

UCH-FC
Q. Ambiental
V145
C-1

**Capacidad de las Sales Potásicas de poli(ácido
maléico-co-olefina) para Retener Substratos
Orgánicos Mediante Ultrafiltración.**

Seminario de Título

entregado a la

Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al título de

QUÍMICO AMBIENTAL

Carolina Esther Valdebenito Calabrán



Director Seminario Título: Lic. Raúl G. Barraza B.

Septiembre, 2005

**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE**

**INFORME DE APROBACIÓN
SEMINARIO DE TÍTULO**

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por la alumna

CAROLINA ESTHER VALDEBENITO CALABRÁN

Ha sido aprobado por la comisión Evaluación del Seminario de Título como requisito para optar al título de Químico Ambiental.

Comisión

Director de Seminario de Título: Lic. Raúl Barraza B.....

Comisión Evaluadora Seminario de Título

Profesor Patrocinante: Lic. Raúl Barraza B.....

Corrector: Dra. María Angélica Rubio.....

Corrector: Dr. Marcelo Campos.....





Ha todos lo que hicieron posible este sueño.....

AGRADECIMIENTOS



Primero quiero agradecer a mi profesor Raúl Barraza por haber aceptado ser director de este seminario de título, por su entrega, dedicación y paciencia; además por todos los momentos que compartió conmigo.

También quiero agradecer a los profesores Andrés Oléa, Hernán Ríos, Consuelo Gamboa, y Marcela Urzúa por siempre estar dispuestos a ayudar a la realización de este seminario.

A María Luz por el cariño y la entrega, por estar ahí siempre, en los buenos y en los malos momentos.

En especial a Vivi, Irma, Carla, Constain, y Bruno, quienes me ayudaron a sacar este seminario adelante, al igual que muchas de las metas de mi vida. A mis amigos por su cariño y amistad, porque siempre han estado ahí.

Este seminario se lo dedico a mis padres, a mis tíos y a todos los que forman parte de mi gran familia, por hacer posible este sueño de conocimientos y a mi hermano por darme la tranquilidad para terminar esta carrera.

Gracias por estar siempre conmigo y apoyarme en todos los momentos.

INDICE DE MATERIAS



Dedicatoria.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Indice General	v
Indice Figuras	vii
Indice de Tablas	viii
Abreviaturas	ix
Resumen	x
Abstract.....	xii

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Técnicas de remoción de contaminantes orgánicos.....	2
1.3 Técnicas de membranas	4
1.4 Polielectrólitos hidrofóbicamente modificados (PHM).....	8
1.5 Hipótesis de trabajo.....	11
2. OBJETIVOS.....	12
Objetivo General.....	12
Objetivos Específicos	12
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	14
3.1. Selección del contaminante modelo.....	14
3.2. Obtención de las sales potásicas de poli(ácido maleico-co-1-olefinas) solubles en agua.....	16
3.3. Preparación de soluciones de trabajo	17
3.4. Experimentos de Ultrafiltración	18
3.5. Reutilización de los polielectrólitos	20
3.6. Retención de fenoles totales desde matrices reales de aguas	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1 Experimentos de Ultrafiltración	25

4.2 Comparación con sistema formado por detergente dodecilsulfato de sodio	33
4.3 Reutilización de los polielectrólitos	35
4.4 Retención de PNF desde matrices de aguas reales	37
4.5 Comparación de resultados obtenidos con otras técnicas de remoción.....	38
5. APOORTE DEL TRABAJO A UNA PROPUESTA DE APLICACION.....	43
5.1 Determinación del tipo de contaminante.....	44
5.2 Vías de dispersión	44
5.3 Fundamentos de la ultrafiltración.....	45
5.4. Método llenado y expulsado (Feed-and-Bleed).....	46
6. CONCLUSIONES	50
7. REFERENCIAS	52
8. ANEXOS.....	55
Anexo 1	56
Anexo 2	66





INDICE DE FIGURAS

FiguraN°1: Tamaño limite de contaminante que separa cada una de las técnicas de membranas	4
FiguraN° 2: Esquema de ultrafiltración asistida por micelas, UFAM	6
FiguraN° 3: Esquema de ultrafiltración soportada en polielctrolito, UFSP	7
FiguraN° 4: Estructura monomérica de los sistemas PA-nK2	9
FiguraN° 5: Descomposición enzimática de Paratión a PNF	14
FiguraN° 6: Hidrólisis de los copolímeros de poli(anhídrido maleico-co- 1olefinas) ..	16
FiguraN° 7: Procedimiento seguido para la obtención de sales potásicas de poli(ácido maleico-co-1-olefinas) solubles en agua.	17
FiguraN° 8: Diagrama de celda de ultrafiltración.....	19
FiguraN° 9: Porcentaje de retención de PNF en micelas PA-12K2 versus So a concentraciones poliméricas 1×10^{-2} M y 1×10^{-3} M.....	23
FiguraN° 10: Porcentajes de retención de PNF en micelas PA-nK2 versus So, a pH 5,0..	26
FiguraN° 11: Porcentajes de retención de PNF en micelas PA-nK2, a pH 7,0.....	28
FiguraN°12: Porcentajes de retención de PNF en micelas PA-nK2 versus So, a pH 9,0.	30
FiguraN° 13: Porcentajes de retención de PNF en micelas PA-18K2 versus So, a los tres valores de pH.....	31
FiguraN° 14: Porcentajes de retención de PNF en micelas PA-18K2 y micelas de SDS versus So, a pH 5,0.	34
FiguraN° 15: Porcentajes de retención para sistema PA-18K2 Reutilizado a pH 7,0.....	36
FiguraN° 16: Porcentajes de retención en matrices de aguas reales utilizando PA-18K2 a pH neutro	39
FiguraN° 17: Porcentajes máximos de abatimiento de PNF, con diferentes Técnicas.....	41
FiguraN° 18: Sistema de ultrafiltración Feed-and Bleed.....	46

INDICE DE TABLAS



TablaN° 1: Parámetros de curvas de calibración para los tres valores de pH.....	18
TablaN° 2: Parámetros de retención para concentraciones poliméricas $1 \times 10^{-2} \text{M}$ y $1 \times 10^{-3} \text{M}$ a tres valores de pH.....	22
Tabla N° 3: Parámetro de retención soportada en los cuatro polielectrólitos PA- nK2, a pH 5,0.....	26
TablaN° 4: Valores de retención soportada en los cuatro polielectrólitos PA-nK2, a pH 7,0.....	27
TablaN° 5: Parámetro de retención soportada en los cuatro polielectrólitos PA-nK2, a pH 9,0.....	29
TablaN° 6: Parámetro de retención en micelas de SDS y micelas intramolecularesPA-18K2 a pH 5,0.....	33
TablaN° 7: Parámetro de retención de PNF por el polielectrólito PA-18K2 reutilizado.....	35
TablaN° 8: Resumen de pH, conductividad y absorbancia para muestras reales.....	48
TablaN° 9: Valores del parámetro de retención desde las matrices de aguas reales con micelas de PA-18K2.....	36

ABREVIACIONES

COBM	=	Contaminantes orgánicos de bajo masa molecular
CA	=	Carbón activado
UF	=	Ultrafiltración
CMC	=	Concentración micelar crítica
UFAM	=	Ultrafiltración asistida por micelas
UFSP	=	Ultrafiltración soportada en polielectrólitos
PHM	=	Polielectrólitos hidrofóbicamente modificados
PA-nK2	=	Sales potásicas de poli(ácido maléico-co-olefina)
MI	=	Micelas intramoleculares
PNF	=	p-nitrofenol
PME	=	Polielectrólito más eficiente
SDS	=	Dodecilsulfato de sodio
So	=	Concentración de p-nitrofenol en la disolución inicial
Sp	=	Concentración de p-nitrofenol en el ultrafiltrado
%R	=	Coefficiente de retención porcentual
Cp	=	Concentración polimérica
ABCA	=	Absorción sobre carbón activado
ELCA	=	Electrocatalisis

RESUMEN

En este trabajo se estudió la capacidad de las sales potásicas de poli(ácido maléico-co-olefina) para remover p-nitrofenol, mediante ultrafiltración soportada en polielectrólitos. Estas sales se denotan como PA-nK₂, donde n es el número de átomos de carbono en la olefina. El p-nitrofenol se utiliza como sustrato modelo de contaminante, ya que en disolución acuosa puede encontrarse como forma ionizada y/o neutra.

La eficiencia de los sistemas estudiados para retener el sustrato se expresa a través del coeficiente de retención. Los resultados muestran que este parámetro depende del pH y de la longitud de la cadena lateral alifática que tiene el polielectrólito. A los tres valores de pH empleados y en todo el rango de concentración inicial de sustrato, la retención del p-nitrofenol sigue el orden PA-18K₂> PA-16K₂> PA-14K₂> PA-12K₂. Con respecto al pH, se encuentra que la capacidad de retención que presentan los cuatro polielectrólitos es significativamente mayor a pH 5,0 que a pH 9,0; quedando en una situación intermedia a pH neutro. En efecto, a estos valores de pH se alcanzan porcentajes máximos de retención de 88.1%, 71.7% y 59.0%, respectivamente. Estos, valores son muy superiores a la retención del sustrato asistida por micelas de dodecilsulfato de sodio.

La eficiencia del polielectrólito PA-18K₂ para retener p-nitrofenol, desde matrices de aguas reales disminuye con respecto a la obtenida desde agua pura. Esto se puede atribuir a que las micelas intramoleculares, formadas por el polielectrólito, incorporan simultáneamente otros compuestos orgánicos presentes en las matrices de agua.

De los resultados obtenidos, se infiere que estos nuevos materiales poseen la potencialidad de ser utilizables para la remoción del p-nitrofenol, mediante ultrafiltración soportada por polielectrólitos.

ABSTRACT

The capacity of a series of potassium salts of poly(maleic acid-co-1-olefins) to remove p-nitrophenol from aqueous solution has been studied as a function of the aliphatic chain length in the olefin, and the pH. These copolymers are named as PA-nK2 where n denotes the number of carbon atoms in the olefin. The p-nitrophenol has been used as a model compound because appears in many industrial residues, and its toxicity has been demonstrated. In addition, this compound can be found in a neutral or ionic form depending on the solution pH.

The efficiency of phenol removal by the polymer systems is measured through the rejection coefficient. This parameter is determined by ultrafiltration. The results show that the rejection coefficient increases in the following order: PA-18K2 > PA-16K2 > PA-14K2 > PA-12K2 in the whole range of pH. For all polymers it has been found that the rejection parameter decreases with increasing pH. For example, for PA-18K2 the rejection parameter is 98.8%, 97.3%, and 87.8% for pH values of 5.0, 7.0, and 9.0, respectively. These efficiency values are larger than those obtained in micelles of sodium dodecylsulfate.

The efficiency of PA-18K2 to remove p-nitrophenol is lowest in real water matrix as compared to synthetic samples. This result is attributed to the effect of other organic compounds in the real sample, which are also incorporated into the hydrophobic polymer micelle decreasing the solubilization of p-nitrophenol.

In conclusion, these new materials could be used in the removal of p-nitrophenol from aqueous solution through the ultrafiltration technique.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

La gran conciencia adquirida en las últimas tres décadas para el cuidado del medio ambiente, ha inducido a la legislación ambiental mundial a centrarse en exigir la protección de los cuerpos de agua dulce. Esto, no sólo por la escasez de este recurso natural, sino que también debido al dramático incremento de enfermedades como el cáncer y disfunciones del sistema nervioso en los animales y en el hombre, asociados directamente a la presencia de contaminantes orgánicos de bajo masa molecular (COBM) en los cuerpos de aguas (Bravo y col, 2005). En Chile la situación de los recursos hídricos no escapa a esta realidad, motivo por el cual, en los últimos años se han dictado normas como el Decreto Supremo N° 90 del año 2000 y el Decreto Supremo N° 46 del año 2002 ambos del Ministerio Secretaría General de la Presidencia que exigen la regularización de las descargas de residuos líquidos a las aguas continentales superficiales y napas subterráneas, respectivamente. (Anexo 1). Estas tienen como objetivo la protección ambiental, prevenir la contaminación de los cuerpos de aguas, mediante el control de los contaminantes asociados a los residuos líquidos que se descargan en éstos, de manera que los cuerpos receptores mantengan o alcancen una condición ambiental libre de contaminación (D.S.N° 90 2000; D.S.N° 46 2002).

Es sabido que el creciente desarrollo experimentado por la industria agrícola y forestal en nuestro país ha necesitado de la utilización de pesticidas orgánicos, con los consiguientes efectos nocivos sobre el medio ambiente. El sólo hecho de llegar a determinar la cantidad y distribución de los contaminantes, requiere de grandes

inversiones y de la participación de equipos de investigación multidisciplinarios. Por ejemplo, para establecer los niveles de contaminación con compuestos fenólicos halogenados y sus efectos sobre las plantaciones hortofrutícolas en la provincia de Bío-Bío, el CENTRO EULA-CHILE planteó desarrollar un proyecto SAG en el período 2001-2004 con un costo de \$365.000.000 (SAG, web). Este ejemplo, además de evidenciar la enorme magnitud que debe tener la contaminación con derivados fenólicos, induce a plantear la necesidad de investigar sobre materiales capaces de remover tales contaminantes mediante técnicas eficaces.

1.2 Técnicas de remoción de contaminantes orgánicos

Diversas técnicas se han explorado para el abatimiento de COBM desde efluentes, entre las cuales se destacan: la absorción sobre carbón activado, CA, y la oxidación química. Los fundamentos fisicoquímicos en los que se basan el funcionamiento de estos métodos son bien conocidos. En efecto, en la absorción sobre carbono activado, contaminantes orgánicos de baja polaridad son adsorbidos físicamente sobre el soporte sólido; en la oxidación química los COMB son descompuestos a CO_2 y H_2O o a especies más fácilmente biodegradables, por medio de oxidantes como el O_3 , O_2 o H_2O_2 . La mayoría de estudios realizados para la aplicación de estas técnicas se centran en encontrar materiales que aumenten su eficacia. Por ejemplo, en un estudio se demostró que la absorción del p-cresol sobre el carbono activado, CA, es más eficaz que la del p-nitrofenol y que en ambos casos disminuye con el aumento del pH. Esto se explica porque el p-cresol presenta una menor proporción de forma ionizada, la que en ambos casos aumenta con el pH,

siendo este incremento más significativo para el p-nitrofenol, debido a su menor pKa (Nouri y col, 2002). Sin embargo, introduciendo grupos polares en el CA, mediante oxidación con ácido nítrico o hipoclorito de sodio, se aumenta significativamente la adsorción del segundo substrato (Haydar y col, 2003). En el caso de la oxidación química, se ha comprobado que utilizando catalizadores apropiados se reduce la temperatura y la presión del proceso. Un ejemplo, es la reducción de temperatura que se logra al usar CuO, ZnO y CoO en un soporte de cemento poroso para la oxidación de compuestos orgánicos con O₂ (Ioffe & Rubinskaya, 1997). El mismo efecto se consigue utilizando Ni, Pd, Pt, Re y Rh, soportado sobre Al₂O₃ o CA para la oxidación química con H₂O (Levec, 1993). No obstante, en muchos casos estas técnicas presentan limitaciones para su aplicación, ya sea porque son incapaces de reducir las concentraciones a los niveles requeridos, o bien poseen altos costos de operación, como sucede con el primer y segundo método citado, respectivamente. Esto evidencia, que a pesar del gran progreso que estas técnicas de separación han alcanzado en la últimas tres décadas, el abatimiento de COBM desde efluentes persiste aún como un gran desafío y constituye en la actualidad un importante campo de investigación. Alternativamente, se han explorado métodos que utilizan membranas, para separar COBM, dado que estas ofrecen las ventajas de ser inertes, soportar amplios rangos de temperatura y de pH (Cheryam, 1986; Gzara & Dhahbi, 2001).

