razón, se ha estudiado la posibilidad de reutilizar el derivado inmovilizado Novozym® 435 en varias reacciones consecutivas de síntesis de miristato de miristilo. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que esta lipasa comercial es capaz de mantener su actividad catalítica en, al menos, tres ciclos de reacción y que se podría, probablemente, continuar reutilizando el derivado inmovilizado en más reacciones. Esta afirmación se fundamenta, no sólo en la similitud de los valores de número ácido alcanzados tras 24 horas de reacción (2.58 mg KOH/g, 1.73 mg KOH/g y 1.26 mg KOH/g, respectivamente), sino también en una referencia bibliográfica (20) en la que se afirma que se puede utilizar Novozym® 435 hasta en 9 reacciones consecutivas de síntesis de laurato de poliglicerol-3, sin pérdida evidente de actividad enzimática.

Caracterización del miristato de miristilo enzimático

El miristato de miristilo, al igual que el resto de componentes de las formulaciones cosméticas, no tiene que cumplir especificaciones estrictas en cuanto a sus características y pureza. Algunos fabricantes y proveedores de este producto facilitan a sus clientes la correspondiente hoja de especificaciones donde se recogen las propiedades físicas y químicas que se utilizan habitualmente para caracterizar este tipo de productos: número ácido (17), valor de hidroxilo (21), índice de yodo (22) e índice de saponificación (23). En este trabajo se han recopilado algunas de ellas para tomarlas como punto de referencia y poder establecer la aplicabilidad práctica del producto obtenido. Como puede observarse en la Tabla 1, el miristato de miristilo obtenido por vía enzimática presenta características muy parecidas a los ésteres comerciales, lo que avala su adecuación para ser utilizado como aditivo en la industria cosmética.

Tabla 1.- Características del miristato de miristilo de diferentes suministradores y del obtenido por síntesis enzimática.

	CE-TIOL® MM BASF (24)	JEE-CHEM MM FLAKE (25)	EXCE-PARL MY-M KAO (26)	Waxy Solid Myristyl Myristate Yasho Industries (27)	Enzimático
Número ácido (mg KOH/g) (17)	≤ 5	≤ 3	< 1	≤ 3	1.23
Valor de hidroxilo (mg KOH/g) (21)	≤ 7	-	< 6	-	6.27
Índice de yodo (g I ₂ /100 g) (22)	≤ 1	-	< 1	≤ 2	0.04
Índice de saponificación (mg KOH/g) (23)	125 - 135	125 - 135	115 - 135	-	124

CONCLUSIONES

El estudio de la síntesis biocatalítica de miristato de miristilo con la lipasa comercial Novozym® 435 ha permitido establecer que para obtener un éster con características similares a los disponibles en el mercado de cosméticos, es necesario operar a vacío (160 mm Hg) y circulación de N₂ seco (50 l/h). De esta forma se desplaza el equilibrio de la reacción enzimática en el sentido de la síntesis y es posible obtener un producto con número ácido próximo a 1 mg KOH/g. Utilizando una concentración de Novozym® 435 del 2.5% (referido al peso de sustratos) y operando a 70°C y 350 rpm de velocidad de agitación, el tiempo de reacción es sólo de 2 horas.

Además, se ha demostrado que el derivado enzimático utilizado en este trabajo se puede reutilizar en al menos tres reacciones consecutivas, lo cual supondría un notable abaratamiento del proceso industrial.

