

UC14-FC
Q. Ambiental
D 737
C. I



**COMPLEJOS INTERPOLIELECTROLITOS.
NUEVOS MATERIALES PARA EL ABATIMIENTO DE
COMPUESTOS FENOLICOS**

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

QUIMICO AMBIENTAL

VIVIANNE NELLY DOUGNAC OPITZ

Director seminario de Título: Prof. RAÚL BARRAZA B

Julio 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 el alumno (a)

VIVIANNE NELLY DOUGNAC OPITZ

ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación del Seminario de Título
como requisito para optar al título de Químico Ambiental

Comisión

Director y prof. Patrocinante: Raúl Barraza B.

Dr. Fernando Mendizabal

Dr. Paul Jara

Para mi familia con cariño

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al director de este seminario de título, profesor Raúl Barraza por la valiosa instrucción entregada a lo largo de mi formación profesional, compartiendo sus conocimientos y experiencia; por su paciencia a la hora de enseñar y por las largas horas invertidas en el desarrollo de este seminario.

También quiero agradecer a los profesores Andrés Olea, Consuelo Gamboa, Marcela Urzúa y Hernán Ríos por siempre estar dispuestos a entregar sus conocimientos, aportando con comentarios y sugerencias que contribuyeron en la realización de este seminario.

A María Luz por el cariño entregado todos estos años; por toda la ayuda práctica proporcionada y por estar siempre dispuesta a ayudar y escuchar en los momentos más complicados.

A mis amigos Carito, Costa, Irma y Carla por hacer del laboratorio un lugar agradable para trabajar y principalmente por su cariño, entusiasmo y amistad que me animaron a seguir en los momentos difíciles.

A mis padres por todo el apoyo brindado a lo largo de mi carrera y a mi hermana por toda la ayuda entregada para terminar este trabajo. Gracias por estar siempre conmigo y acompañarme en todo momento.

ÍNDICE DE MATERIAS

Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Índice general	iv
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	viii
Lista de abreviaciones	x
Resumen	xi
Summary	xiii

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Técnicas de separación mediante membranas.....	2
1.3 Formación de complejos CIPE.....	5
1.4 Antecedentes de los polielectrólitos que componen el CIPE propuesto.....	7
1.4.1 Cloruro de poli(dialildimetil amonio), CPDADMA.....	7
1.4.2 Sales de Potasio de poli(ácido maléico-co-1-olefinas).....	8
1.5 Complejo CIPE propuesto CPDADMA/PA-18K2.....	10
1.6 Hipótesis del trabajo.....	12
2. OBJETIVOS.....	13
Objetivo general.....	13
Objetivos específicos.....	13
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	15
3.1 Elección de sustratos contaminantes modelos.....	15

3.2	Preparación de polielectrólitos.....	17
3.2.1	Cloruro de poli(dialildimetil amonio),CPDADMA.....	17
3.2.2	Sal de potasio de poli(ácido maléico-co-octadeceno), PA-18K2.....	17
3.3	Preparación de los complejos CPDADMA/PA-18K2.....	17
3.4	Experimentos de retención de 2,4,6-Triclorofenol. Sustrato modelo de CFEDN y CFEDI.....	18
3.4.1	Disoluciones de trabajo.....	18
3.4.2	Ultrafiltración de 2,4,6-Triclorofenol.....	18
3.5	Experimentos de retención de 2,4,6-Triclorofenol. Coexistiendo como CFEDN y CFEDI.....	23
3.6	Experimentos de retención con p-Cresol. Modelo de contaminante CFNE.	23
3.7	Experimentos de precipitación de 2,4,6-Tribromofenolato de Sodio. Sustrato modelo de CFEF.....	24
3.7.1	Síntesis de 2,4,6-Tribromofenolato de Sodio.....	24
3.7.2	Formación del complejo TBF/CPDADMA/PA-18K2 poco soluble.....	24
3.7.3	Efecto de la fuerza iónica sobre la solubilidad del complejo TBF/CPDADMA/PA-18K2.....	24
3.8	Remoción simultánea de compuestos fenólicos.....	25
3.8.1	Preparación de disoluciones utilizando una matriz de agua real.....	25
3.8.2	Experimentos de ultrafiltración.....	26
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
4.1	Experimentos de ultrafiltración.....	27
4.1.2	Retención de 2,4,6-Triclorofenol. Sustrato modelo de CFEDN y CFEDI.....	27
4.1.3	Retención de p-Cresol. Sustrato modelo de CFNE.....	34
4.2	Experimentos de precipitación	35

4.2.1	Remoción de 2,4,6-Tribromofenolato de Sodio. Sustrato modelo de CFEF.....	35
4.2.2	Efecto fuerza iónica sobre la solubilidad de TBF/CPDADMA/PA-18K2...	35
4.3	Experimentos con la matriz de agua real.....	37
4.3.1	2,4,6-Triclorofenol y p-Cresol como contaminantes genéricos	37
4.3.2	2,4,6-Tribromofenolato de Sodio como contaminante genérico.....	40
4.4	Comparación de resultados.....	42
4.4.1	2,4,6-Triclorofenol.....	42
4.4.2	p-Cresol.....	43
4.4.3	2,4,6-Tribromofenolato de Sodio.....	45
4.5	Recomendaciones para instalar una unidad de ultrafiltración	46
5.	CONCLUSIONES.....	49
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	51
	ANEXOS.....	55
	ANEXO 1.....	56
	ANEXO 2.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Asociación electrostática a polielectrólito catiónico.....	3
Figura 1.2	Ultrafiltración asistida por micelas.....	4
Figura 1.3	Estructura del monómero de cloruro de poli(dialildimetil amonio).....	7
Figura 1.4	Estructura de la unidad monomérica de los PA- nK2.....	8
Figura 1.5	Vías de abatimiento de compuestos fenólicos según su carácter.....	11
Figura 3.1	Estructura de los compuestos fenólicos modelos	17
Figura 3.2	Componentes individuales de la celda de ultrafiltración Amicon.....	19
Figura 3.3	Sistema completo de Ultrafiltración.....	20
Figura 3.4	Variación de la absorbancia con el número de ultrafiltraciones para disoluciones de TCIF a pH ácido.....	21
Figura 3.5	Curva de calibración de TCIF a pH 7,4.....	22
Figura 4.1	Curvas de retención de 2,4,6-triclorofenol a pH = 4,6 con el complejo CPDADMA/PA-18K2 a los tres grados de conversión.....	30
Figura 4.2	Retención de 2,4,6-triclorofenol con el complejo CPDADMA/PA-18K2 a los tres grados de conversión y pH =7,4.....	31
Figura 4.3	Retención de 2,4,6-triclorofenol con el complejo CPDADMA/PA-18K2 a pH 4,6; pH 7,4 y tres grados de conversión.....	32
Figura 4.4	Retención de 2,4,6-triclorofenol con CME a tres valores de pH.....	33
Figura 4.5	Retención de 2,4,6-triclorofenol y p-cresol a pH 6,0 con CME.....	34
Figura 4.6	Solubilidad del complejo TBF/CPDADMA/PA-18K2 a distintos valores de I.....	37

Figura 4.7	Retención de fenoles totales en una matriz de agua real, cuando el TCIF y el PC actúan como contaminantes genéricos.....	39
Figura 4.8	Retención de compuestos fenólicos variando la concentración del complejo CPDADMA/PA-18K2 $\theta = 25\%$	40
Figura 4.9	Porcentaje de remoción de 2,4,6-triclorofenol mediante distintas técnicas.....	42
Figura 4.10	Porcentaje de remoción de p-cresol mediante distintas técnicas.....	45
Figura 4.11	Esquema del funcionamiento básico de una unidad de ultrafiltración	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Técnicas de membrana.....	2
Tabla 3.1	Máximos de absorción (MA) y valores de los límites de detección y cuantificación para cada sistema.	23
Tabla 4.1	Porcentaje de retención de 2,4,6-triclorofenol a pH = 4,6 con CPDADMA/PA-18K2 a tres grados de conversión.....	28
Tabla 4.2	Retención de 2,4,6-triclorofenol a pH = 7,4 con CPDADMA/PA-18K2 a los tres grados de conversión.....	30
Tabla 4.3	Solubilidad del complejo TBF/CPDADMA/PA-18K2 a distintos valores de I.....	36
Tabla 4.4	Porcentaje de retención de fenoles totales cuando el TCIF actúa como contaminante genérico.....	38
Tabla 4.5	Porcentaje de retención de fenoles totales cuando PC actúa como contaminante genérico.....	38
Tabla 4.6	Porcentaje de retención de fenoles totales cuando el TBFNa actúa como contaminante genérico.....	40

LISTA DE ABREVIACIONES

CBM	=	Contaminantes de baja masa molar
UF	=	Ultrafiltración
UFSP	=	Ultrafiltración soportada en polielectrólitos
CMC	=	Concentración micelar crítica
UFAM	=	Ultrafiltración asistida por micelas
PB	=	Polielectrólitos en bloque
PHM	=	Polielectrólitos hidrofóbicamente modificados
CIPE	=	Complejos interpolielectrólitos
CPDADMA	=	Cloruro de poli(dialildimetil amonio)
PA-nK2	=	Sales de potasio de poli(ácido maléico-co-1-olefinas)
PNF	=	p-nitrofenol
CF	=	Compuestos fenólicos
CFEF	=	Compuestos fenólicos tipo electrolito fuerte
CFDI	=	Compuestos fenólicos tipo electrolito débil ionizado
CFEDN	=	Compuestos fenólicos tipo electrolito débil neutro
CFNE	=	Compuestos fenólicos tipo no electrolito
CME	=	Complejo más eficiente
TCIF	=	2,4,6-triclorofenol
PC	=	p-cresol
TBFNa	=	2,4,6-tribromofenolato de sodio
TBF	=	2,4,6-tribromofenol
Dt	=	Dalton
LD	=	Límite de detección
LC	=	Límite de cuantificación
MA	=	Máximo absorción
C	=	Concentración
C0	=	Concentración inicial
Cp	=	Concentración ultrafiltrado
% R	=	Porcentaje de retención
I	=	Fuerza iónica
s	=	Solubilidad

RESUMEN

En este trabajo se estudia la capacidad que presentan complejos interpolielectrólitos anfipáticos solubles en agua, formados por la combinación del polielectrólito catiónico cloruro de poli(dialildimetil amonio) con una sal de potasio de poli(ácido maléico-co-1-olefinas) de carga opuesta, para abatir distintos tipos de compuestos fenólicos desde disolución acuosa. Regulando la estequiometría de la reacción de neutralización se consiguen obtener complejos con distinto grado de conversión, para así condicionar la hidrofobicidad del núcleo y el número de grupos catiónicos ionizables, que la correspondiente especie resultante presenta en disolución. Con esto, se varía la capacidad para retener un compuesto fenólico con carácter de electrolito débil, mediante ultrafiltración soportada en polielectrólitos, cuando éste se encuentra mayoritariamente en forma neutra o ionizada en la disolución acuosa. La predominancia de una u otra forma en la disolución acuosa se consigue variando el pH desde ácido a básico. La retención de la primera forma es vía solubilización en los microentornos hidrofóbicos formados por el complejo en disolución, mientras que la de la segunda es por asociación del sustrato ionizado a la corona que rodea cada microentorno. A partir de los resultados obtenidos, se determina que el complejo con un grado de conversión de un 25% es el más eficiente para remover este tipo de contaminante, cuando coexiste simultáneamente en forma neutra e ionizada en la disolución acuosa. Este complejo se aplica para el abatimiento de compuestos fenólicos tipo no electrolito y electrolito fuerte, cuya única vías de retención son la de solubilización y asociación electrostática, respectivamente. Finalmente, se determina la concentración óptima del complejo para remover eficientemente una mezcla de los tres tipos de compuestos fenólicos, desde una

matriz de agua real. Para el efecto, se hace actuar a cada tipo en calidad de contaminante genérico.

Como modelos de compuestos fenólicos tipo electrolito débil, no electrolito y electrolito fuerte, se utilizaron 2,4,6-triclorofenol, p-cresol y 2,4,6-tribromofenolato de sodio, respectivamente. Los resultados muestran que es necesario aumentar 7,5 veces la concentración del complejo más eficiente, con respecto a la utilizada en los experimentos de remoción de 2,4,6-triclorofenol desde agua pura, para abatir simultánea y eficientemente una mezcla de los tres compuestos desde una matriz de agua real. Esto es, remover el 92 %, 93 % y 90 % de fenoles totales, cuando en la matriz el rol de contaminante genérico lo cumple el 2,4,6-triclorofenol, p-cresol y 2,4,6-tribromofenolato de sodio, respectivamente. El conjunto de resultados obtenidos en este trabajo de laboratorio presenta a los complejos interpolielectrólitos utilizados como sistemas muy prometedores para la remoción de compuestos fenólicos, mediante ultrafiltración soportada en polielectrólitos.