1.3 Técnicas de membranas

En su forma más simple de aplicación, las membranas operan como tamices para separar los contaminantes disueltos o suspendidos en líquidos, que son forzados a pasar a través de ellas mediante presión.

La porosidad de la membrana clasifica la técnica de acuerdo al tamaño límite del contaminante a retener. Así, se distinguen la hiperfiltración u osmosis reversa, la nanofiltración, la ultrafiltración, la microfiltración y la filtración convencional (Suthersan, 1999).

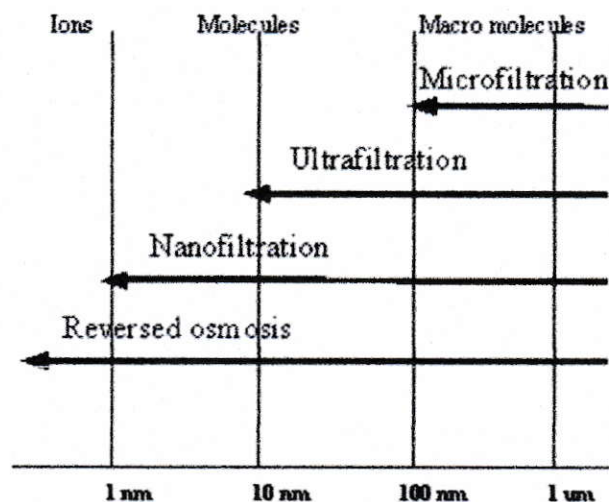


Figura N° 1: Tamaño límite de contaminante que separa cada una de las técnicas de membranas.

Para la retención de COBM desde los flujos de aguas contaminadas, la osmosis inversa es la más efectiva, ya que puede separar contaminantes de tamaño menor a

1nm. Sin embargo, tiene la desventaja de requerir las mayores presiones para su funcionamiento y, por consiguiente, es la que presenta los costos más elevados de operación (Chai, 1997; Sombekke y col 1997; Hell y col, 1998). Esta es una de las razones que ha motivado a investigar extensivamente la factibilidad de remover COBM mediante ultrafiltración, UF, que opera con presiones bastante menores, lo cual significa menores costos de implementación (Chai, 1997). La utilización de membranas de ultrafiltración para la remoción de COBM requiere de la presencia de solutos que se autoorganicen en disolución, formando microentornos hidrofóbicos de tamaño suficiente para ser retenidos por éstas. En estos agregados los COBM se solubilizan, pudiendo así ser separados mediante ultrafiltración de la fase acuosa. El requisito para que se formen los microentornos hidrofóbicos es que haya anfipaticidad entre las interacciones del soluto con el disolvente (Kotz y col, 2001). En el caso de los detergentes, al poseer una cabeza polar y una cadena alquílica, cumplen con este requisito y forman los agregados hidrofóbicos llamados micelas. La formación de éstas se da a partir de la concentración micelar crítica (CMC), donde existe un equilibrio entre detergente monómero y detergente micelizado. A la técnica de membrana que utiliza estos sistemas se le conoce con el nombre de ultrafiltración asistida por micelas (UFAM) y los resultados de varios estudios realizados han demostrado su eficacia para remover COBM (Materna, 2004; Scamehorn & Harwell 1989; Fillipi y col, 1998; Gibbs y col, 1987; Adamczak y col, 1999; Bielska y col, 2003). Sin embargo, la UFAM presenta la gran desventaja de que monómeros de detergente y pequeños agregados en una concentración cercana a la CMC pasan a través de la membrana (Aoudia y col, 2003). Con esto, el detergente presente en el ultrafiltrado

puede ocasionar un problema ambiental adicional, relacionado con su biodegradabilidad y toxicidad. Esto obliga a seleccionar cuidadosamente el detergente a utilizar (Materna, 2004). La figura N°2 esquematiza la técnica UFAM; en ésta un detergente catiónico solubiliza compuestos orgánicos en sus microentornos hidrofóbicos y asocia iones en la superficie de la micela.

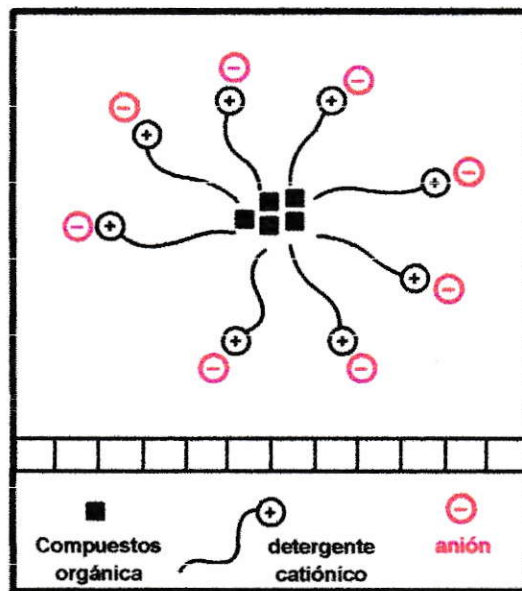


Figura N° 2: Esquema de ultrafiltración asistida por micelas, UFAM

Numerosos estudios han demostrado que la UFAM se puede usar también para el abatimiento eficaz de especies iónicas, ya que estas pueden asociarse electroestáticamente a la superficie de carga opuesta de las micelas (Adamczak, y col, 1999; Aoudia y col, 1991; Baek y col 2004; Baek y col 2003a, 2003b; Gallo y col, 2003; Korzystka y col, 2003; Kim y col, 2003; Dunn y col, 1989; Dunn y col 1985; Klepac y col1991). Sin embargo el problema de la contaminación secundaria aún persiste.

Probablemente ésta sea una de las principales razones que ha motivado a investigar la utilización de polielectrólitos en reemplazo de detergentes para la remoción de este tipo de contaminantes mediante UF (Geckeler & Volchek, 1996). Esta técnica recibe el nombre de ultrafiltración soportada en polielectrólitos (UFSP). Por ejemplo, asociando Cu^{++} , Zn^{++} y Hg^{++} a los grupos cargados negativamente de la poli(etilenimina) se han obtenido altos porcentajes de retención (Juang & Chiou, 2000; Molinari y col, 2004). También se han encontrado reducciones significativas de la concentración de arseniatos y boratos en disolución acuosa, utilizando polielectrólitos catiónicos (Scamehorn y col, 2003). En la figura N°3 se representa un polielectrólito catiónico el cual asocia aniones.

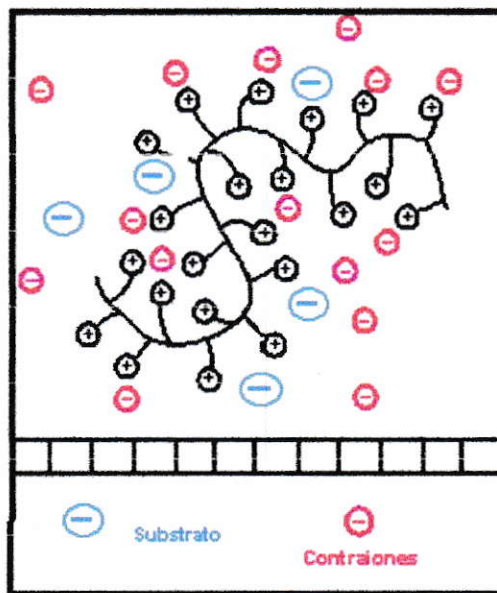


Figura N° 3: Esquema de ultrafiltración soportada en polielectrólito, UFSP.

Este tipo de polímeros solubles en agua también podrían ser utilizados para el abatimiento de COBM, con la condición de que formen microentornos hidrofóbicos. Los polielectrólitos que presentan esta capacidad son conocidos como hidrofóbicamente modificados.

1.4 Polielectrólitos hidrofóbicamente modificados (PHM)

Estos polielectrólitos presentan en su unidad monomérica, además de los grupos ionizables, residuos hidrofóbicos laterales que en muchos casos son cadenas alquílicas. Esto es una estructura semejante a la de un detergente y, por consiguiente pueden formar microentornos hidrofóbicos llamados “micelas intramoleculares” (MI). Tal es el caso de las sales sódicas derivadas de poli(anhídrido maleico-co-estireno), que en su estructura monomérica presentan una cadena alifática de longitud variable y un grupo fenilo, como residuos hidrofóbicos. Experimentos de fluorescencia han evidenciado que estos PHM forman MI a bajos valores de pH, donde el pireno se solubiliza (Acevedo, 2002). No obstante, la presencia de los grupos fenilos no los hace ambientalmente adecuados para ser usados en UFSP. Resultados de un estudio del mismo tipo han demostrado que las sales de potasio de poli(ácido maleico-co-1-olefinas) también forman MI en disolución acuosa (Barraza y col, 2003). La estructura de la unidad monomérica de éstas se muestra en la figura N° 4

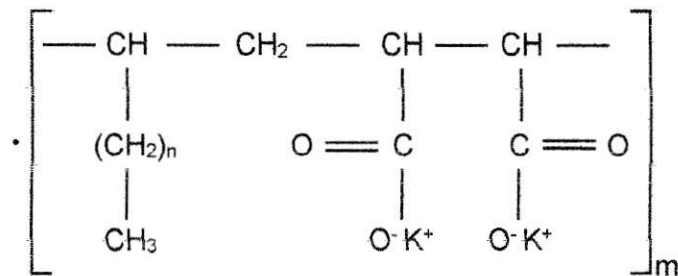


Figura N° 4: Estructura monomérica de los sistemas PA-nK2.

Estas sales se denotan por PA-nK2, donde n representa el número de átomos de carbono de la olefina, que varía en el rango 12 a 18.

Los resultados del estudio de fluorescencia mostraron que cada cadena polimérica de los polielectrólitos PA-nK2 forma una micela intramolecular en todo el rango de pH. Mediante experimentos simultáneos de solubilización de fenol y p-alquilfenoles se determinó que la hidrofobicidad de las MI se incrementa al variar n desde 12 a 18 (Olea y col, 2002). Un estudio posterior de ultrafiltración, permitió determinar que la solubilización de p-nitrofenol, PNF, en las micelas PA-nK2 aumenta con n y que a pH ácido es mayor que a pH básico. Esta diferencia se debe a que a pH básico el PNF se encuentra mayoritariamente en forma ionizada en la cofase acuosa, la que no puede solubilizarse en las MI. No obstante, en estas condiciones de pH la retención de PNF es aún significativa. Esto se explicó en términos de que la presencia de estas micelas desplaza el equilibrio ácido-base del PNF hacia la forma neutra, que es la que puede solubilizarse en éstas. Es decir, las MI actúan como resumidero para el PNF no ionizado (Barraza y col, 2004). Un experimento preliminar de solubilización de PNF en micelas PA-12K2, en condiciones de pH en que coexiste la forma neutra e

ionizada en proporciones comparables y a una concentración polimérica un orden de magnitud menor que la utilizada en el trabajo anterior, mostró el sorprendente resultado de que la capacidad de retención aumentó enormemente. Incluso llegó a sobrepasar la encontrada antes a pH ácido.

Dicho resultado presenta a los polielectrólitos PA-nK2 como nuevos materiales poseedores de un potencial muy superior, al estimado considerando resultados anteriores (Barraza y col, 2004), para ser utilizados en el abatimiento de COBM desde aguas contaminadas. Además, tienen la ventaja de que su estructura presenta grupos ionizables similares a los polielectrólitos naturales que son biodegradables (Hong y col, 1998). Estos antecedentes, motivan la realización del este trabajo.

1.5 Hipótesis de trabajo

De acuerdo a los antecedentes expuestos, la capacidad de solubilizar substratos orgánicos que presentan las sales potásicas de poli(ácido maléico-co-olefina), dependerá de la longitud que tenga la cadena lateral alifática de estos nuevos materiales. Si el substrato posea el carácter de electrolito débil, su incorporación en las micelas intramoleculares también dependerá del pH. Este parámetro condicionará la proporción entre la especie neutra y ionizada del substrato presente en la fase acuosa.

2. OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar la solubilización de compuestos orgánicos en las micelas intramoleculares formadas por sales potásicas de poli(ácido maleico-co-1-olefinas) en disolución acuosa, utilizando como sustrato modelo el p-nitrofenol. Establecer la capacidad de estos nuevos materiales para retener este tipo de contaminantes, mediante la técnica de ultrafiltración soportada en polielectrólitos.

Objetivos Específicos

- Obtención de los polielectrólitos solubles en agua, mediante la hidrólisis de los copolímeros de poli(anhídrido maleico-co-1-olefinas)
- Determinar el porcentaje de retención de un sustrato modelo (SM), con carácter de electrolito débil, en los sistemas PA-nK2 a pH ácido, básico y en condiciones de coexistencia de sus formas iónizada y neutra en concentraciones comparables.
- Establecer cual es el polielectrólito más eficiente (PME), determinando el porcentaje de retención del SM en las micelas intramoleculares en función del número de carbono de la cadena olefinica, que varía desde 12 hasta 18.

- Comparar la eficiencia del PME para retener el SM con la que presentan las micelas de dodecilsulfato de sodio. Esto, cuando en la fase acuosa el SM coexiste simultáneamente en forma ionizada y neutra
- Comparar la capacidad del PME para retener el SM desde el “agua sintética” con la que exhibe cuando el substrato está disuelto en matrices de agua reales.
- Establecer como la reutilización afecta la capacidad del PME para retener substrato modelo.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Selección del contaminante modelo

En calidad de tal, para determinar la capacidad de retención de los sistemas PA-nK2, se utilizara el p-nitrofenol, debido a las siguientes razones:

i) El PNF es un contaminante presente en residuos líquidos, cuyas fuentes de producción son: las industrias del carbón, los procesos de conversión de éste, las refinerías de petróleo, las procesadoras de cuero, la industrias de celulosa y la industria agrícola-forestal, entre otras (Bravo y col, 2005; EPA, web). Esta última es la de mayor impacto y tiene dos vías para producir contaminación, una es debido a la utilización del PNF en la industria forestal como fungicida para la impregnación de maderas, con el fin de mejorar su resistencia frente al ataque de hongos y termitas (atsdr, web). La otra vía proviene de la descomposición enzimática del paratión, malatión y metilparatión (Munnecke & Hsieh, 1976), que son pesticidas órgano fosforados de uso corrientemente en la protección de cultivos agrícolas.