Finalmente, es importante resaltar que el miristato de miristilo enzimático es un producto que puede ser catalogado como "natural" ya que cumple las recomendaciones de la Directiva Europea (15).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado con fondos del proyecto del MICINN (CTQ2011-24091) y de la Comisión Europea (FEDER/ERDF). M. Serrano es becaria pre-doctoral (FPI) del MINECO. Expresamos nuestro agradecimiento a D. Ramiro Martínez Gutiérrez (Novozymes Spain S.A.) por proporcionar el biocatalizador desinteresadamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Epstein H. "Skin care products" en Handbook of Cosmetic Science and Technology, 3ª edición. André O. Barel, Marc Paye y Howard I. Maibach, Eds. Informa Healthcare USA, Inc. 2009.
2. Hills G. Industrial use of lipases to produce fatty acid esters. European Journal of Lipid Science and Technology, 105, 601-607, 2003.
3. Issberner U. y Ark R. Emollients from Cognis Care Chemicals: providing excellent characteristics and sensory properties in cosmetic properties. <http://www.readbag.com/cognis-nr-rdonlyres-3fe3025f-5fd5-40b0-8a90-6a8bbe653db8-0-cognis-emollientsfactsheet-e>, 2013.
4. Obukowho P. y Woldin B. Selecting the right emollient ester. Cosmetic and Toiletries, 116, 61-72, 2001.
5. Thum O. Sustainability that gets under the skin. Elements25, Evonik Science Newsletter, Diciembre, 6-10, 2008.
6. Natale M. Biocatalytic process to synthesize cosmetic esters via enzymatic esterifications. Society of Cosmetic Chemists, SCC Midwest Chapter, Teamworks Technical Symposium, Chicago, USA, 2012.
7. Gunstone F.D., Harwood J.L. y Dijkstra A.J. The Lipid Handbook. 3ª edición. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA, 2007.
8. Thum O. Enzymatic production of care specialties based on fatty acid esters. Tenside Surfactants Detergents, 41, 287-290, 2004.
9. Thum O. Enzymatic emollients. Sustainability that gets under the skin. COSSMA 1-21/2010, 32-33, 2010.
10. Veit T. Biocatalysis for the production of cosmetic ingredients. Engineering Life Science, 4, 508-511, 2004.
11. Bornscheuer U.T. Microbial carboxyl esterases: Classification, properties and application in biocatalysis. FEMS Microbiology Reviews, 26, 73-81, 2002.
12. Gandhi N.N. Applications of lipase. Journal of the American Oil Chemists Society, 74, 621-634, 1997.
13. Macrae A.R., Roehl E.L. y Brand H.M. Bio-esters. Seifen Öle Fette Wachse, 116, 201-205, 1990.
14. Macrae A.R., Roehl E.L. y Brand H.M. Bio-esters in cosmetic. Drug & Cosmetic Industry, 147, 36-39, 1990.
15. Newerli-Guz J. Labelling of organic and natural cosmetic products in harmonized standards. Zeszyt Naukowy 74, 36-42, 2012.
16. Garcia T., Coteron A., Martinez M. y Aracil J. Kinetic modelling of esterification reactions catalysed by immobilized lipases. Chemical Engineering Science, 51, 2841-28-46, 1996.
17. Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. ASTM D974-12.
18. Anderson E.M. y Larsson K. M. One biocatalyst-many applications: the use of *Candida antarctica* B-lipase in organic synthesis. Biocatalysis and Biotransformation, 16, 181-204, 1998.
19. Kirk O. y Christensen M.W. Lipases from *Candida antarctica*: Unique biocatalysts from a unique origin. Organic Process Research & Development, 6, 446-451, 2002.
20. Hilterhaus L., Minow B., Müller J., Berheide M., Quitmann H., Katzer M., Thum O., Antranikian G., Zeng A.P. y Liese A. Practical application of different enzymes immobilized on sepabeads. Bioprocess & Biosystem Engineering, 31, 163-171, 2008.
21. Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids. ASTM D1957-86.
22. Standard Test Method for Determination of the Iodine Value of Fats and Oils. ASTM D5554-95.
23. Standard Test Method for Determination of the Saponification Value of Fats and Oils. ASTM D5558-95.
24. [http://e-applications.basf-ag.de/data/basf-pcan/pds2/pds2-web.nsf/0A36166769D38F-05C1257657004195F3/\\$File/CETIOL_r_MM_E.pdf](http://e-applications.basf-ag.de/data/basf-pcan/pds2/pds2-web.nsf/0A36166769D38F-05C1257657004195F3/$File/CETIOL_r_MM_E.pdf). Último acceso 13/10/2014.
25. <http://www.jeen.com/technical/SPEC169F.pdf>. Último acceso 13/10/2014.
26. http://chemical.kao.com/global/products/B0002082_glen.html. Último acceso 13/10/2014.
27. http://suppliers.jimtrade.com/92/91396/waxy_solid_myristyl_myristate.htm. Último acceso 13/10/2014.