SUMMARY

In this work we have studied the ability of interpolyelectrolyte complexes to remove different phenolic compounds from aqueous solution. These complexes are formed by electrostatic interaction between two polymer chains carrying opposite charges. To obtain a water-soluble complex we have used a cationic high molecular weight polymer, poly(diallyldimethylammonium chloride), and anionic low-molecular weight copolymers, potassium salts of poly(maleic acid-co-1-olefins). The mixing of the polymers was carried out with different ratios of polymer concentration to get different conversion degrees: 15%, 25% and 50%. The soluble complex provides a hydrophobic environment formed by the aliphatic chains of the copolymer, and an important number of positive charges are left free. In the case of compounds that exhibit equilibrium between the neutral and the ionic forms, the removal of them from an aqueous solution could take place by either solubilization into the micro aggregate or association to the charged portion of the polymer complex. The predominance of one of these two mechanisms depends on pH. As a model compound we have used 2,4,6-trichlorophenol which $pK = 6.0$. Thus, at $pH = 4.6$ the neutral form of this phenol would be solubilized mainly into the hydrophobic aggregate, while at $pH 7.4$ the ionic form will associate to the positive charged chain.

The removal capacity is evaluated by determining the rejection coefficient, which is defined as the ratio between the concentration of the phenol compound trapped by the complex, and the initial phenol concentration. This coefficient is experimentally determined by ultrafiltration, measuring the concentration of phenol in the filtrate, which is equal to the free phenol concentration.

At pH = 7.4 the inverse behavior is observed, i.e. the rejection coefficient decreases with increasing conversion degree, and the values of this parameter are lower than at low pH. Based on these results, an intermediate conversion degree (25%) has been selected for the subsequent work which was carried out at pH = 6.0, and using a mixture of p-cresol, 2,4,6-trichlorophenol, and sodium 2,4,6-tribromophenolate. At this conversion the complex exhibits the highest efficiency when the all phenol concentration is considered. By using this complex 92 %, 93 % and 90 % of total phenols were removed from a real water matrix, when the generic pollutant was 2,4,6-trichlorophenol, p-cresol, and sodium 2,4,6-tribromophenolate, respectively.

The obtained results show that the polyelectrolytes complexes studied in this work are potential systems for removal of phenolic compounds by ultrafiltration.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades.

Es sabido que el enorme desarrollo alcanzado por la industria agrícola y forestal en los últimos años, ha sido acompañado por una creciente contaminación de cuerpos de aguas, produciendo ésta los consiguientes efectos nocivos sobre los ecosistemas. En efecto, en muchos casos los contaminantes orgánicos e inorgánicos, son altamente tóxicos, de baja biodegradabilidad y pueden presentar efectos cancerígenos en el hombre (Gzara & Dhahbi, 2001). Esta situación ha llevado a que en la mayoría de los países se legisle para regular la calidad de los acuíferos, dictándose las respectivas normas que establecen las concentraciones máximas de contaminantes permitidos. Así, en nuestro país, el decreto supremo N°90 del año 2000 regula la emisión de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. Análogamente, el decreto supremo N°46 del año 2002 regula la emisión de residuos líquidos a napas subterráneas (Ver anexo1). Para dar cumplimiento a la normativa vigente, en muchos casos es necesario el abatimiento de los contaminantes para reducir su concentración hasta los niveles permitidos. El contar con métodos de remoción que sean eficaces para este propósito, representa en la práctica un problema de gran complejidad y constituye en la actualidad un gran campo de investigación. En este ámbito, estudios de laboratorio y a nivel de planta piloto han demostrado que las técnicas fisicoquímicas que utilizan membranas pueden ser rápidamente llevadas al campo comercial, debido a las ventajas que presentan (Materna y col, 2004). En efecto, las membranas son inertes, soportan amplios rangos de temperatura y de pH. Además, las técnicas que las utilizan son de fácil diseño a gran escala y pueden operar en forma continua, obteniéndose efluentes prácticamente sin contaminantes (Cheryam, 1986; Baek y col 2003).

1.2 Técnicas de separación mediante membranas.

Las membranas operan reteniendo contaminantes disueltos en líquidos, que son forzados a pasar a través de ellas mediante presión, obteniéndose así un filtrado prácticamente libre del contaminante. En la tabla 1.1 se resumen las distintas técnicas que utilizan membranas y los respectivos tamaños máximos de partícula que pueden retener, de acuerdo al diámetro de poro.

Tabla 1.1: Técnicas de membrana

Técnica	Diámetro de poro (nm)	Presión
Osmosis inversa	< 0,5	> 30 Bars
Nanofiltración	1	< 20 Bars
Ultrafiltración	2 - 100	< 5 Bars
Microfiltración	100 -1000	< 2 Bars

Diversos estudios han establecido que la osmosis inversa o hiperfiltración es la técnica más efectiva para separar contaminantes de baja masa molar (CBM). Pero, las elevadas presiones requeridas para su funcionamiento encarecen en gran medida los costos de operación (Cañizares y col, 2005). Esta desventaja no la presenta la ultrafiltración (UF) que, tal como se observa en la tabla 1.1, puede retener solutos de tamaño bastante mayor. La utilización de esta técnica para la remoción de CBM, requiere que éstos interactúen con solutos más grandes que sean retenidos por las membranas UF. Dependiendo de si el CBM es un electrolito o no, las interacciones CBM-soluto, pueden ser por asociación electrostática entre ambas especies o solubilización parcial del CBM en agregados hidrofóbicos formados por el soluto de mayor tamaño. Estudios realizados a nivel de laboratorio han demostrado que es

posible emplear polielectrólitos para el funcionamiento de la primera vía, de acuerdo a como se esquematiza en la figura 1.1.

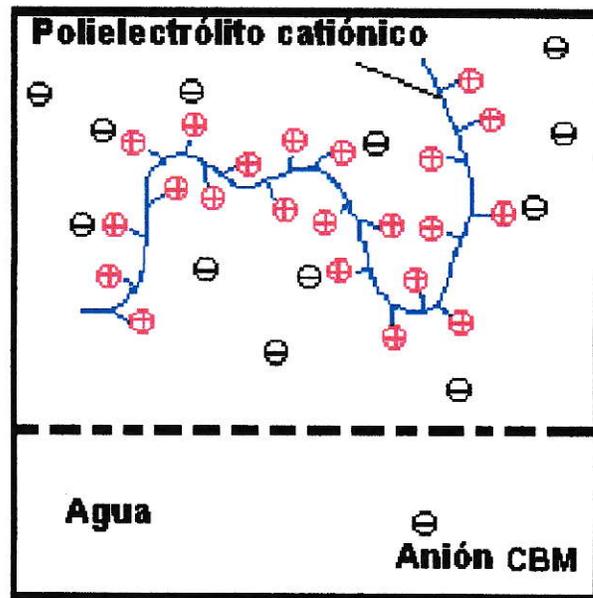


Figura 1.1: Asociación electrostática a un polielectrólito catiónico

En este caso la técnica recibe el nombre de ultrafiltración soportada en polielectrólitos (UFSP) (Cheryam, 1986) y ha sido extensivamente estudiada para la remoción de cationes inorgánicos. Por ejemplo, con el uso de polietirensulfonato de sodio, poliácido acrílico y polivinil alcohol se han removido cationes desde aguas contaminadas, tales como Cu^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Ni^{++} , Hg^{++} y Co^{++} (Chaufer & Deratini, 1998; Geckeler & Volchek, 1996; Huang & Koseoglu, 1993; Nguyen, 1980; Strathman, 1980). También ha sido posible la remoción de boro disuelto en agua, asociándolo a un polielectrólito graft de N-metil-D-glucamina sobre poli(epichlorohidrina) (Smith y col, 1995). La condición para que el soluto forme agregados hidrofóbicos en disolución

acuosa, y así pueda funcionar la solubilización como vía de abatimiento de CBM, es la existencia de anfipaticidad entre las interacciones soluto-disolvente (Shinoda, 1991). Es bien conocido que esta propiedad la presentan los detergentes, ya que forman micelas a partir de una determinada concentración crítica (CMC). Estos agregados tienen la capacidad de asociar electrostáticamente contaminantes ionizados en su superficie cargada y solubilizar contaminantes apolares en su interior hidrofóbico. Dado que las micelas son fácilmente retenidas por membranas UF, es posible usarlas para la remoción de CBM, tal como se muestra en la figura 1.2.

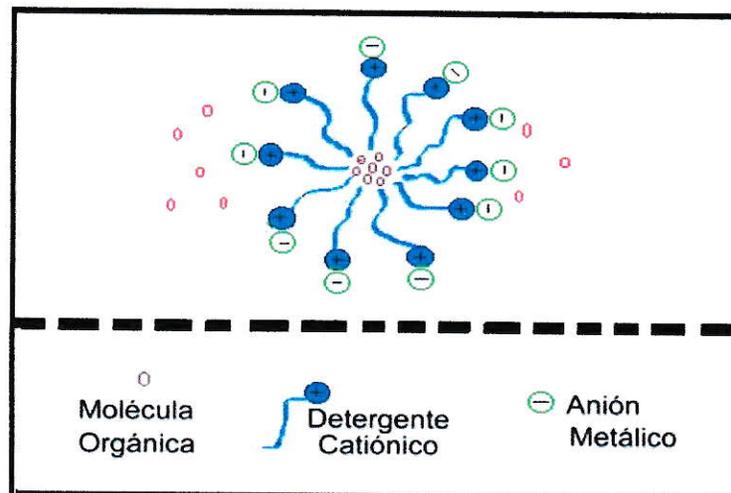


Figura 1.2: Ultrafiltración asistida por micelas

A esta técnica de membrana que utiliza detergentes, se le conoce con el nombre de ultrafiltración asistida por micelas (UFAM) (Cheryam, 1986) y ha sido propuesta para la separación efectiva de contaminantes orgánicos y/o iones metálicos desde sistemas acuosos (Sabat'e y col, 2002). Así, se ha informado que al usar un detergente catiónico como cloruro de cetilpiridinio se ha podido capturar diversos

aniones inorgánicos, tales como: cianuro, nitrato, cromato y arseniato (Gzara & Dhahbi, 2001; Baek y col, 2003; Baek y col, 2004; Gallo y col, 2003). También ha sido posible abatir los cationes Cs^+ , Sr^{++} , Mn^{++} , Co^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} , Cr^{3+} y Ni^{++} , asociándolos electrostáticamente a micelas aniónicas formadas por el detergente dodecilsulfato de sodio (Juang y col, 2003; Yurlova y col, 2002; Tung y col, 2002; Adamczak y col, 1999). Con bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB) y con una serie de polietilenglicol-alquilesteres, se ha logrado una retención bastante eficiente de fenoles (Kim y col, 2003). No obstante, la desventaja principal de la UFAM es que produce contaminación secundaria, ya que monómeros y pequeños agregados de detergente pasan a través de la membrana UF, tal como se representa en la figura 1.2. Esto obliga a utilizar detergentes que sean biodegradables, reduciendo en gran medida el número de éstos que pueden ser ambientalmente empleados en el abatimiento de contaminantes (Scamehorn y col, 1997; Hong y col, 1998).

En reemplazo de los detergentes es posible utilizar polielectrólitos para remover CBM vía solubilización. En este caso, la anfipaticidad necesaria para formar los microentornos hidrofóbicos, se logra usualmente polimerizando en bloque monómeros de polaridad muy diferente, o introduciendo residuos hidrofóbicos laterales en la cadena polimérica principal. Generándose así los polielectrólitos en bloque (PB) y los hidrofómicamente modificados (PHM) (Kotz y col, 2001), respectivamente. Los agregados hidrofóbicos resultantes tienen propiedades similares a las micelas, incluida la capacidad de solubilizar CBM poco polares. Por consiguiente pueden ser utilizados para remover estos contaminantes por medio de UF, con la ventaja de evitar la contaminación secundaria que se produce al usar UFAM. Una tercera forma de introducir anfipaticidad entre las interacciones polielectrólito-disolvente, es formando

complejos interpolielectrólitos (CIPE). Con esto se obtienen sistemas autoorganizados en disolución acuosa con capacidad para ser usados en UFSP.