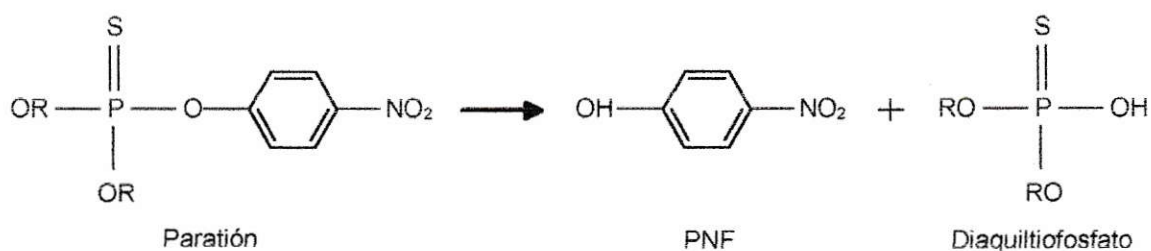


Figura N° 5: Descomposición enzimática de Paratión a PNF

Debido a esto, es posible encontrarlo tanto en cuerpos terrestres como acuíferos (Zaidi y col, 1996), ya que la solubilidad del PNF es 1,6gr/100mL. La toxicidad de este compuesto es bastante menor que la de los pesticidas de origen. Sin embargo, sus efectos nocivos sobre sistemas biológicos no pueden ser ignorados. Por esta razón, la U. S. EPA lo clasificó como contaminante prioritario el año 1999 (EPA, web; Errampali y col, 1999). En el Anexo 2, se encuentra los correspondientes datos de seguridad química.

ii) El PNF posee las características de electrolito débil ($pK_a = 7,1$), y por simple variación del pH de sus disoluciones se puede encontrar mayoritariamente presente en forma molecular o ionizada, pasando por una situación intermedia de coexistencia de ambas formas en proporciones comparables. Por esto, sus disoluciones son un buen modelo de "agua sintética", para determinar la eficiencia de retención de contaminantes orgánicos que presentan los polielectrólitos propuestos. Evitándose así la necesidad de utilizar un substrato neutro, otro ionizado y la mezcla de ambos.

3.2.Obtención de las sales potásicas de poli(anhídrido maleico-co-1-olefinas)

solubles en agua

Los copolímeros de poli(anhídrido maleico-co-1-olefinas), de peso molecular promedio comprendido en el rango 8.000 a 10.000, se hidrolizaron con KOH concentrado a 80 °C; esto se esquematiza en la figura N° 6.

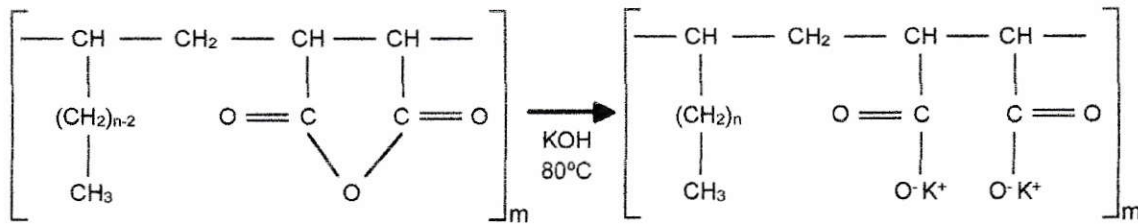


Figura N° 6: Hidrólisis de los copolímeros de poli(anhídrido maleico-co-1-olefinas)

La sal de potasio resultante en cada caso fue precipitada adicionando metanol a -10 °C y fue lavada exhaustivamente con este mismo disolvente, hasta conductividad eléctrica constante del líquido de lavado. Los polielectrólitos resultantes fueron redissueltos en agua para ser ultrafiltrados, con el fin de eliminar todas las cadenas de peso molecular inferior al de corte de la membrana de 5.000 Dt. Finalmente, cada polielectrólito fue llevado a sequedad, mediante liofilización con un equipo Labconco Freezone 6. En la figura N° 6 se esquematiza el procedimiento completo para obtener las sales PA-nK2 solubles en agua.

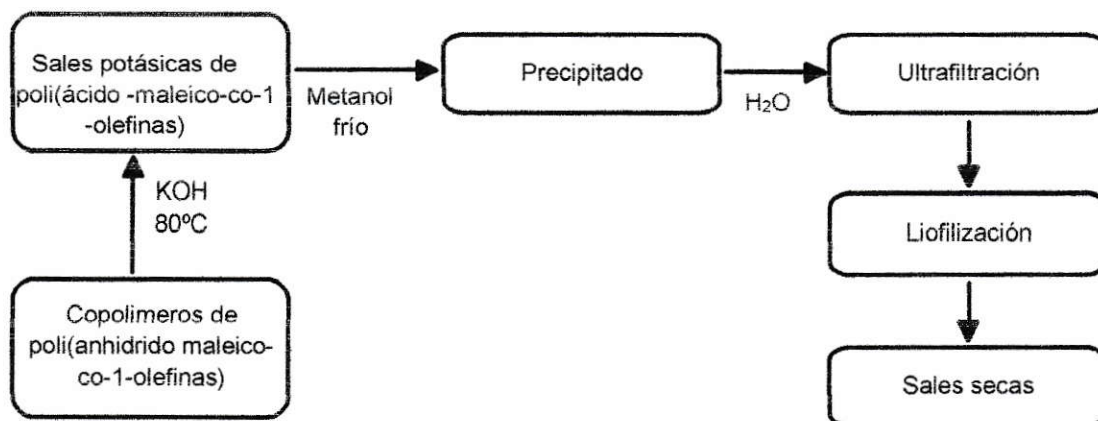


Figura N° 7: Procedimiento seguido para la obtención de sales potásicas de poli(ácido maleico-co-1-olefinas) solubles en agua.

3.3. Preparación de soluciones de trabajo

Para cada polielectrólito, se prepararon 50 mL de una disolución madre 1×10^{-3} en moles por litro de unidad monomérica, ésta se fraccionó en dos volúmenes de 25 mL cada uno. Con el primero se hizo una disolución $1,5 \times 10^{-3}$ M de p-nitrofenol, para ser adicionada en alícuotas a los 25 mL de disolución restantes en los experimentos de ultrafiltración. El p-nitrofenol fue de procedencia SIGMA y grado de pureza proanálisis. A ambas disoluciones se le reguló el pH a los valores seleccionados, mediante la adición de gotas de HCl 0,1 M, ya que sales potásicas de poli(ácido maleico-co-1-olefinas) generan por hidrólisis disoluciones acuosas básicas. En cada caso, el pH se midió con un potenciómetro Ion Analyzer EA 940, utilizando un electrodo de vidrio de tamaño reducido Orion 9103 BN.

Para comparar la eficiencia de los polielectrólitos PA-nK2 se realizaron experimentos de ultrafiltración con dodecilsulfato de sodio (SDS), ya que éste forma micelas cargadas negativamente al igual que los polielectrolitos PA-nK2, al ser un detergente aniónico. Para los experimentos de ultrafiltración se preparan disoluciones

1,0x10⁻² M y 2,7x10⁻² M de este detergente y PNF, respectivamente. La regulación del pH se realizó de la misma manera, ya señalada.

3.4. Experimentos de Ultrafiltración

A 25 mL de disolución de polielectrólito, contenidos en una celda UF Amicon de 50 mL y sobre una membrana Millipore de polietersulfona con peso molecular de corte de 5000 Dt, se adicionaron alícuotas sucesivas de la disolución 1,5x10⁻³ M de PNF. El paso del ultrafiltrado se consiguió aplicando 75 psi de presión, proveniente de un cilindro de nitrógeno. Para no perturbar el equilibrio de distribución del PNF, entre la fase acuosa y las micelas intramoleculares PA-nK2, cada vez se recogieron sólo 2,5 mL de ultrafiltrado en una cubeta de vidrio. La concentración del PNF se determinó a partir de una curva de calibración, absorbancia versus concentración, obtenida en un espectrofotómetro Shimadzu UV-160. A pH 5,0 el espectro presenta un máximo a 316 nm que corresponde a la forma neutra del PNF. A pH 9,0 existe en su forma ionizada, el máximo del espectro es a 400 nm. A pH 7,0 la cuantificación se realiza sumando la absorbancia, debido a que ambas formas del PNF se encuentran presentes en concentraciones comparables. Los respectivos parámetros de las curvas de calibración se dan en la tabla N° 1.

Tabla N° 1: Parámetros de curvas de calibración para los tres valores de pH.

pH	Curva de calibración	R	LD(mg/L)	LC(mg/L)
5,0	Y = 0,0074 + 12920X	0,999	0,23	1,0
7,0	Y = 0,0798 + 14167X	0,997	0,71	1,9
9,0	Y = 0,00522 + 22847X	0,999	0,88	2,8

De acuerdo al diseño de la celda UF utilizada, cuando se cambia la concentración de la disolución contenida en ésta, queda un resto de la disolución anterior en el soporte de la membrana y en el ducto por donde sale el ultrafiltrado. Por esto, el procedimiento de ultrafiltrar 2,5 mL de disolución se repitió hasta obtener una absorbancia constante del PNF en el ultrafiltrado, devolviendo este volumen cada vez.

Un procedimiento similar se realizó para las disoluciones de dodecilsulfato de sodio; en este caso se utilizó una membrana Millipore de celulosa regenerada con un peso molecular de corte de 1.000 Dt, dado el tamaño de las micelas formadas por este detergente. En la figura N° 8 se muestra un diagrama de la celda de ultrafiltración.

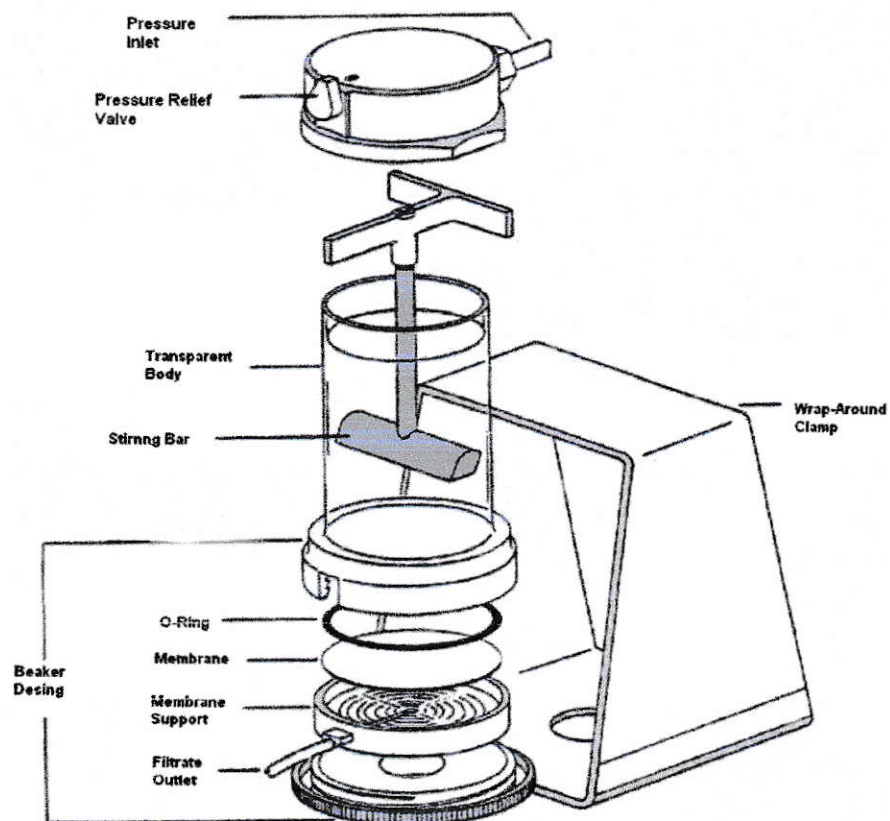


Figura N° 8: Diagrama de celda de ultrafiltración

3.5. Reutilización de los polielectrólitos

Aproximadamente 70 mL de disoluciones de PA-18K2, provenientes de los experimentos anteriores, se redujeron a un volumen aproximado de 15 mL mediante ultrafiltración. El polielectrólito de esta disolución se precipitó adicionando 5 mL de metanol frío y se lavó con un ligero exceso de este mismo disolvente, para luego ser secado a 30° C en una estufa a presión reducida. Con éste se hicieron las respectivas disoluciones de trabajo para realizar los experimentos de reutilización a pH neutro, de acuerdo a los procedimientos descritos en el punto 3.2 y 3.3.

3.6. Retención de fenoles totales desde matrices reales de aguas

De esteros aledaños a plantas de impregnación de madera en la VII región se extrajeron dos muestras, a las cuales se les determinaron los correspondientes valores de conductividad eléctrica y pH. Los sólidos en suspensión fueron eliminados microfiltrando las muestras a presión reducida, utilizando un filtro de celulosa regenerada Millipore de tamaño de poros 0,45 μm .

Utilizando las muestras como matrices de aguas reales, se procedió a realizar experimentos de ultrafiltración a pH neutro, utilizando el polielectrólito PA-nK2 que presentó mayor eficiencia en los experimentos anteriores. Para este propósito se siguió la misma metodología, ya descrita (Página 18).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tal como se estableció en la introducción, la realización del presente trabajo fue motivada por los resultados obtenidos en un experimento de solubilización del PNF en micelas PA-12K2 a pH 7,0 y 25°C.

Dicho experimento se realizó con el fin de comparar la capacidad de solubilización de este polielectrólito con la determinada previamente a pH ácido y básico (Barraza y col, 2004). Con la idea de usar menos cantidad de polielectrólito, se rebajó la concentración polimérica, C_p , en un orden de magnitud con respecto a la utilizada en el estudio previo. Esto es, de $1 \times 10^{-2} \text{M}$ a $1 \times 10^{-3} \text{M}$, expresadas en moles de unidades monoméricas por litro de disolución. La tabla N° 4.1 muestra los resultados obtenidos, que se expresan en términos del coeficiente de retención:

$$\%R = \frac{S_o - S_p}{S_o} * 100$$

Donde S_o y S_p corresponden a la concentración del sustrato en la disolución y en el ultrafiltrado, respectivamente. Para fines comparativos, esta tabla incluye los datos de retención reportados previamente a los otros dos valores de pH.

Tabla N° 2: Parámetros de retención para concentraciones poliméricas $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ a tres valores de pH.

pH = 5,0 Cp = $1 \times 10^{-2} \text{ M}$			pH = 8,0 Cp = $1 \times 10^{-2} \text{ M}$			pH = 7,0 Cp = $1 \times 10^{-3} \text{ M}$		
So	Sp	%R	So	Sp	%R	So	Sp	%R
16,80	7,55	55,0	10,59	9,60	13,5	11,81	4,51	61,7
25,08	11,11	54,8	18,02	16,14	13,2	15,44	6,19	59,9
30,18	13,31	54,8	20,43	18,22	12,9	22,35	9,26	58,5
38,00	16,69	54,4	23,03	20,45	12,8	28,65	12,28	57,1
43,79	19,20	54,3	28,10	24,76	12,7	34,78	15,13	56,5
51,48	22,53	53,9	33,31	29,11	12,6	40,38	17,71	56,1
56,93	24,90	53,9	41,23	35,61	12,4	45,62	20,29	55,5
-	-	-	-	-	-	50,63	22,84	54,8
-	-	-	-	-	-	55,22	25,10	54,5
-	-	-	-	-	-	59,67	27,37	54,1
-	-	-	-	-	-	63,71	29,29	54,0

So y Sp en mg L^{-1} . Cp Moles de unidad monomérica por litro

En la tabla N° 2 se observa que a la concentración 10 veces menor en polielectrolito y a pH neutro, la capacidad del PA-12K2 para retener PNF es superior a la obtenida anteriormente a los otros dos valores de pH, a cada concentración inicial de sustrato. Este comportamiento se visualiza con claridad en la figura N° 9.