INFORMACIÓN GENERAL

INFORMACIÓN DE CURSOS, CONGRESOS, SIMPOSIUMS

ALIMENTACIÓN Y BIOQUÍMICA

BIOCULTURA. FERIA INTERNACIONAL DE PRODUCTOS ECOLÓGICOS Y CONSUMO RESPONSABLE.

2 al 4 de OCTUBRE 2015. BILBAO EXHIBITION CENTRE (BEC). BILBAO

La feria de productos ecológicos y consumo responsable más importante del estado español albergará este año más de 200 expositores, y se espera superar las cifras del año pasado en cuanto a visitantes, que superaron las 15.000 personas.

Más información: <http://www.biocultura.org/bilbao>

WORLDFOOD ISTANBUL 2015

3-6 SEPTEMBER, 2015. ISTANBUL FUAR MERKEZI, CNR EXPO ISTANBUL, TURKEY

WorldFood Istanbul is the largest and most successful food and drink exhibition in Turkey. The event annually attracts over 360 domestic and international food producers, who converge in Istanbul to network, negotiate and conclude business with Turkey's food industry buyers.

Since 1993, WorldFood Istanbul has been the trusted route to market, reflecting the trends of the industry, initiating international cooperation and bringing the latest food and beverage products to the Turkish marketplace.

Más información: <http://www.worldfood-istanbul.com/Fuar-Hakk%C4%B1nda/Genel-Bilgi.aspx>

FARMACIA Y COSMETICA

PHARMAPROCESS 2015 BARCELONA. INNOVATION FORUM IN PHARMACEUTICAL PROCESS.

27 - 28 OCTOBER 2015. PALAU DE CONGRESOS DE BARCELONA. MONTJUÏC, BARCELONA

Pharmaprocess forum offers you a full range of learning opportunities to help you to enhance your business. In-depth ses-

sions and specialist topics with the main experts of the pharmaceutical industry.

Building a high level of knowledge to maximize the efficiency of pharmaceutical manufacturing process

Plant managers will need to hone many skills that include: technology, regulatory and compliance, health economics and how to be a facilitator to technologies that allow levels of access and process customization that were previously inconceivable..

More information: <http://www.pharmaprocessforum.com/en/home>

MICROTECNOLOGÍA Y NANOTECNOLOGÍA

NANOMECHANICAL TESTING IN MATERIALS RESEARCH AND DEVELOPMENT V.

4 - 9 OCTOBER, 2015. GRANDE REAL SANTA EULALIA HOTEL. ALBUFEIRA, PORTUGAL

Intriguing size effects on mechanical properties of materials have recently triggered an intense research effort worldwide. Because most of the physical laws of deformation have been established at a macroscopic level, testing materials at very small length scales revealed behaviors that were not anticipated: brittle to ductile transitions, extension of elastic domains, anelasticity, phase transformation....

Production of small samples has enormously benefited from Focused Ion Beam (FIB) nanomachining. But because of ion-induced surface modification that may impact the mechanical behavior of the smallest objects, alternative fabrication processes like template growth, lithography or chemical etching have also emerged.

The technical instruments needed to achieve investigations at the micron and nanometer scale are in rapid evolution: micropillar compression, nanowire tensile tests, bulge testing of thin films, and of course nanoindentation. Also, most of these techniques may now be combined with in situ characterization (X-ray

diffraction, electron microscopy, optical spectroscopy ...).

In parallel, the downsizing of tested object offers an unprecedented opportunity for modeling. Discrete dislocation dynamics, molecular dynamics or crystal plasticity finite element simulations provide meaningful and quantitative insights into the deformation processes around nanoindentations and in small crystalline volumes.