1.3 Formación de complejos CIPE.

La formación de estas especies poliméricas es por simple combinación de cantidades no estequiométricas de polielectrólitos de carga opuesta y que difieran significativamente en sus pesos moleculares. En la estructura de estos complejos el segmento hidrofóbico corresponde al que ha sido neutralizado por el polímero de cadena más corta (Dautzenberg y col, 1991). Así, estos sistemas son capaces de formar agregados hidrofóbicos en disolución acuosa diluida. Por ejemplo, se ha reportado que los complejos entre poli(estirensulfonato de sodio) y copolímeros de cloruro de poli(dialildimetil amonio)-acrilamida se presentan en disoluciones diluidas como sistemas agregados altamente polidispersos, formando nanopartículas compactas de simetría casi esférica (Dautzenberg y col, 1996). Se ha visto que el nivel de agregación de estos CIPE depende de la naturaleza de los componentes, del disolvente y de las concentraciones de los polímeros empleados (Dautzenberg & Kriz, 2003; Dautzenberg, 1997). Resultados similares se han encontrado para el sistema poli(estirensulfonato de sodio)-cloruro de poli(dialildimetil amonio), estableciéndose, además, que variando la concentración de los polielectrólitos componentes, se regula fácilmente su grado de agregación. También, se ha demostrado que combinando separadamente el segundo componente del CIPE anterior, denotado por CPDADMA, con copolímeros de poli(acrilamida-co-acrilato de sodio), poli(ácido maléico-co-propeno) y poli(ácido maleico-co-estireno) se obtienen complejos solubles en agua. La estructura de éstos en disoluciones diluidas presentan un núcleo hidrofóbico, rodeado de una corona hidrofílica formada por las cadenas del CPDADMA (Mende y col, 2002;

Buchhammer y col, 2003). Mediante la incorporación de p-nitrofenol y colorantes apolares se evidenció que el pequeño segmento lateral, que aporta el copolímero aniónico en los dos últimos sistemas, confiere una mayor hidrofobicidad a los núcleos formados. Además, se encontró que colorantes de carga negativa se asocian electrostáticamente a los grupos catiónicos de la corona (Buchhammer y col, 2000).

Los antecedentes expuestos, permiten plantear que la combinación del polielectrólito catiónico CPDADMA con los copolímeros aniónicos de las sales de potasio poli(ácido maléico-co-1-olefinas), que tienen pesos moleculares significativamente menores, originan complejos solubles en agua. La estructura de cada macromolécula de complejo deberá presentar dos segmentos, uno de mayor longitud con grupos cargados positivamente y otro más corto neutralizado con cadenas laterales hidrocarbonadas. Debido a la mayor longitud de las cadenas laterales que aporta el componente aniónico, los microdominios formados por estos complejos deberían ser más grandes y, consecuentemente, de mayor hidrofobicidad, comparados con los formados por los complejos CPDADMA/poli(ácido maleico-co-propeno) y CPDADMA/poli(ácido maléico- co-estireno) citados anteriormente (Mende y col, 2002; Buchhammer y col, 2003).

1.4 Antecedentes de los polielectrólitos que componen el CIPE propuesto.

1.4.1 Cloruro de poli(dialildimetil amonio), CPDADMA.

Este es un polielectrólito comercial masivamente utilizado en la extracción de petróleo, en la industria del aceite, en la producción de gas natural y en la industria del papel (Kaptol, web). También ha sido utilizado para asociar tinturas a fibras en la industria de textiles (Advinicula y col, 1999). Su peso molecular se encuentra en un

amplio rango que llega hasta 300.000. La estructura del monómero se muestra en la figura 1.3

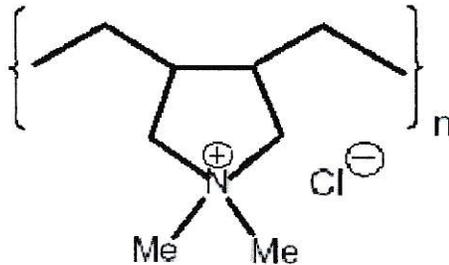


Figura 1.3: Estructura del monómero de cloruro de poli(dialildimetil amonio).

Este polielectrólito ha sido también explorado en estudios de laboratorio y de campo para la remoción de contaminantes inorgánicos. Así, se ha logrado el abatimiento del ion UO_2^{++} , cuando este ión está unido a los aniones carbonato y 1,2-dihidroxi-3,5-bencendisulfonato para formar complejos metal-ligando de carga negativa (Udeni y col, 1999). También se han retenido los iones, cromato, sulfato, nitrato y el ión orgánico p-nitrofenolato disueltos en agua (Tangvijitsri y col, 2002; Broschek, 2003). Además, formando parte de un complejo CIPE con carboximetil celulosa ha sido posible unirlo parcialmente a sílice, creando una barrera permeable reactiva para evitar la contaminación de suelos y aguas subterráneas con cationes radiactivos, provenientes de derrames de un reactor nuclear (Mikheikin, 1999; Mikheikin y col, 1999).

Por otra parte, se ha visto que la interacción electrostática entre una especie aniónica, proveniente de un electrolito fuerte, y la polimérica conduce a la formación de complejos estables que precipitan; tal es el caso de CPDADMA-pentaclorofenolato, CPDADMA-tribromofenolato y CPDADMA-dodecilsulfato (Poblete, 2003; Poblete 2003a).

1.4.2 Sales de potasio de poli(ácido maléico-co-1-olefinas).

Estos polielectrólitos aniónicos se denotan por PA-nK2, donde n representa el número de átomos de carbono de la olefina. En su estructura monomérica poseen dos grupos carboxilatos y una cadena lateral alifática de longitud variable, tal como se muestra en la figura 1.4.

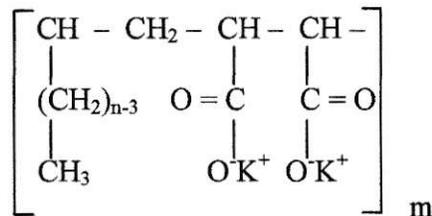


Figura 1.4: Estructura de la unidad monomérica de los PA-nK2.

El peso molecular promedio de estos polielectrólitos se ubica en el rango de 8.000 a 10.000. Estudios, que utilizan pireno como sonda fluorescente de polaridad, han demostrado que cada cadena polimérica del PA-nK2 forma microentornos hidrofóbicos en el rango completo de pH. Simultáneamente, mediante experimentos de ultrafiltración se ha determinado que la solubilización de fenol y p-alquilfenoles aumenta a medida que crece n desde 12 a 18 (Olea y col, 2002). También se ha observado, por medio de la misma técnica, que la solubilización de p-nitrofenol (PNF),

depende de n de la misma forma y que a pH ácido es mayor que a pH básico. Esto último ha sido explicado en términos de que el desplazamiento del equilibrio ácido-base del PNF hacia la forma neutra favorece su incorporación a los agregados hidrofóbicos (Barraza y col, 2004).

Por otra parte, se ha visto que la adición de cosolvente metanol aumenta más de 18 veces la capacidad de estos sistemas para retener PNF en su forma molecular, con respecto a lo observado cuando el disolvente es agua pura (Dougnac, 2003). Sin embargo, no se observa un incremento significativo con respecto a los mismos sistemas en disolución acuosa, en los cuales tanto el PNF como los polielectrólitos PA-nK2 se encuentran en concentraciones comparables a las utilizadas en la mezcla de cosolventes. Los resultados de los estudios anteriores muestran que el polielectrólito que porta la cadena lateral de mayor longitud, PA-18K2, es el que presenta la mayor eficiencia para retener sustratos orgánicos poco polares mediante ultrafiltración.

En otro estudio se ha encontrado que la asociación de iones de metales pesados a estos copolímeros, tal como Cu^{++} , lleva a la formación de complejos estables que precipitan (Poblete, 2003).

1.5 Complejo CIPE propuesto CPDADMA /PA-nK2.

Tal como se estableció, estos complejos CIPE deberían presentar estructuras semejantes a las reportadas para los complejos CPDADMA/poli(ácido maleico-co-propeno) y CPDADMA/poli(ácido maleico-co-estireno) (Mende y col, 2002; Buchhammer y col, 2002), conservando algunas de las propiedades de los polielectrólitos componentes. Esto es, en disolución deberían formar agregados hidrofóbicos, rodeados de cadenas con grupos ionizados positivamente. Por

consiguiente, tendrían simultáneamente las capacidades de solubilizar contaminantes poco polares y asociar electrostáticamente otros que estén cargados negativamente.

Las propiedades que exhibirán estos complejos CIPE de acuerdo a su estructura, deberían conferirles a estas nuevas especies la capacidad de abatir una amplia variedad de contaminantes orgánicos, especialmente compuestos fenólicos (CF). En efecto, los grupos catiónicos pueden asociar territorialmente la forma ionizada de CF con carácter de electrólito débil (CFEDI) y también precipitar a CF que presenten carácter de electrolito fuerte (CFEF). Además tendrán la capacidad de solubilizar tanto a CF del primer tipo, que se encuentren en su forma neutra (CFEDN); como también a los CF que se comporten como no electrolitos (CFNE), tal como se esquematiza en la figura 1.5.

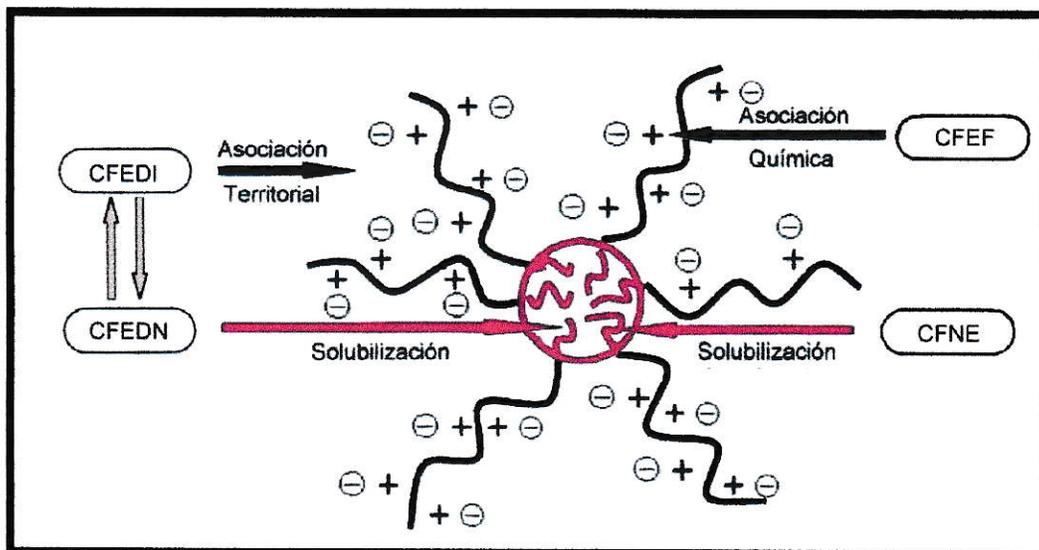


Figura 1.5: Vías de abatimiento de compuestos fenólicos según su carácter.

La remoción de los compuestos fenólicos dependerá del grado de conversión (θ) que presente el complejo CPDADMA/PA-18K2. Este parámetro corresponde a la

fracción de grupos cargados del polión de cadena más larga que son neutralizados por la unión química del polielectrólito de carga opuesta y de menor peso molecular promedio.

De acuerdo a los antecedentes expuestos se formula la siguiente hipótesis de trabajo.

1.6 Hipótesis.

La capacidad de estos nuevos materiales para abatir diferentes tipos de contaminantes orgánicos dependerá del grado de conversión que presenten en su estructura. En efecto, el incremento de θ disminuirá el número de grupos catiónicos sobre el polication y, al mismo tiempo, el segmento neutralizado por el polianión deberá aumentar su longitud. Como esta especie tiene cadenas laterales en su unidad monomérica, mayor será el número de éstas para participar en la formación de los microentornos hidrofóbicos. Así, la asociación electrostática de CFEDI y CFEF a los complejos CPDADMA/PA-18K2 va a ser menor a medida que crezca θ y la solubilización de CFEDN y CFNE en los agregados formados deberá ser tanto mayor, cuanto más grande sea el valor de este parámetro. Esto es, a una misma longitud de cadena lateral y a igualdad de concentraciones de los complejos en el sistema, un incremento de θ deberá disminuir su eficiencia para remover CFEDI y CFEF, a la vez que aumentará su capacidad para abatir CFED y CFNE. Consecuentemente, el valor que adopte el grado de conversión condicionará una situación de compromiso para el abatimiento simultáneo de estos cuatro tipos de contaminantes. Por consiguiente, se plantean los siguientes objetivos.

2. OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar la capacidad de los complejos interpolielectrólitos (CIPE) formados al combinar cloruro de poli(dialildimetil amonio) con la sal de potasio de poli(ácido maléico- co-octadeceno) en distintas proporciones, para remover una amplia variedad de compuestos fenólicos disueltos en agua.