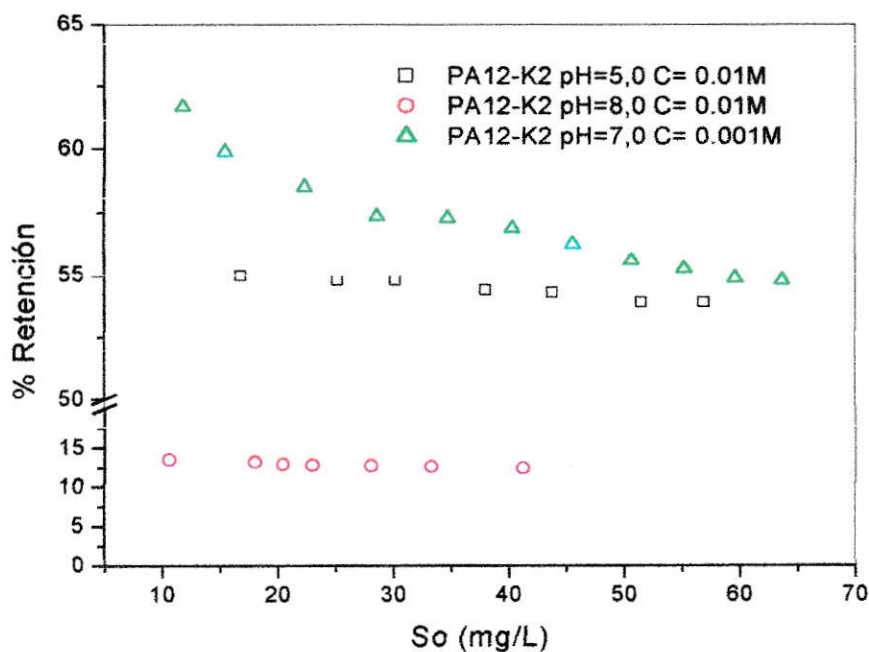


Figura N° 9: Porcentaje de retención de PNF en micelas PA-12K2 versus S_o a concentraciones poliméricas 1×10^{-2} M y 1×10^{-3} M.

En la figura N° 9 se observa que el incremento en la retención soportada en el polielectrolito PA-12K2 a pH 7,0 y a la concentración 1×10^{-3} M sobrepasa incluso a los porcentajes de retención determinados para el PA-12K2 a pH 5,0. Este es un resultado sorprendente, considerando que la especie que se incorpora a las micelas intramoleculares es la forma neutra del PNF. Efectivamente, a pH 5,0, esta es la especie que predomina en el equilibrio ácido-base del substrato en la fase acuosa, mientras que a pH neutro está coexistiendo con la ionizada prácticamente a la misma concentración. Entonces, la retención del substrato a este valor de pH debería haber sido menor que a pH ácido y mayor que pH básico, cuando predomina la forma ionizada.

Una explicación plausible a dicho resultado puede darse en términos de la hidrólisis del polielectrolito. En efecto, el pH de las disoluciones acuosas de polielectrolitos PA-nK2 aumenta con la dilución en torno al valor 11. Este fenómeno puede explicarse como debido al incremento del grado de hidrólisis a medida que la disolución se diluye, tal como ocurre para cualquier electrolito simple proveniente de un ácido débil y una base fuerte. Entonces, la protonación de los grupos carboxilatos hará disminuir la repulsión entre los grupos cargados del polión y, con esto, las micelas intramoleculares, MI, que forma adquirirían un mayor tamaño. La adición de protones para regular el pH del sistema al valor 7,0 debería contribuir a este efecto sobre el tamaño de las MI. Un efecto similar es producido por la adicción del cosolvente metanol al sistema, que induce la asociación de los propios contraiones K^+ a los grupos carboxilatos de los poliones PA-nK2, al reducir la polaridad del disolvente (Barraza y col, 2003). Así, el mayor tamaño que exhibirían las MI a pH 7,0 y $C_p 1 \times 10^{-3} M$ explicarían la mayor capacidad presentada por el PA-nK2 para retener el substrato, en el experimento aludido.

Considerando estos resultados se procedió a realizar los experimentos de ultrafiltración en función del pH y del largo de la cadena lateral del polielectrolito, utilizando la nueva concentración polimérica.

4.1 Experimentos de Ultrafiltración

En la tabla N° 3 se resumen los valores de los parámetros Sp y %R, obtenidos utilizando los cuatro polielectrólitos a pH 5,0 y a cada concentración inicial So de PNF, determinados de acuerdo a la metodología descrita.

Tabla N° 3: Parámetro de retención soportada en los cuatro polielectrólitos PA-nK2, a pH 5,0.

PA-12K2			PA-14K2			PA-16K2			PA-18K2		
So	Sp	%R	So	Sp	%R	So	Sp	%R	So	Sp	%R
15.44	3.66	76.3	15.44	2.87	81.4	15.44	2.40	84.5	15.44	1.84	88.1
18.92	4.94	73.9	22.35	4.94	77.9	22.35	4.26	80.9	22.35	3.34	85.0
22.35	6.11	72.7	28.65	7.26	74.7	28.65	6.30	78.0	28.65	4.89	82.9
25.59	7.26	71.6	34.78	9.39	73.0	34.78	8.28	76.2	34.78	6.67	80.8
28.65	8.46	70.5	40.38	12.07	70.1	40.38	10.62	73.7	40.38	8.54	78.9
34.78	10.91	68.6	44.80	13.90	69.0	44.80	12.32	72.5	44.80	10.16	77.3
40.34	13.40	66.8	50.63	16.54	67.3	50.63	14.69	71.0	50.63	12.22	75.9
45.62	15.71	65.6	55.22	18.93	65.7	55.22	16.68	69.8	55.22	14.25	74.2
50.49	18.04	64.3	-	-	-	59.53	18.40	69.1	59.53	15.93	73.2
55.22	20.16	63.5	-	-	-	63.71	20.29	68.1	63.71	17.73	72.2
-	-	-	-	-	-	-	-	-	67.60	19.48	71.2
-	-	-	-	-	-	-	-	-	71.36	21.23	70.2

So y Sp en mg L⁻¹.

Los resultados de retención de la tabla N° 3 se representan en la figura N° 10

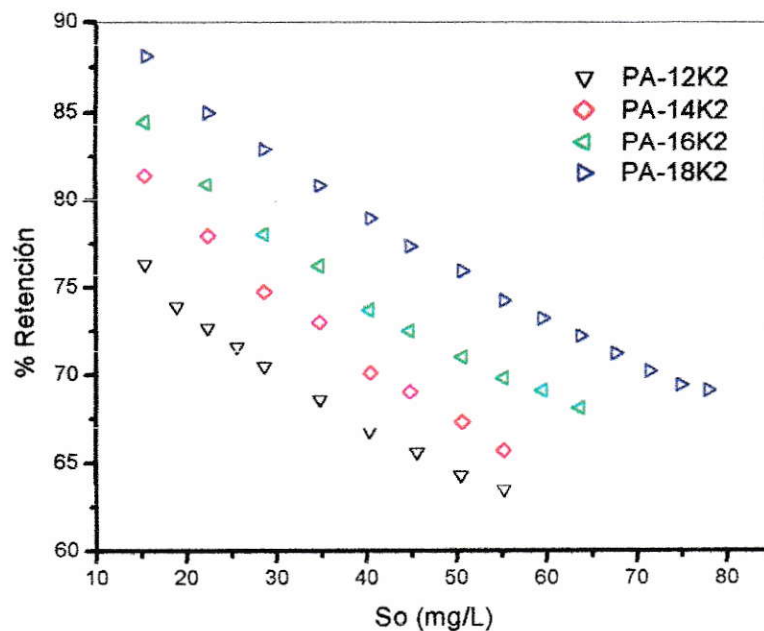


Figura N° 10: Porcentajes de retención de PNF en micelas PA-nK2 versus S_o , a pH 5,0.

En la figura N° 10 se observa que las respectivas curvas presentan perfiles típicos de retención, ya que en cada caso la concentración de PNF retenido por la membrana UF decrece con la concentración inicial de éste. También, se ve claramente que el polielectrólito PA-18K2 exhibe la mayor capacidad de retención, siendo mayor que la presentada por el polielectrólito que porta la cadena lateral mas corta. Esto es, el PA-12K2, quedando el PA-16K2 y el PA-14K2 en una situación intermedia. Los resultados obtenidos para la retención de PNF con los sistemas PA-nK2 a pH 7,0 se muestran en la tabla N° 4.

Tabla N° 4: Valores de retención soportada en los cuatro polielectrólitos PA-nK2,
a pH 7,0

PA-12K2			PA-14K2			PA-16K2			PA-18K2		
So	Sp	%R	So	Sp	%R	So	Sp	%R	So	Sp	%R
11.81	4.51	61.7	15.44	5.50	64.3	11.81	3.69	68.7	15.44	4.37	71.7
15.44	6.19	59.9	22.35	8.26	63.0	15.44	4.98	67.7	22.35	6.84	69.4
22.35	9.26	58.5	25.59	9.84	61.5	18.92	6.20	67.2	28.65	9.25	67.7
28.65	12.28	57.1	28.78	11.32	60.6	22.40	7.64	65.8	34.78	11.71	66.3
34.78	15.13	56.5	31.83	12.81	59.7	28.78	10.17	64.6	40.38	14.03	65.2
40.38	17.71	56.1	37.63	15.50	58.8	34.78	12.74	63.3	45.62	16.42	64.0
45.62	20.29	55.5	43.05	17.97	58.2	40.34	15.42	61.7	50.63	18.49	63.4
50.63	22.84	54.8	45.62	19.45	57.3	45.62	17.77	61.0	55.22	20.61	62.6
55.22	25.10	54.5	50.63	21.80	56.9	50.63	20.14	60.2	59.67	22.32	62.5
59.67	27.37	54.1	55.22	23.81	56.8	55.22	22.16	59.8	63.71	24.09	62.1
63.71	29.29	54.0	59.67	25.92	56.5	63.71	25.87	59.4	67.60	25.65	62.0

So y Sp en mg L⁻¹.

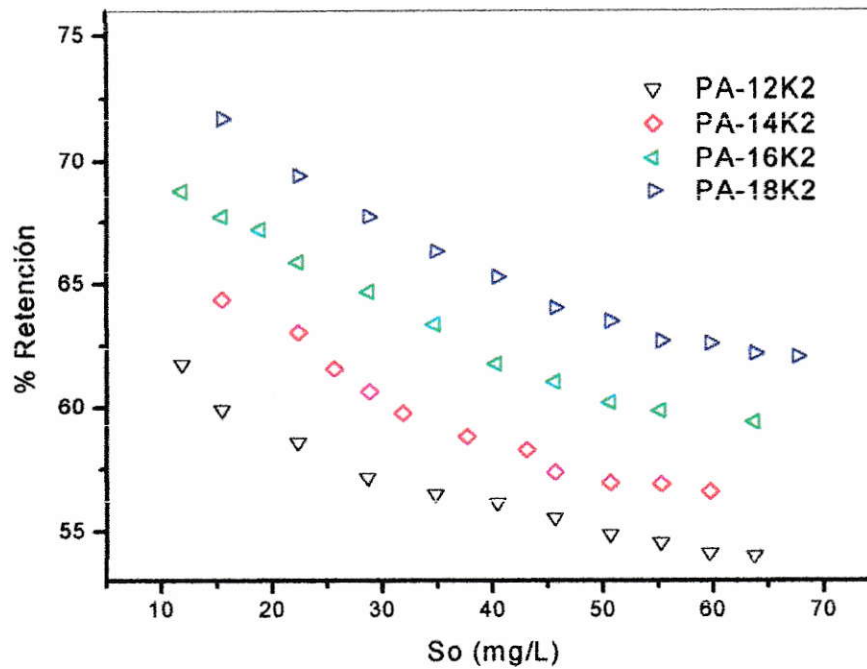


Figura N° 11: Porcentajes de retención de PNF en micelas PA-nK2, a pH 7,0.

La figura N° 11 muestra perfiles de retención muy similares a los observados a pH 5,0, que conservan el orden PA-18K2 > PA-16K2 > PA-14K2 > PA-12K2. Estos dan cuenta que a pH neutro los cuatro polielectrólitos disminuyen su capacidad para retener al substrato y que esta disminución en función de So es menos pronunciada, con respecto al caso anterior.

En la tabla N° 5, se dan los resultados obtenidos en los experimentos de ultrafiltración realizados a pH 9,0.

Tabla N° 5: Parámetro de retención soportada en los cuatro polielectrólitos PA-nK2, a pH 9,0.

PA-12K2			PA-14K2			PA-16K2			PA-18K2		
So	Sp	%R	So	Sp	%R	So	Sp	%R	So	Sp	%R
11.81	5.82	50.7	11.81	5.42	54.1	11.81	5.10	56.8	11.81	4.84	59.0
15.44	7.94	48.6	15.44	7.46	51.7	15.44	7.09	54.1	15.44	6.72	56.5
18.92	10.06	46.8	18.92	9.61	49.2	17.53	8.37	52.2	18.92	8.96	52.6
22.26	12.35	44.5	22.26	11.58	48.0	20.87	10.32	50.5	22.26	10.93	50.9
25.59	14.68	42.7	29.31	16.38	44.1	24.34	12.55	48.5	25.59	13.05	49.0
28.79	16.85	41.5	31.71	18.04	43.1	27.54	14.44	47.6	28.79	14.81	48.6
31.71	19.00	40.1	34.78	19.84	43.0	30.60	16.29	46.8	31.71	16.82	47.0
34.78	21.01	39.6	37.56	21.63	42.4	33.38	18.12	45.7	34.78	18.61	46.5
37.56	22.80	39.3	40.34	23.53	41.7	36.44	19.94	45.3	37.56	20.38	45.7
-	-	-	42.98	25.44	40.8	39.23	21.70	44.7	39.23	21.19	46.0
-	-	-	45.62	27.11	40.6	44.51	24.35	45.3	-	-	-

So y Sp en mg L⁻¹.