Applications of these nano- and micro-mechanical testing methods become more and more important in all fields of materials research like metals, ceramics, glasses, polymers, coatings, composites, and biomaterials. Temperature dependence and other environmental parameters such as humidity are therefore of great interest. The development of materials and designs based on their local mechanical properties will benefit from these nano- and micromechanical testing techniques.

More information: <http://www.engconf.org/conferences/mechanical-engineering-heat-transfer-without-mass-transfer/nano-and-micromechanical-testing-in-materials-research-and-development-v/>

ANNIC 2015. APPLIED NANOTECHNOLOGY AND NANOSCIENCE INTERNATIONAL CONFERENCE

5 - 7, NOVEMBER, 2015. ESPACE SAINT MARTIN. PARIS, FRANCE

Nanotechnology is one of the most frequently used applications in sciences. We do believe that nanotechnology is delivering nowadays many results that benefit to society. However research needs sometimes an important funding and we want to be a part of this link between searchers and funding sources. Nanoelectronics and molecular electronics 2. Electronic devices, transistors, diodes. 3. Nanoscale physics, electrical transport, quantum physics 4. Organic electronics 5. Nanosensors and optical sensors 6. Optical nanodevices and laser in industry 7. Nano-optics, nanophotonics and nanooptoelectronics 8. LED, LD, OLED, solar cells 9. Pho-

to voltaics and solar cells at nanoscale 10. Waveguide photonics and diffractive devices 11. Biophotonics 12. Nanotechnology in electromagnetic compatibility 13. Nanomagnetism 14. Nano Electro-Mechanical systems and nanorobotics 15. Nanofluidics 16. Nanomedicine and nanobiotechnology 17. Bio nanomaterials and nanobiosystems 18. Nanotechnology for environment and energy 19. Nanoscale modeling and simulations 20. Nanomanufacturing and nanoassemblies 21. Communication and networks at nanoscale

More information: <http://www.annic2015.org/>

PLÁSTICOS Y POLÍMEROS

UAPAC 2015 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED POLYMERS VIA MACROMOLECULAR ENGINEERING

18 - 22 OCTOBER 2015. PACIFICO YOKOHAMA 1-1-1 MINATO MIRAI, NISHI-KU, YOKOHAMA 220-0012, JAPAN

The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015) will be held at Pacifico Yokohama in Yokohama, Japan, from 18th to 22nd October 2015, organized and hosted by Kinki University. APME 2015 will be the latest in a series of successful meetings, the most recent of which were held in Durham (UK) (2013), Cappadocia (Turkey) (2011), and Dresden (Germany) (2009).

For a list of confirmed speakers, the scope of the conference, and for details of the organizing committee, please see the links on the left.

More information: <http://www.apme2015.jp/index.html>

POLYMERS IN AFRICA 2015

9 - 10 DECEMBER 2015, HILTON KENSINGTON, LONDON, UK

AMI's 1st international conference on Polymers in Africa will take place from the 9-10 December 2015 at the Hilton Kensington in London, United Kingdom. This new AMI event will provide participants with valuable insight into the world's most exciting market for polymers and the opportunities it can offer suppliers, processors and manufacturers.

Africa's growth is not only fuelled by its natural resources but also by its infrastructure development and emergent

middle-class, and cities giving rise to a growing demand for a wide range of products requiring plastics from mobile phones to packaging. Not only that, but plastics products will play a vital role in the many fundamental challenges that the Continent faces from improving its agriculture, providing better water management systems, enabling safe and efficient food distribution and installing reliable power supplies.

The region is already attracting increasing interest from European companies looking at offshoring opportunities, especially in North Africa, while the development of duty free zones has attracted increasing levels of foreign manufacturing investment, mainly from China and India. However, Africa is a very complex market with the needs and market conditions of North Africa markedly different to most countries south of the Sahara.

Polymers in Africa 2015 will give participants an opportunity to learn more about the nature of polymer demand in Africa, about what is happening in the market today, and what will be the growth opportunities in the future.