Objetivos Específicos

- ◆ Formación de complejos CPDADMA/PA-18K2, a distintos grados de conversión, que sean solubles en agua.
- ◆ Determinar la capacidad de estos complejos para retener 2,4,6-triclorofenol (TCIF), en su forma ionizada y neutra. Con esto, se establecerá la estequiometría del complejo más eficiente (CME) para abatir CFEDI y CFEDN, mediante UFSP.

- ◆ Determinar la capacidad del complejo más eficiente para retener TCIF, en condiciones en que en la fase acuosa coexisten la forma neutra y la ionizada a concentraciones comparables

- ◆ Determinar la capacidad del complejo anterior para retener un CFNE, mediante la misma técnica usando p-cresol (PC) como sustrato modelo.

- ◆ Cuantificar el efecto la fuerza iónica sobre la solubilidad de la especie poco soluble, formada por el CME con la sal sódica de 2,4,6-tribromofenolato, sustrato del tipo CFEF.

- ◆ Determinar la capacidad del CME para abatir simultáneamente los cuatro tipos de CF, desde una matriz real de agua.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Elección de sustratos contaminantes modelos.

Para alcanzar los objetivos propuestos, es conveniente elegir sustratos contaminantes modelos que sean de interés ambiental. Por esto se ha elegido a los compuestos fenólicos en calidad de tal, ya que entre otros usos, son ampliamente utilizados como fungicidas para preservar la madera. En efecto, en Chile se aplica mensualmente fungicida a 184.000 m³ de madera aserrada, lo que arroja una demanda anual de 800 toneladas de este tipo de productos. Hasta el año 1999, ésta fue cubierta por el Pentaclorofenolato de Sodio (PCFNa) en un 70 % (Gutierrez y col, 2002). Este compuesto era preferido por los aserraderos chilenos, debido a que su uso aseguraba que las maderas llegaran en buen estado a los mercados internacionales, particularmente los asiáticos. Sin embargo, se han impuesto exigentes regulaciones que incluyen hoy al Pentaclorofenolato Sódico, el que ha sido prohibido en forma progresiva en distintos países como Estados Unidos y en la Comunidad Europea (Berdicheswsky, 1999). Por su parte, en nuestro país, el Servicio Agrícola y Ganadero (SAG), suspendió en el año 1999 la importación y uso de Pentaclorofenol (SAG,1999). Esta restricción impuesta por el SAG, ha llevado a la incorporación de fungicidas alternativos, como es el 2,4,6-tribromofenol (TBF), y su sal sódica, siendo este segundo compuesto el que ha tenido mayor demanda (Berdicheswsky, 1999). En efecto el 2,4,6-tribromofenolato de sodio (TBFNa) es utilizado extensivamente para impregnar la madera del pino contra el hongo llamado mancha azul (Rose, 1999; Manual Grupo Andino, 1998; Corma, web). De acuerdo a la EPA el 2,4,6-triclorofenol (TCIF) y el p-cresol (PC) pueden ser utilizados también como fungicidas (Ver anexo 2).

La estructura de los compuestos fenólicos modelos se muestran en la figura 3.1.

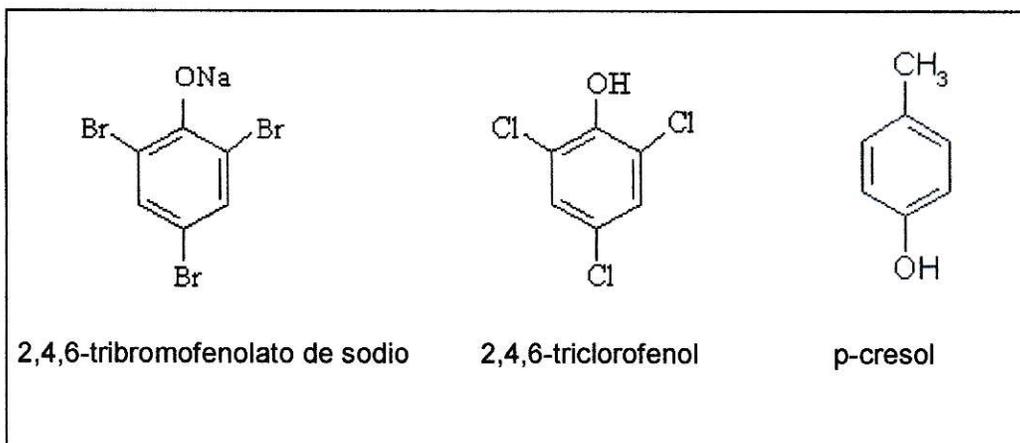


Figura 3.1: Estructura de los compuestos fenólicos modelos.

En reemplazo del TBF se puede utilizar el TCIF como modelo de CFEDN y CFEDI, ya que el valor de su pKa (6,0) es el mismo, con la ventaja adicional de ser más soluble en agua (The Merck Index). Así, por simple regulación del pH del sistema se puede encontrar al TCIF disuelto en agua coexistiendo en sus formas neutra e ionizada, ambas en proporciones comparables, o mayoritariamente presente en una de las dos especies. Como modelo de CFNE se puede usar el p-cresol, ya que el valor 10,2 de su pKa asegura que en disolución acuosa se encontrará mayoritariamente no ionizado. Finalmente, como sustrato tipo CFEF se usa la sal sódica del 2,4,6-tribromofenol. Dado que, tal como se estableció, este compuesto fenólico es el más utilizado en nuestro país como fungicida.

El anexo 2 resume las respectivas fichas internacionales de seguridad química (ISC) de los sustratos modelos elegidos. Estas incluyen datos de toxicidad, vías de exposición, parámetros fisicoquímicos, etc.

3.2 Preparación de polielectrólitos.

3.2.1 Cloruro de poli(dialildimetil amonio), CPDADMA:

El polielectrólito CPDADMA se obtuvo mediante liofilización, partir de la disolución comercial al 20 % p/p de procedencia Aldrich. Su peso molecular promedio está comprendido en el rango de 200.000-350.000.

3.2.2 Sal de Potasio de poli(ácido maléico- co-octadeceno), PA-18K2.

El copolímero de poli(anhídrido maléico-co-octadeceno) fue hidrolizado con una disolución de KOH concentrada a 80°C, manteniendo agitación constante. A continuación, la sal fue precipitada por adición de metanol frío, para luego ser lavada exhaustivamente con este mismo disolvente, hasta conductividad eléctrica constante. El sólido resultante se secó a 40 °C y a presión reducida en una estufa DUO-VAC OVEN, LAB-LINE.

3.3 Preparación de los complejos CPDADMA/PA-18K2.

Un volumen de 50 mL de una disolución madre de PA-18K2 0,02 M (moles de unidad monomérica por litro) se mezcló cada vez con igual volumen de disolución de CPDADMA 0,08M, 0,16M, 0,27M respectivamente. Con esto, y de acuerdo a la estequiometría de la reacción de neutralización, se obtuvo el complejo CPDADMA/PA-18K2 soluble en agua con valores preestablecidos de 15%, 25% y 50% para el grado de conversión. Estos valores fueron utilizados sin ulterior verificación

experimental y, en términos generales, correlacionan bien con los resultados obtenidos en los experimentos de remoción del 2,4,6-triclorofenol desde agua pura.

3.4 Experimentos de retención de 2,4,6-triclorofenol. Sustrato modelo de CFEDN y CFEDI.

3.4.1 Disoluciones de trabajo.

Por dilución de cada una de las disoluciones anteriores, se prepararon las disoluciones de trabajo correspondiente a cada uno de los grados de conversión. Así, en cada caso se obtuvo 50 mL de disolución 1×10^{-3} M de complejo, expresada en moles de unidad monomérica totales de CPDADMA por litro. Este volumen se dividió en dos iguales de 25 mL. Con el primero se preparó una disolución 1×10^{-3} M de 2,4,6-triclorofenol, reservándose el segundo para ser contenido en la celda UF.

Para conseguir que la concentración de la forma neutra del TCIF en el sistema fuese aproximadamente 25 veces la de la forma ionizada, se ajustó el pH adicionando gotas de HCl 0,1 M, hasta alcanzar el valor de 4,6. Este fue registrado con un potenciómetro Ion Analyzer EA 940 con electrodo de vidrio Orion 9103 BN. Del mismo modo se hizo para ajustar el pH del sistema a 7,4. En estas condiciones la concentración de la forma ionizada es alrededor de 25 veces la de la forma neutra.

3.4.2 Ultrafiltración de 2,4,6-triclorofenol.

Los experimentos de ultrafiltración se efectuaron usando una membrana de polietersulfona de peso molecular de corte de 10.000 Dt al interior de celda Amicon de 50 mL de capacidad. Los componentes individuales de ésta se esquematizan en la figura 3.2 y el sistema completo se muestra en la figura 3.3.

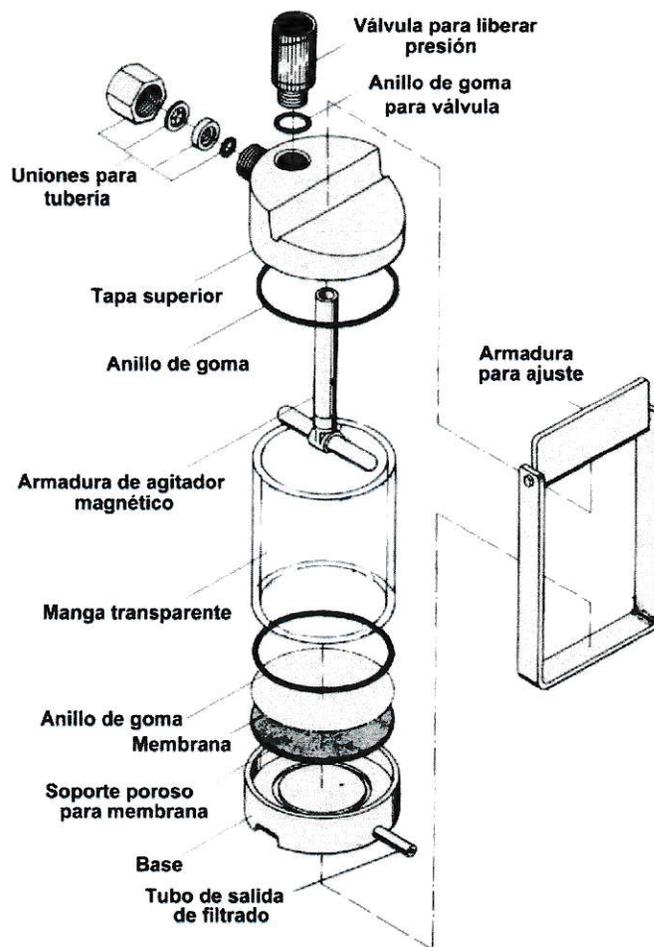


Figura 3.2: Componentes individuales de la celda de ultrafiltración Amicon.

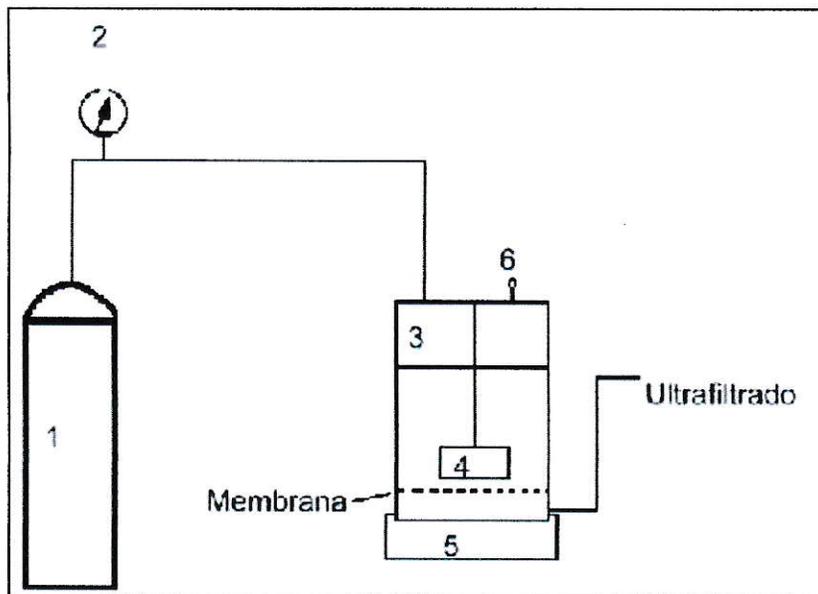


Figura 3.3: Sistema completo de Ultrafiltración (1 = Cilindro de gas; 2 = Válvula de presión; 3 = Celda; 4= Barra agitadora; 5 = Agitador magnético; 6 = válvula de presión).