Los resultados de retención anteriores se muestran en la figura N° 12

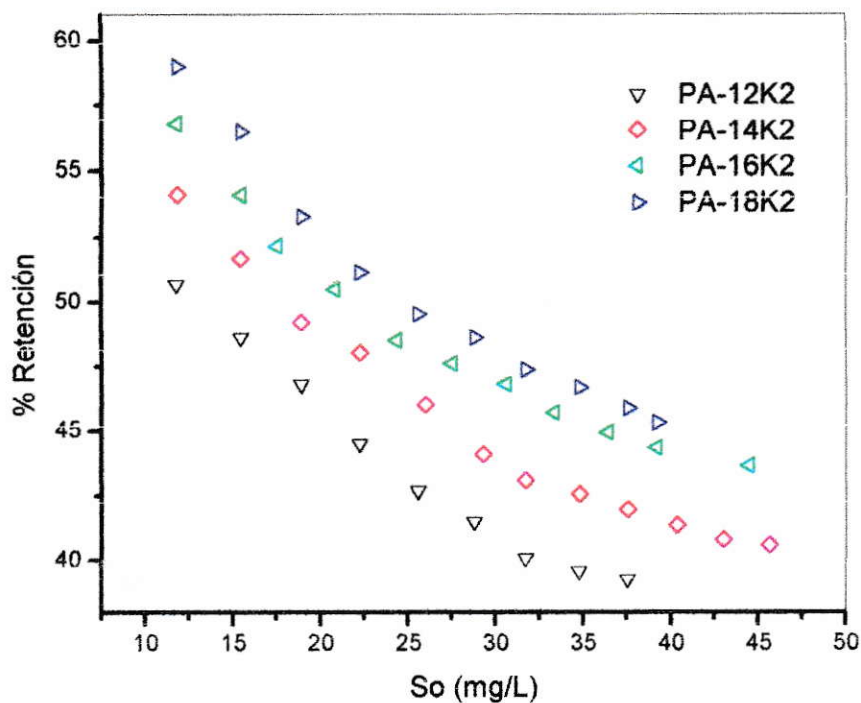


Figura N° 12: Porcentajes de retención de PNF en micelas PA-nK2 versus So, a pH 9,0.

A pH básico se observa que las respectivas curvas de retención evidencian una disminución más rápida del porcentaje de retención con So, comparada con la encontrada a pH 5,0 y pH neutro. Aunque, se mantiene el orden PA-18K2 > PA-16K2 > PA-14K2 > PA-12K2.

Los resultados mostrados anteriormente, muestran que el PA-18K2 es el polielectrolito que presenta mayor capacidad para retener PNF. Siendo ésta a pH 5,0 y 7,0 alrededor de 10 unidades mayor que la que presenta el polielectrolito PA-12K2. Sin embargo, esta diferencia se hace más significativa a pH 9,0.

El orden PA-18K2 > PA-16K2 > PA-14K2 > PA-12K2 del parámetro de retención en función de la concentración inicial de PNF a los tres valores de pH utilizados, se explica en términos que a mayor longitud de la cadena alifática lateral los polielectrólitos PA-nK2 forman micelas intramoleculares más grandes y, por consiguiente de mayor hidrofobicidad. A modo de comparación en la figura N° 13 se muestra los perfiles de retención del polielectrólito más eficiente a los tres valores de pH.

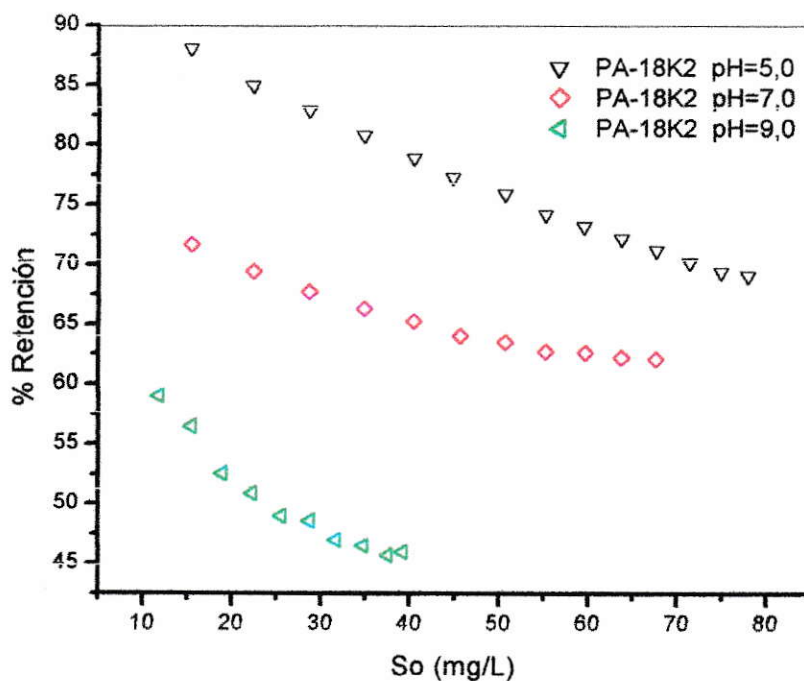


Figura N° 13: Porcentajes de retención de PNF en micelas PA-18K2 versus S_o , a los tres valores de pH.

La figura N° 13 evidencia claramente que la capacidad de retención del polielectrólito PA-18K2 es mayor a pH ácido que a pH neutro y básico. Esto se explica

porque en las micelas intramoleculares se solubilizan sustratos apolares y a pH 5,0 predomina la forma neutra del p-nitrofenol, en el equilibrio ácido-base que exhibe este sustrato modelo en la fase acuosa. En efecto, de acuerdo al valor del pKa 7,1 a pH 5,0 la concentración de PNF en forma neutra es 100 veces mayor que la de la forma ionizada. A pH neutro la concentración de ambas especies es comparable. Sin embargo, la respectiva curva obtenida a pH 7,0 muestra que la capacidad del polielectrolito PA-18K2 para solubilizar PNF sigue siendo aún significativa. Esto se puede explicar en términos del principio de Le Chatelier, considerando a las micelas intramoleculares como factor perturbador del equilibrio ácido-base del PNF en la fase acuosa. Estas al actuar como tal, desplazan el equilibrio ácido-base del PNF hacia la forma neutra, que es la que se incorpora en las micelas intramoleculares. Es decir, éstas actúan como un verdadero resumidero para la incorporación del PNF. Este efecto persistiría hasta solubilizar la máxima cantidad de sustrato. Además, la regulación del pH al valor 7,0 provoca el proceso de formación de grupos neutros en la superficie cargada de las micelas intramoleculares y, tal como se estableció, éste facilita la incorporación del PNF a las micelas PA-nK2. Un efecto similar para la incorporación de mono y diclorofenol a micelas de cloruro de cetilpiridinio, se ha obtenido eliminando cargas positivas de su superficie, mediante la asociación electroestática del polielectrolito poli(etilensulfonato) de sodio (Lee y col, 1991).

A pH 9,0 la concentración de la forma ionizada del PNF es 100 veces mayor que la forma neutra. Además, a este valor de pH, alrededor de los micro entorno hidrofóbico habría mayor número de grupos cargados negativamente, que son los que dificultan la incorporación de la forma neutra del sustrato. Entonces, estas dos

razones explicarían la drástica disminución que experimenta el polielectrólito PA-18K2 para soportar la ultrafiltración del PNF desde las disoluciones acuosas básicas.

4.2 Comparación con sistema formado por detergente dodecilsulfato de sodio (SDS)

Este detergente forma micelas con una superficie que presenta grupos cargados negativamente, del mismo modo que lo hacen los microentornos PA-nK2. En la tabla N° 6 se resumen los parámetros de retención obtenidos con este detergente a pH ácido, junto con lo determinados al usar el PME al mismo valor de pH.

Tabla N° 6: Parámetro de retención en micelas de SDS y micelas intramoleculares PA-18K2 a pH 5,0

SDS			PA-18K2		
So	Sp	%R	So	Sp	%R
15,3	10,0	34,4	22.35	3.34	85.0
37,3	24,6	34,1	28.65	4.89	82.9
54,7	36,2	33,9	34.78	6.67	80.8
68,7	45,6	33,6	40.38	8.54	78.9
24,7	16,2	34,4	44.80	10.16	77.3
45,5	30,0	34,1	50.63	12.22	75.9
61,0	40,3	33,9	55.22	14.25	74.2
-	-	-	59.53	15.93	73.2
-	-	-	63.71	17.73	72.2
-	-	-	67.60	19.48	71.2
-	-	-	71.36	21.23	70.2

So y Sp en mg L⁻¹.

Para una mejor comparación de los valores de la tabla N° 6, esto se representa en la figura N° 14.

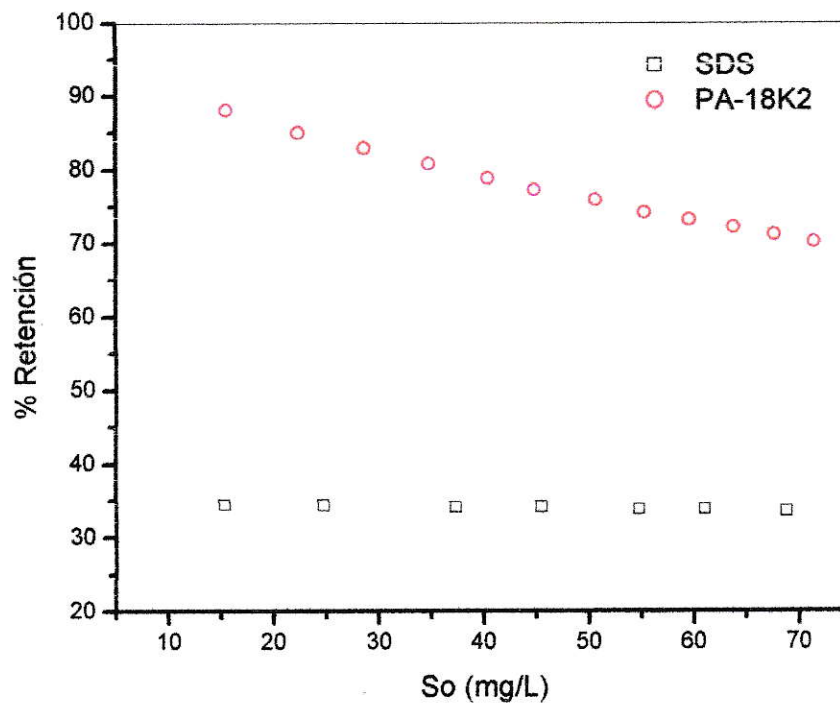


Figura N° 14: Porcentajes de retención de PNF en micelas PA-18K2 y micelas de SDS versus S_o , a pH 5,0.

En la figura N° 14 se ve claramente que, la capacidad de retención de este detergente es considerablemente menor a la presentada por el sistema PA-18K2. La razón de esto, puede deberse a la superficie cargada negativamente de las micelas de SDS, que poseen forma esferoide, lo que dificulta el paso de la especie que se solubiliza. Esto es, el PNF en forma neutra.

4.3 Reutilización de los polielectrólitos

En la tabla N° 7 se dan los valores de los parámetro de retención, del PME al ser reciclado para los experimentos de UF, de acuerdo a como fue descrito.

Tabla N° 7: Parámetro de retención de PNF por el polielectrólito

PA-18K2 reutilizado

PA-18K2			PA-18K2 Reutilizado I			PA-18K2 Reutilizado II		
So	Sp	%R	So	Sp	%R	So	Sp	%R
15.44	4.37	71.70	15.44	4.52	70.7	15.44	4.46	71.1
22.35	6.84	69.40	22.35	7.00	68.7	22.35	6.93	69.0
28.65	9.25	67.72	28.65	9.48	66.9	28.65	9.37	67.3
34.78	11.71	66.32	34.78	11.96	65.6	34.78	11.86	65.9
40.38	14.03	65.27	40.38	14.29	64.6	40.38	14.17	64.9
45.62	16.42	64.02	45.62	16.65	63.5	45.62	16.70	63.4
50.63	18.49	63.48	50.63	18.94	62.6	50.63	19.04	62.4
55.22	20.61	62.68	55.22	21.04	61.9	55.22	20.82	62.3
59.67	22.32	62.59	59.67	22.79	61.8	59.67	22.56	62.2
63.71	24.09	62.19	63.71	24.40	61.7	63.71	24.15	62.1
67.60	19.60	70.9	67.60	19.81	70.7	67.60	19.54	71.1

So y Sp en mg L⁻¹.

En la figura N° 15 se muestran los porcentajes de retención del polielectrólito más eficiente al ser utilizado tres veces.

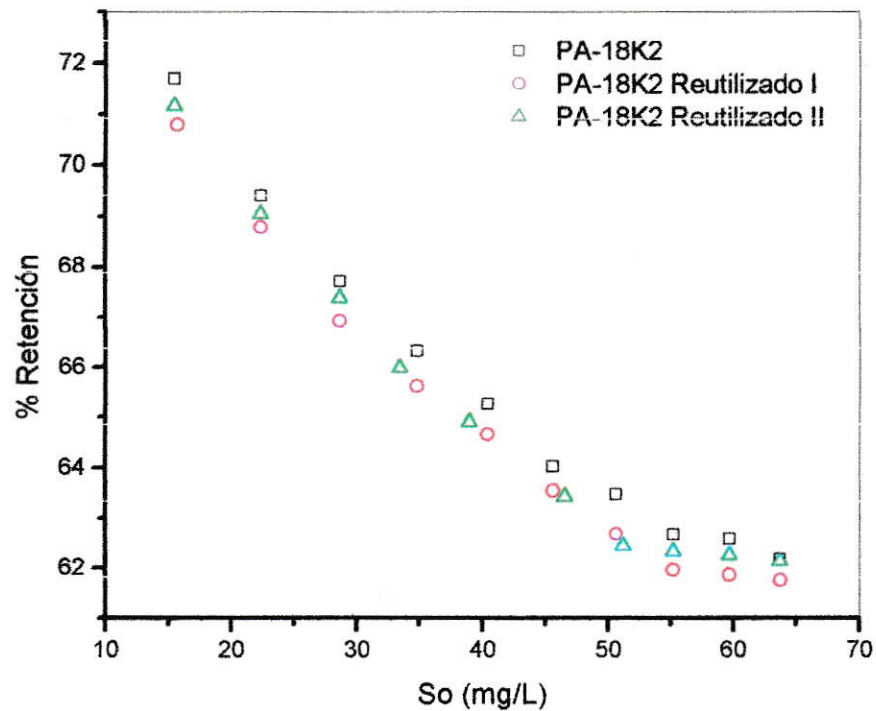


Figura N° 15: Porcentajes de retención para sistema PA-18K2 Reutilizado a pH 7,0

El polielectrólito PA-18K2 experimenta sólo una ligera disminución en su capacidad para retener PNF cuando ha sido reciclado. En efecto, las respectivas curvas representadas en la figura N° 15 muestran una diferencia menor a 0,2 en el porcentaje de retención, cuando el polielectrólito ha sido utilizado tres veces en los experimentos de ultrafiltración. Con esto se satisface una de las condiciones deseables para todos los materiales utilizados en técnicas de abatimiento. Esto es, que presentan la capacidad de reutilización para los mismos propósitos.

4.4 Retención de PNF desde matrices de aguas reales

Para determinar la capacidad del PA-18K2 de retener PNF desde una matriz compleja, se utilizaron dos muestras de aguas recolectadas en canales rurales aledaños a plantas de impregnación de maderas de la VII región. Una vez que éstas se microfiltraron para eliminar los sólidos totales suspendidos, se les determinó los parámetros fisicoquímicos que se resumen en la tabla N° 8.

Muestra	pH natural	pH con PA-18K2	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Absorbancia (200nm-800nm)
I	6,75	8,72	130,0	0
II	6,82	8,69	145,0	0

Tabla N° 8: Resumen de pH, conductividad y absorbancia para muestras reales

Los valores de absorbancia cero que se representan en la tabla, señalan que las muestras recolectadas no presentaron absorción en el rango de 200nm a 800nm, que incluye al intervalo en que absorben los compuestos fenólicos. Por esta razón, se procedió a agregar cantidades conocidas de PNF para realizar los experimentos de ultrafiltración correspondientes. Para el efecto, se prepararon soluciones de trabajo de acuerdo a la metodología ya descrita en el punto 3.3 y 3.4. A pesar que los experimentos anteriores muestran que la mayor eficiencia del polielectrolito PA-18K2 es en condiciones ácidas, el pH de estas disoluciones se ajustó al valor neutro, que está más cercano al exhibido por las muestras de agua real.