In addition to a busy two-day programme of presentations from leading players in the market, Polymers in Africa 2015 will offer high-level networking for professionals throughout the polymer industry value chain seeking to understand more about this important, emerging market.

More information: <http://www.amiplastics.com/events/event?Code=C710>

QUÍMICA ANALÍTICA

MEDICINAL TEST-214185_640CHEMISTRY OF BORON COMPOUNDS CONFERENCE

4 - 7 OCTOBER 2015. PARADOR DE OROPESA. TOLEDO

The pharmacological uses of boron compounds have been known for several decades. However, recent progress in the bioorganic chemistry of boron is closely related to the discovery of boron-containing compounds as prospective drugs. While first developments of the medicinal chemistry of boron were stipulated by applications in boron neutron capture therapy (BNCT) of cancers, more recently it was found that some boron analogues of amino acids and their derivatives express hypolipidemic, anti-inflammatory, antiarthritic, antipleurisy, and analgesic properties. The knowledge accumulated during the

past decades on the chemistry and biology of bioorganic boron compounds laid the foundation for the emergence of a new area of study and application of boron compounds as lipophilic pharmacophores and modulators of biologically active molecules; for example, carborene-containing compounds inhibit HIV replication, show anticancer activity, modulate purinergic receptors, etc. An additional advantage of boron clusters is that they are abiotic and therefore chemically stable in biological environment and usually resistant to catabolism.

These and other recent findings clearly show that there is still great unexplored potential in medicinal applications of boron-containing compounds. This conference will promote the development of new boron-containing drugs and materials for molecular medical diagnostics by bringing together renowned experts in the field of medicinal chemistry of boron compounds.

More Information: <http://www.zing-conferences.com/conferences/boron-chemistry-conference/>

IMA 2015. 9TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON "INSTRUMENTAL METHODS OF ANALYSIS-MODERN TRENDS AND APPLICATIONS"

20-24 SEPTEMBER 2015. KALAMATA ON THE PELOPONNESE PENINSULA IN GREECE

IMA is a biannual series of conferences that started in 1999 and covers all areas of modern trends and applications of Chemical Analysis.

Topics to be covered

Current trends on Spectrochemical, Electrochemical, Chromatographic, Microscopic and Thermal analysis methods, Hyphenated techniques, Speciation analysis, Bioanalytics, Trends on sample handling and preparation, Chemical and bio-sensors, Field analysis-Mobile analytical instruments, Laboratory information management systems (LIMS), Miniaturized analytical systems (chips), Robotics and Automation, Quality control-quality assurance on analysis, Commercial developments and markets, Flow and micro-flow methodologies, Immunoassays, Electrophoretic separation techniques, Sampling techniques, and strategies.

Applications are expected to include topics of interest in Environmental, Biomedical (Clinical, Ecotoxicological), Pharmaceutical, Material science (Na-

nomaterials), Archaeometry and Industrial analysis.

A special session is going to be attributed to the applications of instrumental analytical methods on food analysis with emphasis to food safety, aroma com-

pounds determination, packaging, novel foods etc.

Contributions from commercial organizations are encouraged, including detailed descriptions of new instrumentation, specific applications and as-

essment of future commercial trends and opportunities.

More Information: <http://www.ima2015.teikal.gr/>

NOVEDADES TÉCNICAS

DUPONT PRESENTA SU GAMA DE ELASTÓMEROS AEM ALTAMENTE RESISTENTES AL CALOR EN LA DKT

DuPont Performance Polymers (DPP) anunciará las propiedades clave de su nueva gama de elastómeros en acrilato de etileno (AEM) Vamac® altamente resistente al calor, que ofrecen una resistencia al calor hasta hoy inigualable en AEM. Este anuncio es un ejemplo de la rápida respuesta de la compañía a la hora de hacer frente a las necesidades materiales de la industria, así como su compromiso permanente para la expansión de la gama Vamac® de productos AEM.