A los 25 mL de disolución 1×10^{-3} M de complejo se le adicionaron alícuotas sucesivas de disolución 1×10^{-3} M de TCIF, forzándose la resultante a pasar a través de la membrana mediante la aplicación de 50 psi de presión. Con el fin de no perturbar el equilibrio de reparto del TCIF entre la fase acuosa y la micromicelar, en cada experimento se ultrafiltró sólo el volumen necesario para llenar una cubeta UV-visible. Esto es aproximadamente 2,5 mL.

Al cambiar de una concentración a otra en la celda UF se produce un efecto de dilución, debido a que en la parte inferior de la celda quedan restos de la disolución anterior. Por esta razón, en cada caso la ultrafiltración fue realizada 5 veces para asegurarse que el ultrafiltrado corresponda a la disolución con que se trabaja, devolviéndose cada vez el volumen ultrafiltrado. Esto se verificó por la constancia de

los máximos de absorción seleccionados a pH ácido y básico; tal como se ejemplifica en la figura 3.4 para distintas concentraciones de TCIF.

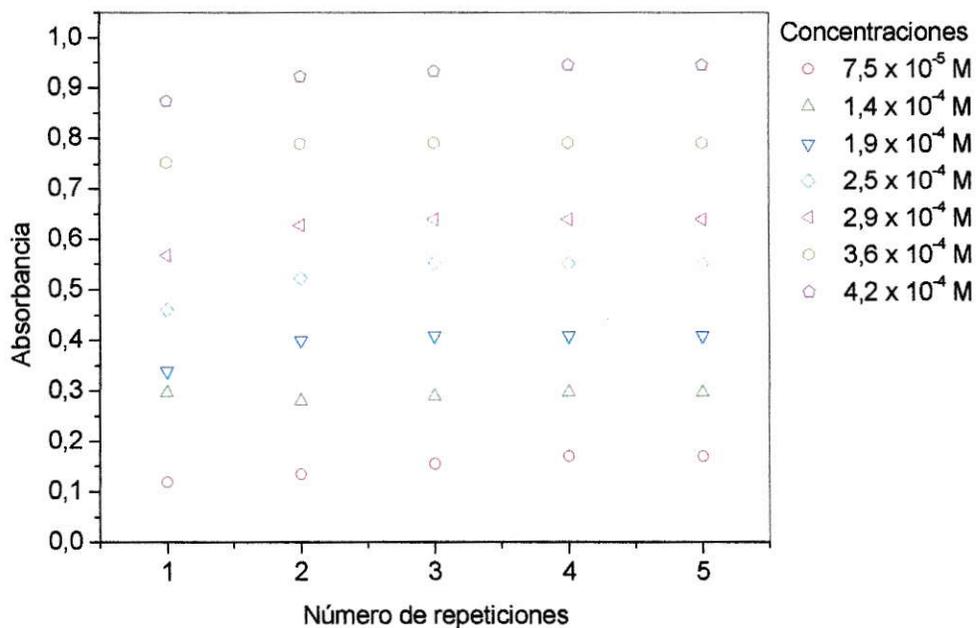


Figura 3.4: Variación de la absorbancia con el número de ultrafiltraciones para disoluciones de TCIF a pH ácido.

A modo de ejemplo, en la figura 3.5 se representa la curva de calibración utilizada para analizar el TCIF a pH 7,4.

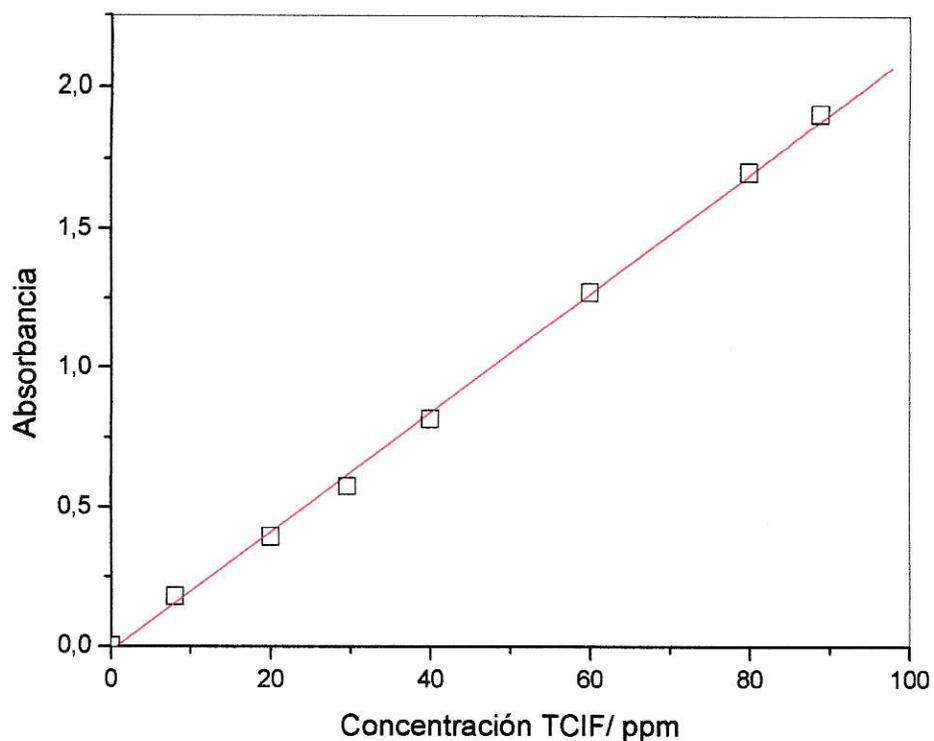


Figura 3.5: Curva de calibración de TCIF a pH 7,4.

Los correspondientes máximos de absorción a los dos valores de pH, junto a los respectivos límites de detección (LD) y cuantificación (LC), extraídos de este tipo de curvas, se resumen en la tabla 3.

Del análisis comparativo de los correspondientes perfiles de las curvas de retención a ambos valores de pH, construidas con los datos obtenidos de concentración de sustrato inicial y en el ultrafiltrado, se establece el grado de conversión del complejo CPDADMA/PA-18K2 de mayor eficiencia para retener separadamente TCIF en forma neutra e ionizada. Esto es, cuando el sustrato actúa como CFEDN y CFEDI, respectivamente.

3.5 Experimentos de retención de 2,4,6-triclorofenol. Coexistiendo como CFEDN y CFEDI.

Una vez establecido el complejo CPDADMA/PA-18K2 más eficiente para remover TCIF en forma neutra e ionizada por separado, se prepararon con este complejo las disoluciones de trabajo para ultrafiltrar TCIF a pH 6,0. A este valor de pH coexisten ambas formas del TCIF en iguales proporciones. Tanto para la preparación de las disoluciones como para el ajuste del pH y la ultrafiltración, se siguieron los mismos procedimientos anteriores. En este caso, el correspondiente análisis del ultrafiltrado se realizó a partir de una curva de calibración, construida con la suma de los máximos de absorción de ambas formas del TCIF (295 nm y 315 nm). Los respectivos límites de detección y cuantificación se incluyen en la tabla 3.1.

3.6 Experimentos de retención con p-cresol. Modelo de contaminante CFNE.

Estos se realizaron de la misma manera que los efectuados para el 2,4,6-triclorofenol en el caso anterior, analizando el ultrafiltrado a 276 nm. La regulación del pH no fue necesaria, dado el carácter CFNE del sustrato. En la tabla 3.1 están los correspondientes parámetros de la curva de calibración empleada en este caso.

Tabla 3.1: Máximos de absorción (MA) y valores de los límites de detección y cuantificación para cada sistema.

Sustrato	Ecuación curva calibración	MA nm	R	LD mgL ⁻¹	LC mgL ⁻¹
TCIF pH 4,6	$Y = 9,71 \times 10^{-3} X + 8,01 \times 10^{-3}$	295	0,9983	0,96	1,65
TCIF pH 7,4	$Y = 2,13 \times 10^{-2} X - 1,47 \times 10^{-2}$	315	0,9998	1,31	3,08
TCIF pH 6,0	$Y = 2,29 \times 10^{-2} X + 2,39 \times 10^{-2}$	295 y 315	0,9977	2,76	4,42
PC	$Y = 1,28 \times 10^{-2} X + 6,96 \times 10^{-3}$	276	0,9985	2,45	4,17
TBFNa	$Y = 8,92 \times 10^{-2} X - 5,24 \times 10^{-3}$	310	0,9923	1,21	2,37

3.7 Experimentos de precipitación de 2,4,6-tribromofenolato de sodio.

Sustrato modelo de CFEF.

3.7.1 Síntesis de 2,4,6-tribromofenolato de sodio.

Este sustrato modelo se preparó neutralizando 2,4,6-tribromofenol 0,01M con NaOH 0,01M, ambos disueltos en metanol. El sólido blanco obtenido fue rápidamente llevado a sequedad, previa evaporación del disolvente en una estufa a presión reducida y a 40 °C.

3.7.2 Formación del complejo TBF/CPDADMA/PA-18K2 poco soluble.

Éste fue obtenido adicionando 2,4,6-tribromofenolato de sodio a una disolución del complejo CPDADMA/PA-18K2 más eficiente. El precipitado resultante fue lavado exhaustivamente con agua libre de iones, hasta conductividad eléctrica constante de la fase líquida. Esta fue microfiltrada a presión reducida, utilizando para el efecto un microfiltro de tamaño de poro 0,20 µm. Con el complejo poco soluble

TBF/CPDADMA/PA-18K2 así obtenido, se procedió a hacer seis disoluciones saturadas, en contacto con un exceso del complejo sólido.

3.7.3 Efecto de la fuerza iónica sobre la solubilidad del complejo

TBF/CPDADMA/PA-18K2.

A cada una de las disoluciones anteriores, termoreguladas a 25 °C, se le agregaron volúmenes crecientes de otra de KNO₃ 1,0 M. De esta manera se pudo variar la fuerza iónica (I) del sistema desde 0,04 M a 1,0 M. En cada caso se microfiltraron 5 mL de sobrenadante a 30 °C, para conocer la correspondiente concentración de 2,4,6-tribromofenolato (C) a la longitud de onda de 310 nm. A partir de estos datos se cuantificó el aumento de la solubilidad, debido a la presencia de iones no comunes al complejo poco soluble, y se determinó el valor de este parámetro en agua pura.

3.8 Remoción simultánea de compuestos fenólicos.

3.8.1 Preparación de disoluciones utilizando una matriz real de agua

De un efluente situado a 50 m del deslinde norte de una planta de impregnación de madera, ubicada en la VII Región 10 Km al sur de la ciudad de Talca, se extrajo una muestra para ser usada como una matriz real de agua. Los sólidos totales suspendidos en ésta fueron removidos mediante microfiltración, empleándose una membrana Millipore de tamaño de poro de 0.45 µm. Después de esta operación, se verificó la ausencia total de sólidos suspendidos en la muestra, usando un rayo laser. A la muestra tratada de esta manera, se le determinó un valor de 157 µS para la

conductividad eléctrica y 6,84 de pH. El espectro UV de ésta mostró sólo un remanente de absorción cercano a la línea base no atribuible a ningún compuesto fenólico.

Con la muestra anterior se prepararon dos baterías de disoluciones conteniendo simultáneamente los tres compuestos fenólicos modelos y el complejo CPDADMA/PA-18K2 más eficiente en concentración $7,5 \times 10^{-3}$ M. En la primera batería se mantuvo constante la concentración de PC y TBFNa, ambas al valor $3,36 \times 10^{-5}$ M, mientras que la del TCIF se varió desde 5×10^{-5} M hasta 5×10^{-4} M. Así, este sustrato actuó como contaminante genérico. En la segunda batería este rol lo desempeñó el PC, haciendo variar su concentración desde $4,5 \times 10^{-4}$ M hasta $1,4 \times 10^{-4}$ M, manteniéndose constante la de los otros dos contaminantes modelos al mismo valor de $3,36 \times 10^{-5}$ M.

Para hacer predominar el contenido de TBFNa en la matriz de agua natural, se prepararon 100 mL de una disolución 8×10^{-4} M de este sustrato y con la concentración de cada uno de los dos restantes, fijada al doble del valor anterior $3,36 \times 10^{-5}$ M. Un volumen de 10 ml de esta disolución fue agregado a otro igual de complejo CPDADMA/PA-18K2 más eficiente 5×10^{-3} M. Esto se repitió cuatro veces, aumentando la concentración de complejo, hasta alcanzar el valor $2,24 \times 10^{-2}$ M. En cada caso, el precipitado correspondiente a la especie poco soluble TBF/CPDADMA/PA-18K2, fue separado mediante microfiltración para proceder al análisis del sobrenadante, previa regulación del pH al valor 6,0 para conseguir la coexistencia del TCIF en su forma neutra e ionizada.