Las correspondientes concentraciones de los ultrafiltrados, se determinaron a partir de las respectivas curvas de calibración, construidas con las mismas matrices de

aguas como disolventes. Los valores de los parámetros de retención obtenidos se muestran en la tabla N° 9.

Tabla N° 9: Valores del parámetro de retención desde las matrices de aguas reales con micelas de PA-18K2

PA-18K2 Muestra I			PA-18K2 Muestra II			PA-18K2 Control		
So	Sp	%R	So	Sp	%R	So	Sp	%R
11.82	4.90	58.6	11.82	4.10	65.3	15.44	4.37	71.7
15.43	6.57	57.4	15.43	5.57	63.9	22.35	6.84	69.40
18.93	8.26	56.4	18.93	7.00	63.0	28.65	9.25	67.7
22.26	9.83	55.8	22.26	8.32	62.6	34.78	11.71	66.3
25.58	11.57	54.8	25.58	9.73	62.0	40.38	14.03	65.3
28.80	13.09	54.6	11.82	4.10	65.3	45.62	16.42	64.0
31.72	14.59	54.0	-	-	-	50.63	18.49	63.5
-	-	-	-	-	-	55.22	20.61	62.7
-	-	-	-	-	-	59.67	22.32	62.6
-	-	-	-	-	-	63.71	24.09	62.2
-	-	-	-	-	-	67.60	25.65	62.1

So y Sp en mg L⁻¹.

De los valores tabulados en la tabla N° 9 se desprende que en ambas muestras la capacidad que exhibe el PME para retener PNF disminuye con respecto a la determinada en el agua de control. Este efecto se evidencia más claramente en la figura N° 16.

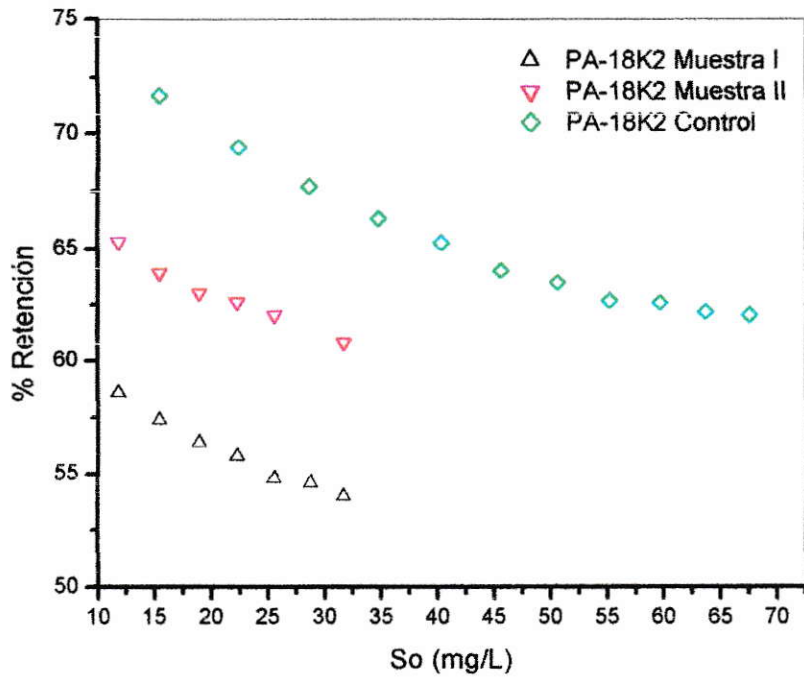


Figura N° 16: Porcentajes de retención en matrices de aguas reales utilizando PA-18K2 a pH neutro.

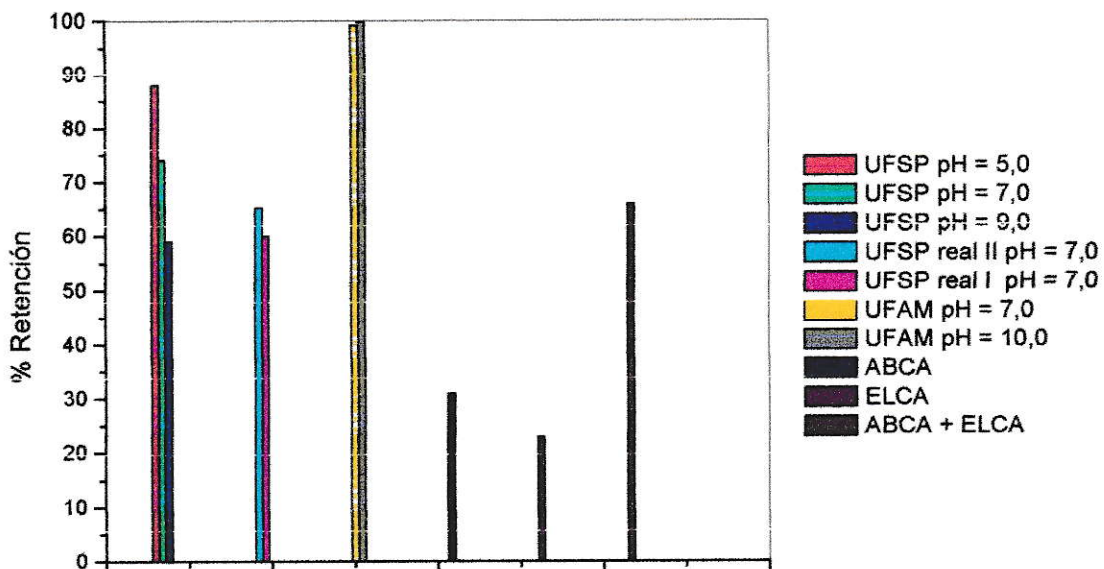
La figura N° 16 muestra que la capacidad del PA-18K2 para retener PNF en estas condiciones es significativamente menor en la muestra I que en la muestra II, ambas comparadas con la obtenida en el control. Este efecto no puede ser debido a la presencia de iones en el sistema, ya que ambas muestras mostraron conductividades eléctricas muy semejantes. Además, el incremento de la fuerza iónica proporcionada por estos iones provocará la asociación de los propios contraiones K^+ sobre la superficie de las MI, facilitando con esto la incorporación del substrato neutro a éstas. Es decir, debería producir el efecto contrario.

Una explicación plausible para la disminución de los valores de %R observados en las muestras de aguas reales, es que éstas contenían compuestos orgánicos que no fueron detectados mediante UV-VIS (200nm- 800nm) y que se solubilizan en las micelas intramoleculares. La probabilidad de que esto fuese así es prácticamente de un 100%, ya que los cauces de dónde fueron extraídas las muestras son fundamentalmente canales de regadío. Por lo general, las aguas de éstos suelen contener una gran variedad de compuestos orgánicos de baja polaridad disueltos, de origen natural o artificial, en pequeñas concentraciones. Las que no pueden ser detectadas por medio de la técnica de análisis utilizada en este trabajo. Entonces, la distribución de todos estos compuestos orgánicos entre la fase acuosa y la micromicelar, necesariamente debió competir con el reparto del PNF entre ambas fases, disminuyendo así la cantidad de PNF solubilizado en las micelas y, consecuentemente la concentración de este retenido mediante UFSP. De acuerdo a esta interpretación, la muestra I debió contener mayor cantidad de los compuestos orgánicos de baja polaridad, ya que el polielectrolito PA-18K2 presenta una mayor disminución en su capacidad de retener PNF, comparada con la determinada en agua pura.

4.5 Comparación de resultados obtenidos con otras técnicas de remoción.

En la figura N° 17 se resumen los porcentajes máximos de abatimiento de PNF obtenidos en este trabajo, junto a los alcanzados mediante otras técnicas. Estas son: ultrafiltración asistida por micelas de CTAB a pH 7,0 y 10,0 (UFAM) (Materna y col, 2004), electrocatálisis (ELCA), adsorción sobre carbón activado (ABCA) y la combinación de éstas dos últimas (Wu y col, 2005).

Figura N° 17: Porcentajes máximos de abatimiento de PNF, con diferentes técnicas.



De la figura N° 17 se desprende que utilizando PME a pH 7,0 la remoción de PNF desde el control es menor a la conseguida mediante UFAM en micelas de CTAB, al mismo pH. No obstante, al utilizar matrices de aguas reales se observa que la capacidad del PME se reduce en un 6 % y un 16%, para la muestra I y II respectivamente. Esta disminución es atribuible a la solubilización de otros compuestos orgánicos en los microagregados PA-18K2. A pH básico se observa que el porcentaje de retención es un 40% menor que por medio de UFAM en micelas de CTAB a pH 10. En ambiente básico, el PNF se encuentra mayoritariamente en forma ionizada en la cofase acuosa. Por consiguiente, la asociación electrostática de esta especie a la superficie micelar de cargada positiva, es el proceso preponderante de retención del

PNF mediante UFAM y el de solubilización sólo coopera. Sin embargo, cuando este proceso predomina en la incorporación del substrato a las micelas intramoleculares, formadas a pH 5,0 por el PME en el control, los porcentajes de abatimiento obtenidos mediante ambas técnicas son absolutamente comparables.

Comparando los resultados de este trabajo con la remoción obtenida por medio ELCA y ABCA se observa en todos los casos que el método UFSP es significativamente más eficiente. Solo es comparable con la eficiencia de un 66%, alcanzada al combinar las técnicas ELCA y ABCA para la remoción del PNF. Hay que hacer notar que los porcentajes máximos de retención obtenidos en este trabajo, son los determinados a las concentraciones mas bajas que la técnica analítica utilizada permitió detectar. Sin embargo, cada una de las curvas de retención muestra que el porcentaje de retención aumenta con la disminución de la concentración del substrato modelo. De esto es posible inferir que la remoción de PNF soportadas en micelas intramoleculares PA-nK2 pudiese ser aún mayor.

Los antecedentes aportados por este trabajo son de fundamental importancia para llevar estos sistemas a su aplicación a escala industrial, aunque esto constituye un problema complejo de resolver en forma inmediata. No obstante, es posible analizar aspectos generales, que necesariamente deben incidir en los de carácter ingenieril y en los económicos.

5. APORTE DEL TRABAJO A UNA PROPUESTA DE APLICACION

Este trabajo demuestra que los polielectrólitos PA-nK2 tienen la capacidad para solubilizar al p-nitrofenol, aportando resultados numéricos para la retención de este sustrato tipo electrólito débil. Estos resultados fueron determinados con experimentos de laboratorio y permiten inferir que los polielectrólitos PA-nK2 podrían servir para remover otros contaminantes genéricos desde aguas contaminadas. No es necesario que éstos sean exclusivamente compuestos fenólicos, pudiendo pertenecer a otras familias de compuestos orgánicos, a condición de que posean el carácter de electrólito débil o de no electrolito. Este es un antecedente importante con el cual el trabajo contribuye al campo de las técnicas de remoción de contaminantes orgánicos. Es decir, poniendo en evidencia que hay nuevos materiales disponibles capaces de soportar eficazmente la ultrafiltración de dichos contaminantes. No obstante, para lograr la aplicación industrial de los polielectrolitos PA-nK2 se requiere de una investigación posterior. En esta se debe considerar el tipo de contaminante que se desea abatir, cuales son sus vías de dispersión y el modo de operar con de la técnica de ultrafiltración en terreno.

5.1. Determinación del tipo de contaminante.

Desde un punto de vista físico-químico ésta es una tarea fácil, ya que con experimentos sencillos de conductividad eléctrica se puede determinar si el contaminante es un electrólito débil o un no electrólito.

5.2. Vías de dispersión

Una vez que se ha determinado el tipo de contaminante, se debe establecer cual es su principal vía de dispersión. Por ejemplo, se sabe que en Chile la contaminación con compuestos fenólicos halogenados es provocada fundamentalmente por la industria maderera. Esta los utiliza como fungicidas, siendo las vías habituales de dispersión: los lodos provenientes de baños antimancha, los derrames en las piscinas de impregnación, las aguas de lavado de envases, los polvos que emanan de los procesos de corte, cepillado y lijado de la madera. Dado que la mayoría de los aserraderos existentes en nuestro país se ubican en la provincia del Bio-Bío, una zona de alta precipitación pluvial, tales compuestos fenólicos halogenados llegan rápidamente a cuerpos de aguas aledaños a los aserraderos.

Una vez conocidas las vías principales de dispersión del contaminante, es necesario cuantificar los niveles de concentración en que están presente en las aguas a tratar y los volúmenes de éstas. La magnitud de estos volúmenes condicionará el modo de operación del proceso de ultrafiltración en terreno, que llevará a la elección de la unidad UF más adecuada. Para el efecto, hay que considerar también los fundamentos en que se basa la técnica de ultrafiltración.

5.3. Fundamentos de la ultrafiltración.

Como se ha establecido, la separación por membranas UF consiste en el paso de una disolución de alimentación contaminada a través de una membrana: Esta retiene algunas de las especies disueltas y deja pasar libremente a otras, de acuerdo a su tamaño de poro. La disolución que alimenta la unidad UF es impulsada por una bomba, que genera la presión necesaria para que se produzca la separación en el modulo que contiene a la membrana UF. Desde éste salen dos corrientes; a fracción ultrafiltrada y la retenida, respectivamente. La primera disolución contiene a todas las moléculas que logran traspasar la membrana, mientras que la segunda mantiene a las moléculas de la totalidad de especies, cuyo peso molecular promedio sea superior al de corte de la membrana.

En términos generales hay varios modos de operación, a través de los cuales el proceso de UF puede ser llevado a terreno. En cada uno de éstos los parámetros esenciales que requiere el diseño de operación son: los flujos de los líquidos a manejar y el área de la membrana a utilizar. Ambos parámetros dependen de los volúmenes de aguas contaminadas que hay que tratar. Si estos no son grandes, como por ejemplo en el caso de un aserradero o de una industria pequeña, el método más adecuado de operación es el de llenado y expulsado (Cheryam, 1986)

5.4. Método llenado y expulsado (Feed-and-Bleed)

Para operar de acuerdo a éste método se requiere de dos bombas, tal como se esquematiza en la figura N° 18.

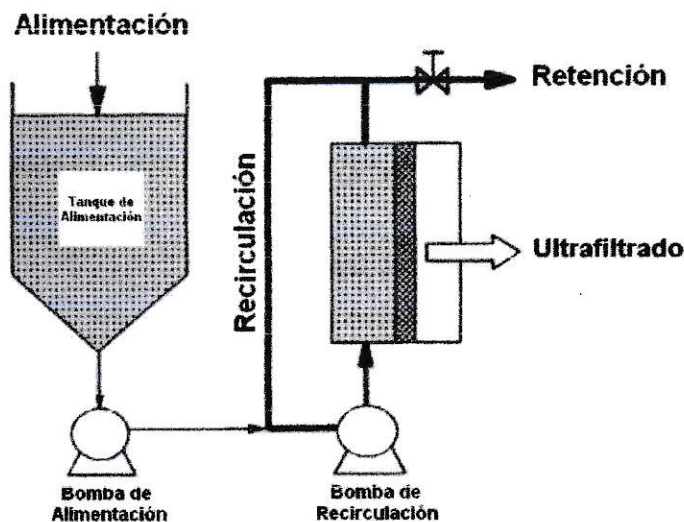


Figura N° 18: Sistema de ultrafiltración Feed-and Bleed.