La muestra de DuPont reflejará también el importante rol que cumplen los elastómeros de alto rendimiento en la sociedad, demostrando cómo la compañía potencia sus materiales de tecnología avanzada para ayudar a clientes y poder competir en la economía mundial.

Bautizado como Vamac® VMX-5000, el nuevo pre-compuesto ha sido diseñado para conciliar los últimos avances en tubos y juntas de automoción, impuestos por los turbo cargadores de alta presión, sistemas de recirculación de los gases de escape y otras tecnologías que requieren una buena resistencia a temperaturas altas y fluidos agresivos.

DPP presentará también, Vamac® VMX-2122 AEM, un nuevo dipolímero que ofrece mejoras en sus propiedades físicas así como un proceso con mayor rendimiento que los actuales dipolímeros AEM DP. Estas mejoras van acompañadas también de una mayor estabilidad del color e importantes ventajas para cables y líneas eléctricas.

Más información: www.dupont.com

LLEGA EL NUEVO SISTEMA BONDERITE C-AD 42900 EN FORMATO UNIDOSIS

EL INNOVADOR EMPAQUETADO DEL ANTIESPUMANTE DE HENKEL, PERMITE SUSTITUIR DE FORMA MUY SENCILLA LA NECESIDAD DE REALIZAR DOSIFICACIONES LENTAS Y REDUCIR LA ESPUMA DEL BAÑO

La formación intensa de espuma es un problema de sobras conocido en el cuidado de los baños. Para ello existen en el mercado productos que permiten controlar la espuma que aparece cuando se pone en marcha la línea de pretratamiento, debido a que los baños después del desengrase aún están fríos. El problema es que la mayoría de los productos actuales que se distribuyen en formato bidón son en base de aceite y vuelven a ensuciar el material a preparar si las concentraciones son demasiado elevadas. Para combatir este problema, Henkel ha desarrollado una innovadora solución para eliminar la espuma de los baños rápidamente y con una dosificación precisa: **Bonderite C-AD 42900**.

Ya hace tiempo que las marcas de Henkel Somat (detergente para lavavajillas) y Dixán (detergente para ropa) utilizan el formato de bolsitas con principios activos líquidos. Con el nuevo **Bonderite C-AD 42900**, ahora la limpieza industrial de piezas también dispone de un antiespumante líquido efectivo empaquetado en bolsitas similares que se disuelven en agua. Estas unidades de envasado especiales evitan sobredosificaciones.

La nueva solución de antiespumante Bonderite, basada en glicoles y compuestos tensioactivos, permite un uso seguro y limpio de los productos químicos sin que entren en contacto directo con la piel. El empaquetado especial en mini bolsitas solubles en agua permite una dosificación precisa.

El antiespumante está disponible en envases de 100 bolsitas individuales y normalmente una bolsita es suficiente para tratar 500 litros de solución de

baño. Puede utilizarse para eliminar la espuma de distintos baños de procesos. Para acelerar la disolución del paquete se recomienda colocarlo en un lugar de turbulencias intensas. Tras la administración, la bolsa se disuelve inmediatamente, liberando su concentrado. De esta forma el antiespumante se dispersa por completo en agua y no altera la formación de capas sobre superficies metálicas.

Las áreas de aplicación del nuevo Bonderite C-AD 42900 son, entre otras, jabones neutros, baños alcalinos desengrasantes, baños de enjuague y baños para el tratamiento de metales. Es importante tener en cuenta que el uso del antiespumante en instalaciones de pretratamiento debe ser probado y autorizado con antelación.

Más información: www.henkel.es

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

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

TYPES OF PAPER

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

SUBMISSION OF MANUSCRIPT

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

The postal address is:

AFINIDAD

Asociación de Químicos e Ingenieros del Instituto Químico de Sarrià

Via Augusta, 390

08017 Barcelona, Spain

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

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

Offprints are sent to authors by email in PDF format.

GUIDELINES FOR MANUSCRIPT PREPARATION

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

AUTHOR'S RIGHTS

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

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

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

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