3.8.2 Experimentos de ultrafiltración.

Cada una de las disoluciones anteriores fue ultrafiltrada de acuerdo al procedimiento ya descrito en el punto 3.4.2. El contenido total de los tres sustratos modelos en el ultrafiltrado, se determinó en cada caso a partir de la absorción total en el rango 200 nm a 400 nm, debido a la superposición de bandas que presentan los correspondientes espectros UV. Para el efecto, se procedió a planimetrearlos, utilizando un planímetro Daro Reiss. La respectiva curva de calibración presentó un comportamiento no lineal, aunque altamente reproducible. En efecto, los valores de absorción total, obtenidos de una serie de mediciones al diluir una disolución madre conteniendo TCIF 1×10^{-3} M y los otros dos en concentración $6,72 \times 10^{-5}$ M, quedaron incluidos en la curva de calibración sin presentar una dispersión significativa. Lo mismo ocurrió, cuando se repitió este procedimiento usando una disolución madre 9×10^{-4} M de PC, manteniendo las otras dos en el valor $6,72 \times 10^{-5}$ M.

4. RESULTADOS y DISCUSIÓN

De acuerdo a la metodología descrita en el punto 3.2, se obtuvieron los complejos interpolielectrólitos CPDADMA/PA-18K2 solubles en agua, con grados de conversión de 15%, 25% y 50%. Los espectros de fluorescencia de las correspondientes disoluciones, utilizando pireno como sonda, mostraron en forma directa y fehaciente la formación de microagregados hidrofóbicos en cada caso. Contando con esta evidencia, se procedió a realizar los correspondientes experimentos de ultrafiltración.

4.1 Experimentos de ultrafiltración.

4.1.2 Retención de 2,4,6-triclorofenol. Sustrato modelo de CFEDN y CFEDI.

Los resultados de retención de TCIF mediante UFSP, obtenidos en estos experimentos se expresan en términos del parámetro llamado coeficiente de retención, que mide la eficiencia de la ultrafiltración. Este se define por la relación:

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0}$$

donde, C_0 y C_p representan la concentración de sustrato inicial y en el ultrafiltrado, respectivamente.

Expresando R en términos de porcentaje, los correspondientes valores de este parámetro que se determinaron en la remoción del TCIF a pH 4,6 con el complejo CPDADMA/PA-18K2 y a los tres grados de conversión seleccionados, se resumen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Porcentaje de retención de 2,4,6-triclorofenol a pH = 4,6 con CPDADMA/PA-18K2 a los tres grados de conversión.

CPDADMA/PA-18K2 $\theta = 50 \%$			CPDADMA/PA-18K2 $\theta = 25 \%$			CPDADMA/PA-18K2 $\theta = 15 \%$		
C_0 mgL ⁻¹	C_p mgL ⁻¹	% R	C_0 mgL ⁻¹	C_p mgL ⁻¹	% R	C_0 mgL ⁻¹	C_p mgL ⁻¹	% R
32,8	0,95	97,1	36,2	1,74	95,2	30,3	1,97	93,5
44,1	1,41	96,8	45,4	2,27	95,0	39,5	2,88	92,7
64,9	2,21	96,6	55,9	3,07	94,5	52,9	4,44	91,6
78,1	2,89	96,3	65,3	4,24	93,5	60,8	5,59	90,8
93,6	3,65	96,1	73,9	5,69	92,3	73,7	7,96	89,2
-	-	-	83,9	6,46	92,3	82,5	9,49	88,5
-	-	-	92,7	7,60	91,8	88,3	10,4	88,2
-	-	-	-	-	-	92,1	11,1	88,1

De la tabla 4.1 se desprende que el porcentaje de retención de TCIF aumenta con θ y disminuye levemente con el incremento de la concentración inicial. Este comportamiento se evidencia más claramente en la figura 4.1.

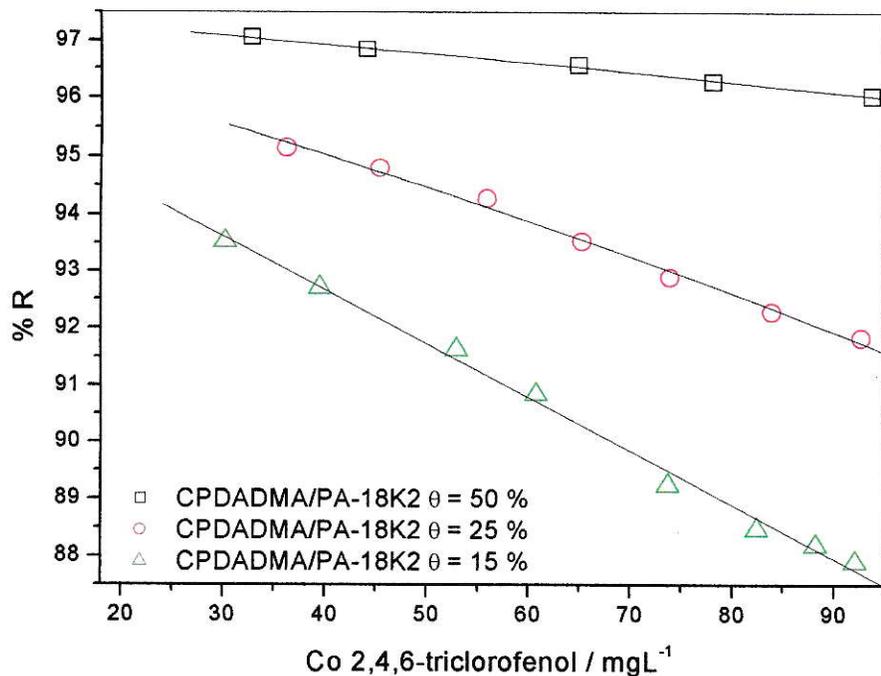


Figura 4.1: Curvas de retención de 2,4,6-triclorofenol a pH 4,6 con el complejo CPDADMA/PA-18K2 a los tres grados de conversión.

El comportamiento observado en función del grado de conversión puede ser fácilmente explicado en términos del proceso que prima en la retención del sustrato. En efecto, de acuerdo al valor 6,0 que tiene el pKa del TCIF, en la cofase acuosa, éste se encuentra en un equilibrio ácido-base. Como se estableció, la forma molecular del TCIF puede solubilizarse en los microdominios hidrofóbicos formados por el complejo, mientras que la especie cargada puede asociarse electrostáticamente a los grupos catiónicos de su corona. Dado que a pH 4,6 la concentración de la primera forma es 25 veces mayor que la correspondiente a la especie cargada, la remoción de TCIF en este caso es esencialmente vía solubilización. Es claro que a valores más altos de θ , el polielectrólito PA-18K2, que porta cadenas alquílicas laterales, ha neutralizado un

mayor número de cargas positivas del componente catiónico. Consecuentemente, el aumento del grado de conversión le confiere una mayor hidrofobicidad a los núcleos del complejo, incrementando su capacidad para solubilizar TCIF neutro. A este proceso debe coayudar el menor número de grupos catiónicos que presenta la corona con θ , que dificultan el paso de este sustrato neutro hacia el interior de los núcleos. La asociación territorial del TCIF ionizado a estos grupos también coopera para la retención del sustrato, mediante UFSP. Esto explicaría el orden de retención CPDADMA/PA-18K2 ($\theta = 50\%$) > CPDADMA/PA-18K2 ($\theta = 25\%$) > CPDADMA/PA-18K2 ($\theta = 15\%$) que se observa en la figura 4.1.

A pH 7,4 se obtuvieron los resultados que se resumen en la tabla 4.2 y que se representan en la figura 4.2.

Tabla 4.2: Retención de 2,4,6-triclorofenol a pH = 7,4 con CPDADMA/PA-18K2 a los tres grados de conversión.

CPDADMA/PA-18K2 $\theta = 50\%$			CPDADMA/PA-18K2 $\theta = 25\%$			CPDADMA/PA-18K2 $\theta = 15\%$		
C_0 mgL ⁻¹	C_p mgL ⁻¹	% R	C_0 mgL ⁻¹	C_p mgL ⁻¹	% R	C_0 mgL ⁻¹	C_p mgL ⁻¹	% R
14,8	7,6	48,6	14,8	6,6	55,1	14,8	5,2	65,1
21,4	11,9	44,3	26,0	12,9	50,4	25,3	11,0	56,4
27,6	16,0	41,9	35,9	18,6	48,1	34,0	16,3	52,2
32,3	18,9	41,5	48,4	25,7	47,0	46,7	23,6	49,5
43,8	25,6	41,6	55,9	30,2	46,0	55,7	28,6	48,6
52,9	32,3	38,9	63,5	34,2	46,1	61,3	31,7	48,3
64,9	41,0	36,9	70,4	38,2	45,7	69,7	36,4	47,8
75,0	48,4	35,5	75,9	41,6	45,2	78,3	41,1	47,5
83,7	54,5	34,9	83,3	45,8	45,0	92,7	48,7	47,5
91,3	59,9	34,4	87,7	48,1	45,2	96,3	51,2	46,8
97,9	64,2	34,4	92,0	50,3	45,3	-	-	-

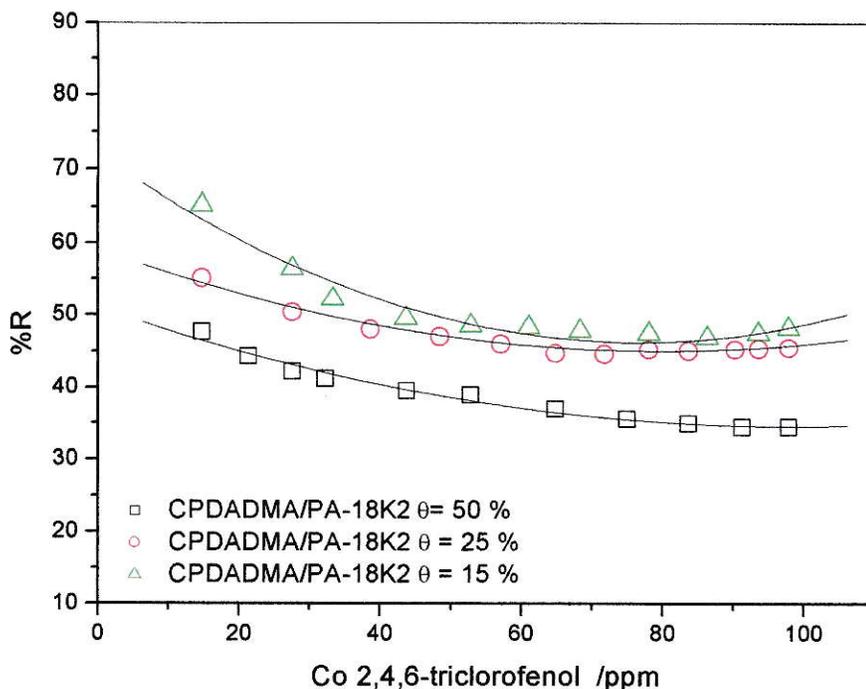


Figura 4.2: Retención de 2,4,6-triclorofenol con el complejo CPDADMA/PA-18K2 a los tres grados de conversión y pH = 7,4.

Tanto en la tabla 4.2 como en la figura 4.2, se observa claramente que el porcentaje de retención aumenta a medida que θ decrece. A este valor de pH la concentración de TCIF ionizado es 25 veces mayor que la correspondiente a la especie neutra. Entonces, en este caso la vía de retención principal es la asociación territorial del sustrato a los grupos cargados positivamente, que hay en la corona del complejo. El incremento que experimenta el número de estos grupos catiónicos con la disminución de θ , explica que la capacidad de retención del complejo aumente. A este proceso de asociación debe cooperar el de solubilización. Sin embargo, la contribución de éste sería poco significativa, ya que en ninguno de los tres casos se

alcanza siquiera la mínima capacidad de retención que se determinó a pH ácido, tal como lo muestra la figura 4.3.