Con el funcionamiento la primera bomba se consigue el llenado del modulo de recirculación, a la vez que la presión de trabajo. Una vez logrado esto, la acción de la segunda bomba proporciona el flujo tangencial de recirculación, que permite la salida de una fracción ultrafiltrada con una concentración menor del sustrato contaminante. El flujo tangencial es necesario para evitar la polarización de la membrana. Es decir, impide que el sustrato disuelto se concentre en la región próxima de la membrana. Lo que ocasionaría que ésta ofrezca una mayor resistencia al paso de la fracción ultrafiltrada.

Con el sistema en régimen de acuerdo al procedimiento anterior, la evacuación de la fracción retenida tiene que ser a una velocidad de flujo tal, que se cumpla que la suma de las velocidades del retenido (F_R) y del ultrafiltrado (F_U) sea igual a la velocidad de alimentación (F_A). Esta condición es impuesta por la ecuación fundamental de diseño:

$$F_A = F_R + F_U \quad (1)$$

La velocidad de flujo del ultra filtrado viene dada por la relación:

$$F_U (L/h) = J (L/m^2 \cdot h) \cdot A (m^2) \quad (2)$$

donde J representa el flujo con respecto al tiempo y A al área de la membrana. De esta ecuación se desprende claramente que este último parámetro tiene una incidencia directa en valores de F_U que se deseen obtener.

Por otra parte, a partir de la ecuación fundamental de diseño y de los respectivos balances de masas en los flujos, se llega la condición general:

$$F_A C_A = F_R C_R + F_U C_U \quad (3)$$

donde C_A , C_R y C_U representan a la concentración del substrato en cada uno de los fluido que intervienen en el proceso de ultrafiltración. Esta condición se tiene que cumplir siempre para que la ultrafiltración opere eficazmente.

En el caso de que el contaminante genérico a remover sea el p-nitrofenol, los resultados obtenidos en este trabajo aportan antecedentes importantes, aunque no

directos, para dar cumplimiento a la condición de eficacia que establece la relación 3.

En efecto, al particularizar esta relación, los parámetros C_A , C_U y C_R deberían corresponder a las concentraciones del p-nitrofenol en el agua contaminada, en el ultrafiltrado y en la fracción retenida, respectivamente. Atendiendo al hecho, de que en esta última el contaminante se encontrará parcialmente solubilizado en las micelas intramoleculares de los polielectrólitos PA-nK2. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los datos cuantitativos de retención, obtenidos en función de la concentración inicial del p-nitrofenol, no fueron determinados en condiciones de flujo continuo ni variando el área de la membrana. En consecuencia, no pueden ser utilizados directamente en la ecuación 3. Por consiguiente, para contar con datos de retención más cercanos a los requeridos para la remoción eficaz del contaminante en terreno, mediante la aplicación del método de flujo continuo propuesto, habría que realizar experimentos de banco en los que se varíen estos dos últimos parámetros. La realización de este tipo de experimentos es necesaria para seguir los pasos secuenciales, mediante los cuales los resultados de una investigación de laboratorio son usualmente transferidos al campo de la aplicación industrial.

Para el caso concreto de que el contaminante a abatir sea el p-nitrofenol, los resultados del trabajo indican que se debería usar el polielectrólito PA-18K2 a pH ácido en las pruebas de banco, ya que fue el que mostró los mayores porcentajes de retención. Si el contaminante que se desea abatir es un compuesto distinto al p-nitrofenol, pero que conserve el carácter de electrólito débil (por ejemplo tribromofenol o triclorofenol), los experimentos deberían realizarse a un pH tal, que asegure la predominancia de su forma neutra en el sistema. Este valor de pH estará condicionado, por el respectivo pKa del sustrato. En el caso de tratarse de un sustrato del tipo no

electrolito (por ejemplo p-cresol), el valor del pH a utilizar no debería jugar ningún rol importante. En cuanto a las membranas a utilizar en estos experimentos, de acuerdo a lo que predice la ecuación 2 para obtener altos flujos del ultrafiltrado, éstas deberían presentar un área superficial grande. Esta característica la tienen las membranas del tipo tubular, que se encuentran disponibles comercialmente.

Las recomendaciones dadas son necesarias para llegar a aplicar los polielectrólitos PA-nK2 a pequeña escala industrial. Siendo, de validez no solo para remover compuestos fenólicos, sino que también para otros contaminantes orgánicos. Estos deberán presentar el carácter de no electrólito o electrólito débil.

6. CONCLUSIONES

- La capacidad de las micelas intramoleculares PA-nK2, para solubilizar PNF, depende de la longitud de la cadena lateral alifática que porta el polielectrólito y del pH del sistema. La longitud de la cadena alifática afecta la hidrofobicidad de los microentornos hidrofóbicos, mientras que el pH tiene un efecto sobre el equilibrio ácido-base que presenta en PNF en la cofase acuosa.
- A los tres valores de pH empleados la retención de PNF sigue el orden PA-18K2 > PA-16K2 > PA-14K2 > PA-12K2 en todo el rango de concentración inicial de sustrato utilizado. Además, la capacidad que presentan los cuatro polielectrólitos para retener el sustrato es significativamente mayor a pH 5,0 que a pH 9,0; quedando en una situación intermedia a pH neutro, alcanzándose porcentajes máximos de retención de 88,1%, 71,7% y 59,0% a cada uno de estos valores de pH respectivamente. Sin embargo, la diferencia de retención observada entre pH ácido y pH neutro es significativamente menor que la observada entre pH neutro y pH básico.
- La capacidad de retención de PNF que exhiben de las micelas intramoleculares PA-18K2, las más eficientes a los tres valores de pH, es mucho mayor que la que tiene las micelas de SDS.

- La capacidad del polielectrólito más eficiente para la retención del PNF apenas es afectada, al utilizarlo tres veces para el abatimiento del sustrato.
- La retención de PNF, desde matrices de aguas reales, mediante UFSP soportada en el polielectrólito más eficiente, disminuye con respecto a la determinada en el agua control.

7. BIBLIOGRAFÍA

REFERENCIAS

- Acevedo B. 2002. *Tesis de Magister. Universidad de Chile. Estudio Fotofísico de las Transformaciones Conformacionales en Polielectrolitos aniónicos.*
- Adamczak, H.; Materna, K.; Urbanski, R.; Szymanowski, J. 1999. *Journal of Colloid and Interface Science* 218, 359-368
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry U.S. Public Health Service EPA. 1992
- Aoudia, M.; Allal, N.; Djennet, A.; Toumi, L. 2003. *Journal of Membrane Science*, 217, 181-192
- Baek, K.; Kim, B. K.; Yang, J. W. 2003. *Desalination* 156, 137-144
- Baek, K.; Kim, B. K.; Yang, J. W. 2004. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13, 105-111
- Baek, K.; Lee, H. H.; Yang, J. W. 2003. *Desalination*, 158, 157-166
- Barraza, R. G.; Olea, A. F.; Valdebenito, C. E.; Dougnac, V.; Fuentes, I. 2004 *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 434-438
- Barraza, R. G.; Olea, F. A.; Fuentes, I.; Martínez, F. *J.Chil.Chem.Soc* 2003, 48, 67-71
- Bielska M; Materna K; Szymanowski 2003. *J Green Chem*, 5, 454
- Chai, G.; Chen, P. L.; Mi Y and Yue 1997. *J.Membr.Sci*, 123, 235-
- Cheryam, M. 1986. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, 1°; Technomic Publishing Company:
- Dunn, R. O.; Scamehorn, J. F.; Christian, S. D. 1989. *Colloids and Surfaces*, 35, 49.
- Dunn, R. O.; Scamehorn, J. F.; Christian, S. D. 1985. *Separation Science and Technology*, 20, 257
- Errampali, D.; Tresse, O.; Lee, H.; Trevors, J. T. 1999. *FEMS. Microbiol.Ecol*, 30, 229-236.
- Fillipi B.R; Scamehorn J.F; Christian S:D; Taylor R.W . 1998. *J.Membr.Sci*, 145, 27-44

27-44.

- Gallo, H. D.; Acosta, E. J.; Scamehorn, J. F.; Sabatini, D. A. 2003. *American Chemical Society*, 226, 589-597.
- Geckeler K.E. and Volchek K. 1996. *Environmental Sci. Technol.*, 30, 725-734.
- Gibbs L.L.; Scamehorn J.F.; Christian S.D. 1987. *J. Membr. Sci.*, 30, 67-74.
- Gzara, L.; Dhahbi, M. 2001. *Desalination*, 137, 241-250.
- Haydar, S.; Ferro-Garcia, M. A.; Rivera-Utrilla, J.; Joly, J. P. 2003. *Carbon*, 41, 387-395.
- Hell.F; Lahnstriner J; frischherz.H; Baumgartner G. 1998. *Desalinitation*, 117, 173.
- Hong, J. J.; Yang, S. M.; Lee, C. H.; Choi, Y. K.; Kajiuchi, T. 1998. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202, 63-73
- Ioffe, I. I.; Rubinskaya, E. V. 1997. *Ind.Eng.Chem.Res*, 30, 1293-1300.
- Juang, R. S.; Chiou, C. H. 2000. *Journal of Membrane Science*, 177, 207-214.
- Kim, J.; Kim, C.; Kim, D.; Kim, S.; Park, S.; Lee, M.; Lim, J. 2003. *Sep.Sci.Technol.*, 38, 1791-1811.
- Klepac, J.; Simmons, D. L.; Taylor, R. W.; Scamehorn, J. F.; Christian, S. D. 1991 *Separation Science and Technology*, 26, 165.
- Korzystka, B.; Adamczak, H.; Sobczynska, A.; Szymanowski, J. 2003. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 212, 175-183.
- Kotz, J.; Kosmella, S.; Beitz, T. 2001. *Prog.Polym.Sci.*, 26, 1199-1232.
- Lee B; Christian S.D; Tucker E; Scamehornt J.F. 1991. *Langmuir*, 7, 1332-1335.
- Levec, J. 1993. *European Patent Office*.
- Materna, K.; Goralska, E.; Sobczynska, A.; Szymanowski, J. 2004. *Green Chemistry* , 6, 176-182.
- Ministerio Secretaria General de la Presidencia de la Republica D.S.Nº 90 2000.
- Molinari, R.; Gallo, S.; Argurio, P. 2004. *Water Research*, 38, 593-600.
- Munnecke DM; Hsieh DPH. 1976. *Appl Environ microbial*, 31, 63-69.

- Nouri, S.; Haghseresht, F.; Lu, G. Q. M. 2002. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 8, 215-223.
- Olea, A. F.; Barraza, R. G.; Fuentes, I.; Acevedo, B.; Martínez, F. 2002. *Macromolecules*, 35, 1049.
- Scamehorn J.P; Harwell J.H 1989. *Surfactant Science Series*, 33.
- Scamehorn, J. F.; Pookrod, P.; Haller, K. J. 2003. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 226, U589-U589.
- Sombekke H.D.M; Voorhoeve D.K; Hiemstra.P. 1997. *Desalination*, 113, 293.
- Suthersan, S. S. 1999. *Remediation engineering Ed.Suthan S.Suthersan.Boca Raton*.
- Wu Z; Cong Y; Zhou M; Tan T. 2005. *Chemical Engineering Journal*, 106, 83-90.
- Zaidi, B. R.; Imam, S. H.; Gen, J. 1996. *Appl.Microbiol*, 42, 249.

SITIOS WEB

- Bravo JS; Giraldo S A; Centeno A; Páez E 2005. *Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación*. www.icp.csic.es.
- Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU , www.atsdr.cdc.gov/es/ 1995,
- <http://www.epa.gov> 2005
- Proyecto SAG 15-8-300 www.eula.cl/diptico.pdf 2001,

8. Anexos

Anexo 1

SANTIAGO,

DECRETO N° 90 / - 30 de Mayo 2000

PUBLICADO DIARIO OFICIAL: 7 Marzo 2001

VISTOS:

Lo establecido en la Constitución Política de la República en su artículo 19 N° 8 y 32 N° 8; lo dispuesto en el artículo 40 de la ley 19.300, sobre Bases Generales del Medio Ambiente; en la ley 3.133, sobre Neutralización de los Residuos Provenientes de Establecimientos Industriales; en el D.F.L. N° 725, de 1967, del Ministerio de Salud, Código Sanitario; en el decreto ley 2.222, Ley de Navegación; en la ley 18.902 que crea la Superintendencia de Servicios Sanitarios, en el decreto supremo N° 93 de 1995, del Ministerio Secretaría General de la Presidencia, Reglamento para la Dictación de Normas de Calidad Ambiental y de Emisión; el acuerdo del Consejo Directivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente de fecha 12 de abril de 1996, que aprobó el Primer Programa Priorizado de Normas, publicado en el Diario Oficial el día 1° de junio de 1996; la resolución exenta N° 2.084 de 9 de septiembre de 1996, del Director Ejecutivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente, publicada en el Diario Oficial de 23 de septiembre de 1996 y en el Diario La Tercera el día 25 de septiembre del mismo año, que dio inicio a la elaboración del anteproyecto de norma de emisión; la resolución exenta N° 19, de 10 de enero de 1997, del mismo Director Ejecutivo, que prorroga el plazo para acompañar los estudios científicos y antecedentes necesarios para la elaboración del anteproyecto; la resolución exenta N° 613, de 9 de septiembre de 1997, del mismo Director Ejecutivo, que aprobó el anteproyecto de norma de emisión, cuyo extracto se publicó en el Diario Oficial de 15 de septiembre de 1997 y en el Diario La Tercera el día 21 de septiembre del mismo año; el análisis general del impacto económico y social de la norma señalada, de fecha 30 de octubre de 1997; los estudios científicos; las observaciones formuladas en la etapa de consulta al anteproyecto de norma; el análisis de las observaciones señaladas; el acuerdo del Consejo Consultivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente de fechas 6 de enero de 1998; el acuerdo N° 88/98, de 06 de noviembre de 1998 del Consejo Directivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente, que aprobó el proyecto definitivo de la norma de emisión; los demás antecedentes que obran en el expediente público respectivo y lo dispuesto en la Resolución N° 520 de 1996, de la Contraloría General de la República que fija el texto refundido, coordinado y sistematizado de la Resolución N° 55 de 1992, de la Contraloría General de la República.

DECRETO

Artículo Primero: Establécese la norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales, cuyo texto es el siguiente:

1. OBJETIVO DE PROTECCION AMBIENTAL Y RESULTADOS ESPERADOS

La presente norma tiene como objetivo de protección ambiental prevenir la contaminación de las aguas marinas y continentales superficiales de la República, mediante el control de contaminantes asociados a los residuos líquidos que se descargan a estos cuerpos receptores. Con lo anterior, se logra mejorar sustancialmente la calidad ambiental de las aguas, de manera que éstas mantengan o alcancen la condición de ambientes libres de contaminación, de conformidad con la Constitución y las Leyes de la República.