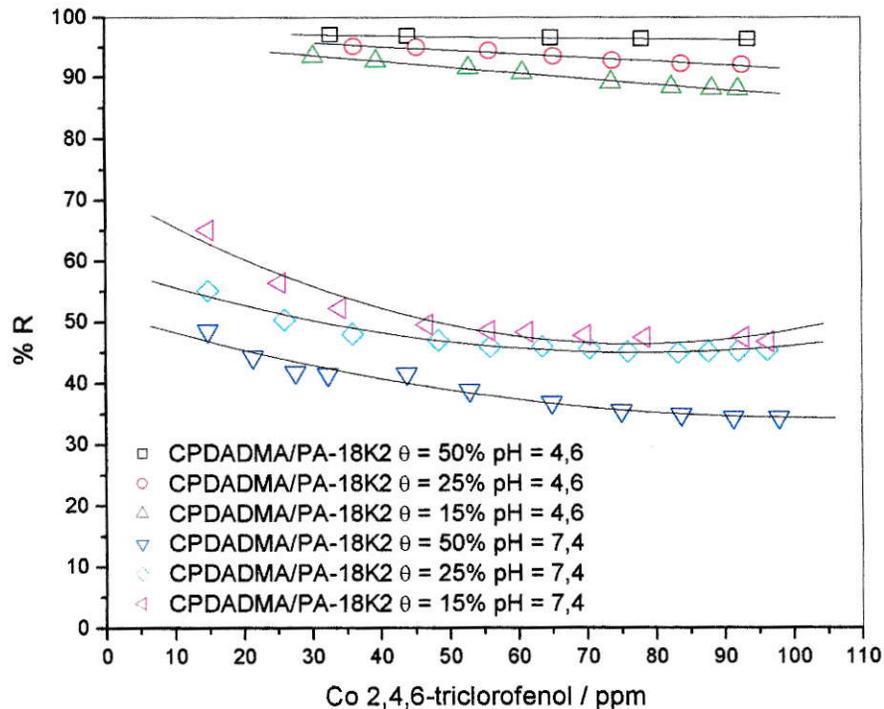


Figura 4.3 : Retención de 2,4,6-triclorofenol con el complejo CPDADMA/PA-18K2 a pH 4,6; pH 7,4 y tres grados de conversión

De la figura 4.3 se desprende que en ambas vías de retención (solubilización y asociación electrostática), el complejo con un 25 % de conversión presenta una capacidad intermedia para retener TCIF, comparada con las que tiene a los otros dos valores de θ . Esta situación de compromiso que exhibe el complejo CPDADMA/PA-18K2 con $\theta = 25\%$, lleva a seleccionarlo como el más eficiente (CME) para remover compuestos fenólicos tipo CFEDN y CFEDI.

Los resultados obtenidos para la retención del TCIF soportada en el CME a pH 6,0 se representan en la figura 4.4. En ésta se incluyen las obtenidas a los otros dos valores de pH, para fines comparativos

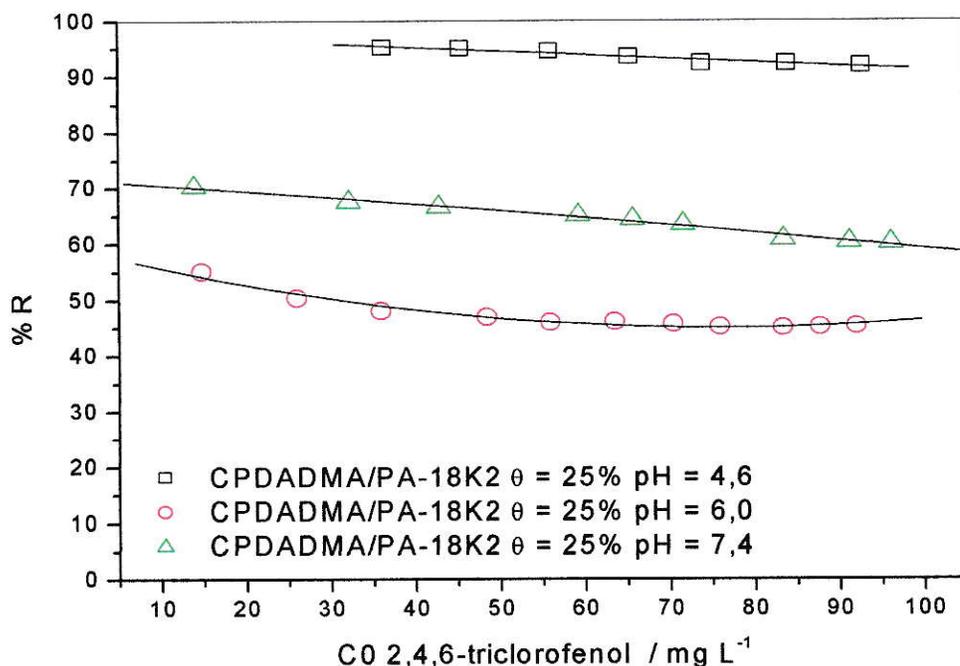


Figura 4.4: Retención de 2,4,6-triclorofenol con CME a tres valores de pH.

Tal como se estableció, a pH 6,0 coexisten ambas formas del TCIF en igualdad de concentraciones; luego tanto la solubilización como la asociación territorial deben estar presentes como vías de retención del sustrato. La figura 4.4 muestra que a las concentraciones límites iniciales de TCIF, de 14 mgL⁻¹ y 96,2 mgL⁻¹, se alcanzó un porcentaje de retención de 70 % y 60 %, respectivamente. Además, en la figura 4.4 se observa que la curva de retención obtenida a pH 6,0 está levemente más cercana a la determinada a pH 7,4. Este comportamiento puede interpretarse como debido a

un ligero predominio de la asociación territorial, como vía de retención del TCIF a pH 6,0.

4.1.3 Retención de p-cresol. Sustrato modelo de CFNE.

En este caso, los experimentos de ultrafiltración se realizaron con el CME y al pH 5,9 del sistema. Dado el carácter de CFNE del PC ($pK_a = 10,2$), la única vía para retenerlo mediante UFSP es solubilizándolo parcialmente en los microentornos hidrofóbicos del complejo. De esta manera, el PC queda distribuido entre éstos y la cofase acuosa. En la figura 4.5 se representan los correspondientes resultados obtenidos para el porcentaje de retención de este sustrato, junto a los determinados para el TCIF a pH 6,0.

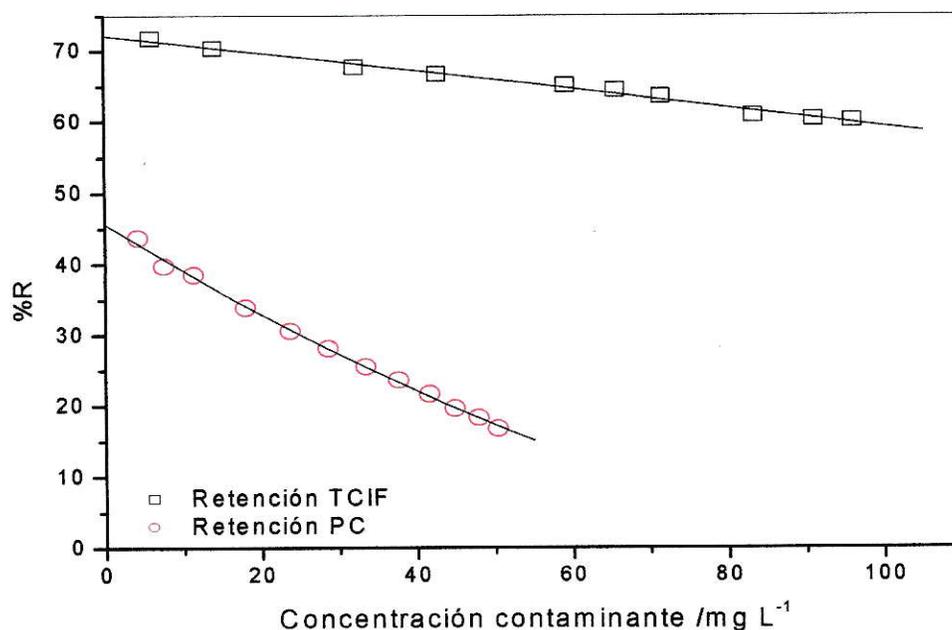


Figura 4.5: Retención de 2,4,6-triclorofenol y p-cresol a pH 6,0 con CME.

En la figura 4.5 se observa que la retención máxima de PC con el CME alcanza sólo un 44 %, evidenciando este valor una drástica disminución en la capacidad del CME para remover un compuesto tipo no electrolito, con respecto a la que presenta para abatir el TCIF. Este porcentaje de retención, relativamente bajo, puede explicarse como debido a que los grupos catiónicos de la corona ofrecen resistencia al paso de sustrato apolar, dificultando su incorporación al interior del núcleo hidrofóbico, que es la única vía de retención posible en este caso.

4.2 Experimentos de precipitación.

4.2.1 Remoción de 2,4,6-tribromofenolato de sodio. Sustrato modelo de CFEF.

La remoción de este tipo de compuesto fenólico, que en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado, se consigue en una proporción significativa por simple precipitación. En efecto, la unión química del tribromofenolato a los grupos amonio cuaternario de la corona del complejo produce una especie poco soluble, que se denota por TBF/CPDADMA/PA-18K2. El análisis de la disolución saturada de éste a 25 °C mostró una concentración de 375 mgL⁻¹ de TBFNa. No obstante, este relativamente alto contenido de sustrato fue retenido totalmente mediante una ultrafiltración ulterior.

4.2.2 Efecto de la fuerza iónica sobre la solubilidad de TBF/CPDADMA/PA-18K2.

Realizando el experimento descrito en el punto 3.7, se determinó el efecto de la fuerza iónica (I) sobre la solubilidad (s) del complejo TBF/CPDADMA/PA-18K2 formado. Los correspondientes resultados obtenidos se dan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Solubilidad del complejo TBF/CPDADMA/PA-18K2 a distintos valores de I .

I / M	0,04	0,16	0,36	0,64	1,0
s / mgL^{-1}	513	617	832	1072	1349

Los valores de la tabla 4.3 muestran que la solubilidad del complejo TBF/CPDADMA/PA-18K2 aumenta en forma significativa con la fuerza iónica. Esto es, más de un 100 % al variar I desde 0,04 M hasta 1,0 M. Con estos datos se confeccionó un gráfico de $\log s$ versus $I^{1/2}$, que se muestra en la figura 4.6, para determinar por extrapolación a fuerza iónica cero el correspondiente valor de s .

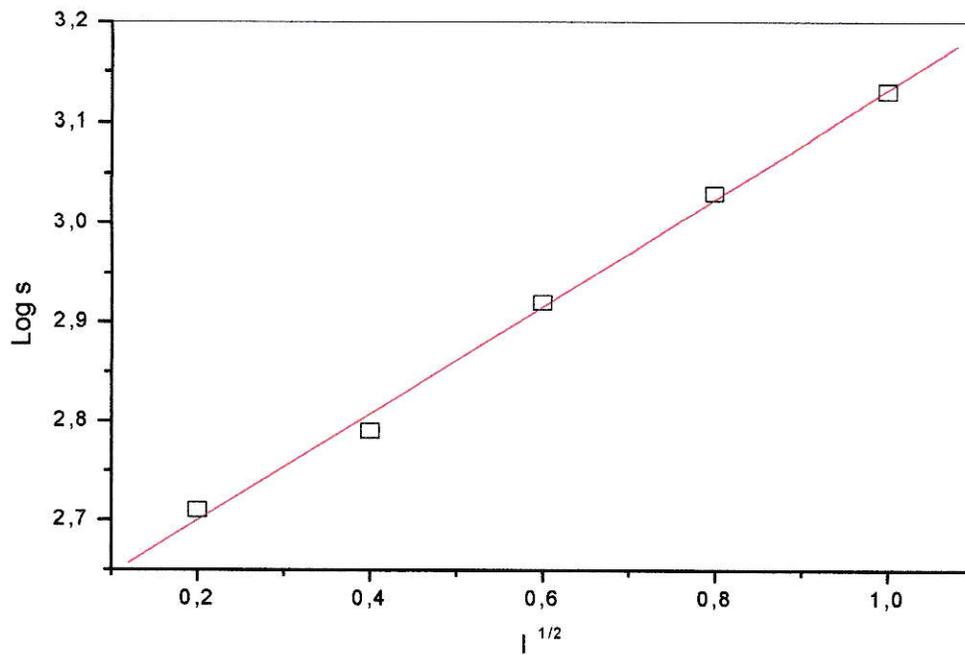


Figura 4.6: Solubilidad del complejo TBF/CPDADMA/PA-18K2 a distintos valores de I.

A partir del comportamiento lineal que se observa en la figura 4.6, se determinó un valor de 389 mgL^{-1} para la solubilidad de la especie TBF/CPDADMA/PA-18K2 a $I^{1/2} = 0$. Este alto valor confirma el de 375 mgL^{-1} , obtenido para la solubilidad del complejo en agua pura.