2. DISPOSICIONES GENERALES

La presente norma de emisión establece la concentración máxima de contaminantes permitida para residuos líquidos descargados por las fuentes emisoras, a los cuerpos de agua marinos y continentales superficiales de la República de Chile.

La presente norma se aplicará en todo el territorio nacional.

3. DEFINICIONES

Establecimiento emisor

Contaminante	Valor Característico	Carga contaminante media diaria (equiv. 100 Hab/día) *
PH **		6 – 8
Temperatura **	20 ° C	
Sólidos Suspendidos Totales	220 mg/L	3520 g/d
Sólidos Sedimentables **	6 ml/L 1h	
Aceites y Grasas	60 mg/L	960 g/d
Hidrocarburos fijos	10 mg/L	160 g/d
Hidrocarburos totales	11 mg/L	176 g/d
Hidrocarburos volátiles	1 mg/l	16 g/d
DBO5	250 mg O2/L	4000 g/d
Aluminio	1 mg/L	16 g/d
Arsénico	0,05 mg/L	0,8 g/d
Boro	0,75 mg/L	12,8 g/d
Cadmio	0,01 mg/L	0,16 g/d
Cianuro	0,20 mg/L	3,2 g/d
Cloruros	400 mg/L	6400 g/d
Cobre	1 mg/L	16 g/d
Cromo Total	0,1 mg/L	1,6 g/d
Cromo Hexavalente	0,05 mg/L	0,8 g/d
Estaño	0,5 mg/L	8 g/d
Fluoruro	1,5 mg/L	24 g/d
Fósforo Total	10 mg/L	160 g/d
Hierro	1,0 mg/L	16 g/d

Manganeso	0,3 mg/L	4,8 g/d
Mercurio	0,001 mg/L	0,02 g/d
Molibdeno	0,07 mg/L	1,12 g/d
Níquel	0,1 mg/L	1,6 g/d
Nitrógeno total kjeldahl	50 mg/L	800 g/d
Nitrito más Nitrato (lagos)	15 mg/L	240 g/d
Pentaclorofenol	0,009 mg/L	0,144 g/d
Plomo	0,2 mg/L	3,2 g/d
Selenio	0,01 mg/L	0,16 g/d
Sulfato	300 mg/L	4800 g/d
Sulfuro	3 mg/L	48 g/d
Tetracloroetano	0,04 mg/L	0,64 g/d
Tolueno	0,7 mg/L	11,2 g/d
Triclorometano	0,2 mg/L	3,2 g/d
Xileno	0,5 mg/L	8 g/d
Zinc	1 mg/L	16 g/d
Indice de Fenol	0,05 mg/L	0,8 g/d
Poder espumógeno **	5 mm	5 mm
SAAM	10 mg/L	160 g/d
Coliformes Fecales o termotolerantes	10 ⁷ NMP/100 ml	1,6x10 ¹² coli/d

*) Se consideró una dotación de agua potable de 200 L/hab/día y un coeficiente de recuperación de 0,8.

**) Expresados en valor absoluto y no en términos de carga.

4. LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA DESCARGAS DE RESIDUOS LIQUIDOS A AGUAS CONTINENTALES SUPERFICIALES Y MARINAS

4.1 Consideraciones generales.

4.2 Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de aguas fluviales.

TABLA N° 1

LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA FLUVIALES

CONTAMINANTES	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MÁXIMO PERMITIDO
Aceites y Grasas	Mg/L	A y G	20
Aluminio	Mg/L	Al	5

Arsénico	Mg/L	As	0,5
Boro	Mg/L	B	0,75
Cadmio	Mg/L	Cd	0,01
Cianuro	Mg/L	CN ⁻	0,20
Cloruros	Mg/L	Cl ⁻	400
Cobre Total	mg/L	Cu	1
Coliformes Fecales o Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	0,5
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,05
DBO ₅	mg O ₂ /L	DBO ₅	35 *
Fósforo	mg/L	P	10
Fluoruro	mg/L	F ⁻	1,5
Hidrocarburos Fijos	mg/L	HF	10
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	5
Manganeso	mg/L	Mn	0,3
Mercurio	mg/L	Hg	0,001
Molibdeno	mg/L	Mo	1
Níquel	mg/L	Ni	0,2
Nitrógeno Total Kjeldahl	mg/L	NKT	50
Pentaclorofenol	mg/L	C ₆ OHC ₅	0,009
PH	Unidad	pH	6,0 -8,5
Plomo	mg/L	Pb	0,05
Poder Espumógeno	mm	PE	7
Selenio	mg/L	Se	0,01
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	80 *
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ²⁻	1000
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	1
Temperatura	C°	T°	35
Tetracloroetano	mg/L	C ₂ Cl ₄	0,04
Tolueno	mg/L	C ₆ H ₅ CH ₃	0,7
Triclorometano	mg/L	CHCl ₃	0,2
Xileno	mg/L	C ₆ H ₄ C ₂ H ₆	0,5
Zinc	mg/L	Zn	3

* = Para los residuos líquidos provenientes de plantas de tratamientos de aguas servidas domésticas, no se considerará el contenido de algas, conforme a la metodología descrita en el punto 6.6.

TABLA N° 2

LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA FLUVIALES CONSIDERANDO LA CAPACIDAD DE DILUCION DEL RECEPTOR

CONTAMINANTES	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MÁXIMO PERMITIDO
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	50
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	1
Boro	mg/L	B	3
Cadmio	mg/L	Cd	0,3
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1
Cloruros	mg/L	Cl ⁻	2000
Cobre Total	mg/L	Cu	3
Coliformes Fecales o Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	1
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,2
DBO5	mgO 2/L	DBO ₅	300
Fluoruro	mg/L	F ⁻	5
Fósforo	mg/L	P	15
Hidrocarburos Fijos	mg/L	HF	50
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	10
Manganeso	mg/L	Mn	3
Mercurio	mg/L	Hg	0,01
Molibdeno	mg/L	Mo	2,5
Níquel	mg/L	Ni	3
Nitrógeno Total Kjeldahl	mg/L	NKT	75
Pentaclorofenol	mg/L	C ₆ OHCl ₅	0,01
PH	Unidad	pH	6,0 – 8,5
Plomo	mg/L	Pb	0,5
Poder Espumógeno	mm.	PE	7
Selenio	mg/L	Se	0,1
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	300
Sulfatos	mg/L	2 ⁻ SO ₄	2000
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	10
Temperatura	°C	T°	40
Tetracloroetano	mg/L	C ₂ Cl ₄	0,4
Tolueno	mg/L	C ₆ H ₅ CH ₃	7
Triclorometano	mg/L	CHCl ₃	0,5
Xileno	mg/L	C ₆ H ₄ C ₂ H ₆	5
Zinc	mg/L	Zn	20

TABLA 3

LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA LACUSTRES

CONTAMINANTES	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MÁXIMO PERMITIDO
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	20
Aluminio	mg/L	Al	1
Arsénico	mg/L	As	0,1
Cadmio	mg/L	Cd	0,02
Cianuro	mg/L	CN ⁻	0,5
Cobre Total	mg/L	Cu	0,1
Coliformes Fecales o Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000-70 *
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	0,5
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,2
Cromo Total	mg/L	Cr Total	2,5
DBO5	mgO2/L	DBO ₅	35
Estaño	mg/L	Sn	0,5
Fluoruro	mg/L	F ⁻	1
Fósforo	mg/L	P	2
Hidrocarburos Totales	mg/L	HCT	5
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	2
Manganeso	mg/L	Mn	0,5
Mercurio	mg/L	Hg	0,005
Molibdeno	mg/L	Mo	0,07
Níquel	mg/L	Ni	0,5
Nitrógeno Total ^{1 **}	mg/L	N	10
PH	unidad	pH	6,0 - 8,5
Plomo	mg/L	Pb	0,2
SAAM	mg/L	SAAM	10
Selenio	mg/L	Se	0,01
Sólidos Sedimentables	ml/1/h	S SED	5
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	80
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ²⁻	1000
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	1
Temperatura	°C	T°	30
Zinc	mg/L	Zn	5

* =En áreas aptas para la acuicultura y áreas de manejo y explotación de recursos bentónicos, no se deben sobrepasar los 70 NMP/100 ml.

** = La determinación del contaminante corresponderá a la suma de las concentraciones de nitrógeno total kjeldahl, nitrito y nitrato.

TABLA N° 4

LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA MARINOS DENTRO DE LA ZONA DE PROTECCION LITORAL

CONTAMINANTES	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MÁXIMO PERMITIDO
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	20
Aluminio	mg/L	Al	1
Arsénico	mg/L	As	0,2
Cadmio	mg/L	Cd	0,02
Cianuro	mg/L	CN ⁻	0,5
Cobre	mg/L	Cu	1
Coliformes Fecales o Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000-70*
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	0,5
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,2
Cromo Total	mg/L	Cr Total	2,5
DBO5	mg O2/L	DBO5	60
Estaño	mg/L	Sn	0,5
Fluoruro	mg/L	F ⁻	1,5
Fósforo	mg/L	P	5
Hidrocarburos Totales	mg/L	HCT	10
Hidrocarburos Volátiles	mg/L	HCV	1
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	10
Manganeso	mg/L	Mn	2
Mercurio	mg/L	Hg	0,005
Molibdeno	mg/L	Mo	0,1
Níquel	mg/L	Ni	2
Nitrógeno Kjeldahl Total	mg/L	NKT	50
pH	Unidad	pH	6,0 - 9,0
Plomo	mg/L	Pb	0,2
SAAM	mg/L	SAAM	10
Selenio	mg/L	Se	0,01
Sólidos Sedimentables	m1/1/h	S SED	5
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	100

Sulfuros	mg/L	S ²⁻	1
Zinc	mg/L	Zn	5
Temperatura	°C	T°	30

* =En áreas aptas para la acuicultura y áreas de manejo y explotación de recursos bentónicos, no se deben sobrepasar los 70 NMP/100 ml.

TABLA N° 5

LIMITES MAXIMOS DE CONCENTRACION PARA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA MARINOS FUERA DE LA ZONA DE PROTECCION LITORAL

CONTAMINANTES	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MÁXIMO PERMITIDO	LIMITE MÁXIMO PERMISIBLE A PARTIR DEL 10° AÑO DE VIGENCIA DEL PRESENTE DECRETO
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	350	150
Sólidos Sedimentables	ml/1/h	S.SED	50	20
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	S.S.	700	300
Aluminio	mg/L	Al	10	
Arsénico	mg/L	As	0,5	
Cadmio	mg/L	Cd	0,5	
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1	
Cobre	mg/L	Cu	3	
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	1	
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,5	
Cromo Total	mg/L	Cr Total	10	
Estaño	mg/L	Sn	1	
Fluoruro	mg/L	F ⁻	6	
Hidrocarburos Totales	mg/L	HCT	20	
Hidrocarburos Volátiles	mg/L	HC	2	
Manganeso	mg/L	Mn	4	
Mercurio	mg/L	Hg	0,02	
Molibdeno	mg/L	Mo	0,5	
Níquel	mg/L	Ni	4	
PH	Unidad	pH	5,5 - 9,0	
Plomo	mg/L	Pb	1	
SAAM	mg/L	SAAM	15	
Selenio	mg/L	Se	0,03	

Sulfuro	mg/L	S ²⁻	5	
Zinc	mg/L	Zn	5	

5. **PROGRAMA Y PLAZOS DE CUMPLIMIENTO DE LA NORMA PARA LAS DESCARGAS DE RESIDUOS LÍQUIDOS A AGUAS MARINAS Y CONTINENTALES SUPERFICIALES**
6. **PROCEDIMIENTOS DE MEDICION Y CONTROL**
7. **FISCALIZACION**
8. **PLAZO DE VIGENCIA**

El presente decreto entrará en vigencia 180 días después de su publicación en el Diario Oficial.

Tómese razón, anótese, comuníquese y publíquese

RICARDO LAGOS ESCOBAR
 Presidente de la República

ALVARO GARCIA HURTADO
 Ministro
 Secretario General de la Presidencia

Anexo 2

Fichas Internacionales de Seguridad Química

4-NITROFENOL

ICSC: 0066

4-NITROFENOL
4-Nitrofenol
4-Hidroxibenceno
 $C_6H_5NO_3$
Masa molecular: 139.1



Nº CAS 100-02-7
Nº RTECS SM2275000
Nº ICSC 0066
Nº NU 1663
Nº CE 609-015-00-2

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Combustible. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	Evitar las llamas.	Polvo, agua pulverizada, espuma, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Las partículas finamente dispersas forman mezclas explosivas en el aire.	Evitar el depósito del polvo; sistema cerrado, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión del polvo.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICION		¡EVITAR LA DISPERSION DEL POLVO! ¡HIGIENE ESTRICTA!	

INHALACION	Sensación de quemazón, tos, vértigo, debilidad.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica.
PIEL	-PUEDE ABSORBERSE! (Para mayor información, véase Inhalación).	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón y proporcionar asistencia médica.
OJOS	Enrojecimiento, dolor.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
INGESTION			

DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente precintable, recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a continuación a un lugar seguro. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. (Protección personal adicional: respirador de filtro P2 contra partículas nocivas).	Separado de sustancias combustibles y reductoras y alimentos y piensos.	símbolo Xn R: 20/21/22-33 S: (2-)28 Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: III CE:

Fichas Internacionales de Seguridad Química

4-NITROFENOL

ICSC: 0066

<p>D</p> <p>A</p> <p>T</p> <p>O</p> <p>S</p> <p>I</p> <p>M</p> <p>P</p> <p>O</p> <p>R</p> <p>T</p> <p>A</p> <p>N</p> <p>T</p> <p>E</p> <p>S</p>	<p>ESTADO FISICO; ASPECTO Cristales entre incoloros y amarillo pálido, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FISICOS Es posible la explosión del polvo si se encuentra mezclado con el aire en forma pulverulenta o granular.</p> <p>PELIGROS QUIMICOS Puede explotar por calentamiento intenso. La sustancia se descompone al calentarla intensamente o al arder, produciendo humos tóxicos, incluyendo óxidos de nitrógeno, causando peligro de incendio y explosión. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores. Las mezcla con hidróxido de potasio son explosivas.</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION TLV no establecido. MAK no establecido.</p>	<p>VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación y a través de la piel.</p> <p>RIESGO DE INHALACION Por evaporación de esta sustancia a 20°C no se alcanza, o se alcanza sólo muy lentamente, una concentración nociva en el aire; sin embargo por pulverización o dispersión mucho más rápidamente.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La inhalación de altas concentraciones puede originar un aumento del metabolismo.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA</p>
<p>PROPIEDADES FISICAS</p>	<p>Punto de ebullición (se descompone): 279°C Punto de fusión: 113°C Densidad relativa (agua = 1): 1.48 Solubilidad en agua, g/100 ml a 25°C: 1.6</p>	<p>Presión de vapor, Pa a 20°C: 0.0032 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 4.8 Punto de inflamación: 169°C Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.91</p>
<p>DATOS AMBIENTALES</p>	<p>Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los peces.</p>	

NOTAS

Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición

Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-61G12c
Código NFPA: H 3; F 1; R 0;

**NOTA LEGAL
IMPORTANTE:**

Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).