4.3 Experimentos con la matriz de agua real.

Esta muestra fue analizada, previamente a su utilización en los experimentos de remoción simultánea de los sustratos modelos. Para el efecto se utilizó la misma técnica UV que en los experimentos anteriores, no detectándose la presencia de contaminantes fenólicos. Esto se puede deber a que: i) el agua no los contenía o ii) su concentración era más baja que el límite de detección del equipo. No obstante, atendiendo a su procedencia no podía obviarse la presencia de otros sustratos orgánicos, que pudiesen competir con la remoción de compuestos fenólicos modelos. Dado que como objetivo principal de este trabajo se planteó la determinación de la capacidad del complejo CPDADMA/PA-18K2 para retener este tipo de compuestos, se procedió a contaminar deliberadamente la muestra de agua con los sustratos modelos, haciendo cumplir cada vez a uno de éstos el papel de contaminante genérico.

4.3.1 2,4,6-triclorofenol y p-cresol como contaminantes genéricos.

En la tabla 4.4 se resumen las concentraciones de cada sustrato y la suma total de éstas usadas en los experimentos, cuando el TCIF actuó como contaminante genérico en la matriz de agua real.

Tabla 4.4: Porcentaje de retención de fenoles totales cuando el TCIF actúa como contaminante genérico

C ₀ TCIF mgL ⁻¹	C ₀ PC mgL ⁻¹	C ₀ TBFNa mgL ⁻¹	C ₀ total mgL ⁻¹	% R
13,5	3,6	11,9	29,0	92,3
19,7	3,6	11,9	35,2	84,4
49,4	3,6	11,9	64,9	70,2
79,0	3,6	11,9	94,5	65,8
100	3,6	11,9	115,5	59,3

En la tabla 4.4 se observa que el porcentaje de retención varía con la concentración total, desde un 59,3% a un 93,3% para la retención simultánea de los tres sustratos modelos. Para lograr estos valores comparable con los alcanzados para la remoción de sólo TCIF desde agua pura, fue necesario aumentar 7,5 veces la concentración del complejo más eficiente.

Los resultados de retención obtenidos cuando el PC cumple el rol de contaminante genérico se resumen en la tabla 4.5.

Tabla 4.5: Porcentaje de retención fenoles totales cuando PC actúa como contaminante genérico.

C ₀ PC mgL ⁻¹	C ₀ TCIF mgL ⁻¹	C ₀ TBFNa mgL ⁻¹	C ₀ total mgL ⁻¹	% R
15,4	6,6	11,9	33,9	93,7
27,0	6,6	11,9	45,5	87,6
37,8	6,6	11,9	56,3	76,7
43,3	6,6	11,9	61,7	66,5
48,7	6,6	11,9	67,2	57,0

En ésta se observa, que con el aumento de 7,5 veces la concentración del complejo CPDADMA/PA-18K2, la remoción de la mezcla que contiene mayoritariamente PC llega hasta un 93,7 %. Este porcentaje de retención es superior al logrado para la separación de sólo PC, utilizando el complejo a la concentración $1 \times 10^{-3} \text{M}$. Ambas series de resultados se representan en la figura 4.7 para fines comparativos.

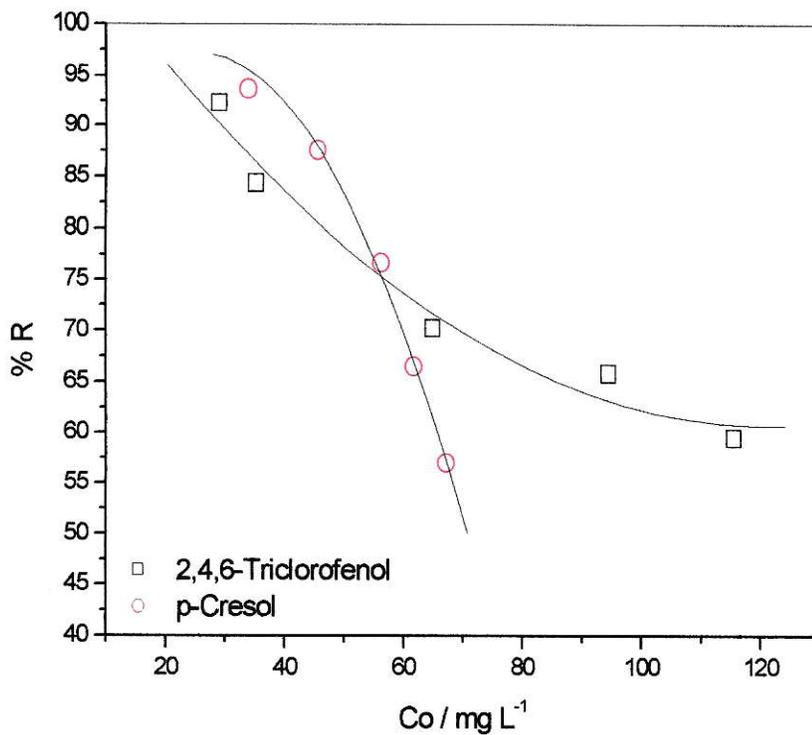


Figura 4.7: Retención de fenoles totales en una matriz de agua real, cuando el TCIF y el PC actúan como contaminantes genéricos.

La figura 4.7 muestra que en ambos casos, a concentraciones totales bajas de la mezcla de contaminantes, el porcentaje de retención tiende a aumentar rápidamente. No obstante, a valores más altos de concentración total la capacidad de remoción del complejo exhibe un decaimiento mucho más drástico al estar presente el PC como componente mayoritario en la mezcla.

4.3.2 2,4,6-tribromofenolato de sodio como contaminante genérico.

En este caso, para obtener una remoción de la mezcla de contaminantes comparable a la conseguida en los dos casos anteriores, desde una disolución que contenía 141 mgL^{-1} de TBFNa, $6,6 \text{ mgL}^{-1}$ de TCIF y $3,6 \text{ mg L}^{-1}$ de PC, (concentración total= 151 mgL^{-1}), fue necesario aumentar aún más la concentración de complejo. Los resultados obtenidos en estas condiciones se muestran en la tabla 4.6 y se representan en la figura 4.8.

Tabla 4.6: Porcentaje de retención de fenoles totales cuando el TBFNa actúa como contaminante genérico.

CPDADMA/PA-18K2 M	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$3,75 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$
% R	90,0	87,8	84,7	79,6	76,0

La dependencia del porcentaje de retención con la concentración de complejo CPDADMA/PA-18K2 se muestra en la figura 4.8.

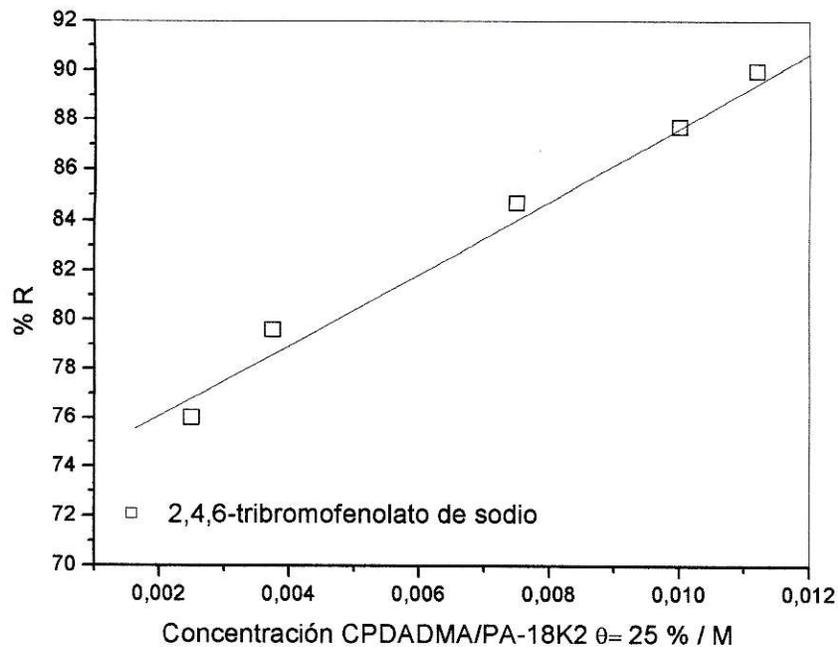


Figura 4.8: Retención de compuestos fenólicos variando la concentración del complejo CPDADMA/PA-18K2 $\theta = 25\%$.

La figura 4.8 muestra un comportamiento casi lineal para la dependencia del porcentaje de retención con la concentración de complejo. Tanto de la figura 4.8 como de la tabla 4.6 se desprende que utilizando el complejo a la misma concentración anterior ($7,5 \times 10^{-3}\text{M}$) sólo se alcanza una retención máxima de un 86,3 %. Sólo a la concentración $1,12 \times 10^{-2}\text{M}$ del complejo se consiguió retener los fenoles totales de la matriz de agua real en un 90 %. Esto es, en un porcentaje comparable a los obtenidos en los dos casos anteriores.

4.4 Comparación de resultados.

4.4.1 2,4,6-triclorofenol.

La remoción de este contaminante también ha sido investigada mediante otras técnicas. Para fines comparativos, los resultados informados se representan en la figura 4.9 junto a los obtenidos en este trabajo para la remoción del mismo sustrato.

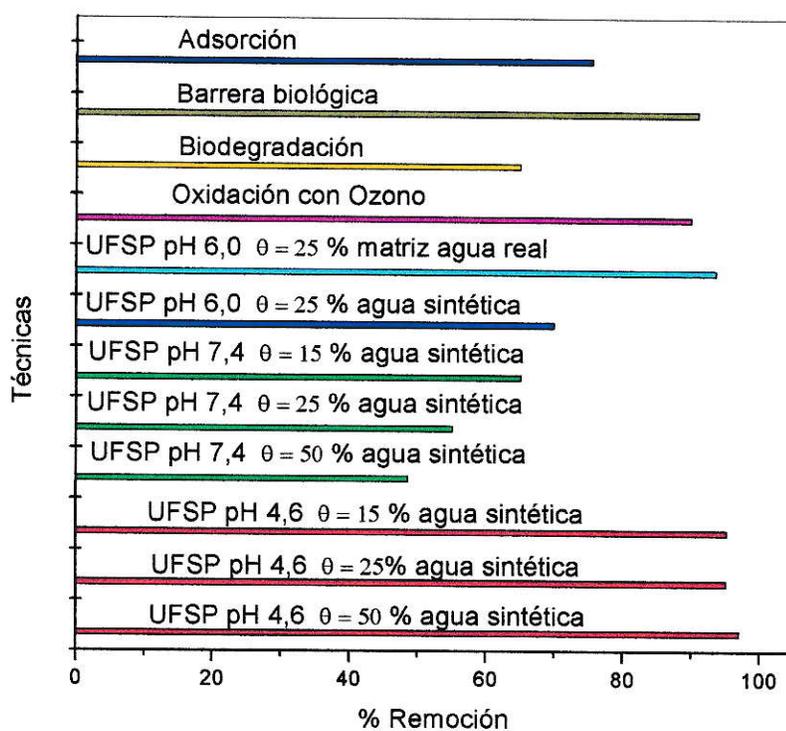


Figura 4.9: Porcentaje de remoción de 2,4,6-triclorofenol mediante distintas técnicas

En la figura 4.9 se observa que, a pH ácido y a los tres grados de conversión, la remoción de este sustrato desde agua sintética es comparable a las logradas degradándolo con ozono (Graham y col, 2003) y en una barrera biológica permeable (Razavi-Shirazi & Veenstra, 2000); 90% y 91%, respectivamente. Como se ha establecido, la solubilización en los microentornos hidrofóbicos formados por el complejo CPDADMA/PA-18K2 es la vía principal de retención del sustrato a pH ácido. Cuando a pH básico predomina la asociación electrostática en calidad de tal, se observa que el complejo CPDADMA/PA-18K2 disminuye su capacidad para remover TCIF, comparada con las dos técnicas anteriores. No obstante, es similar a la alcanzada por biodegradación en un reactor anaeróbico (Wang y col, 2000). En la figura 4.9, también se ve que la reducción del pH hasta el valor 6,0 aumenta la retención que presenta el complejo más eficiente (CME) sólo en un 5 %, con respecto a la máxima determinada a pH básico. En el caso de la remoción de fenoles totales desde la matriz de agua real, con predominancia de TCIF en la mezcla de contaminantes, con el incremento de 7,5 veces la concentración de CME en el sistema se consigue un porcentaje de remoción de un 92 %. Este valor es mayor que el logrado adsorbiendo el TCIF sobre un soporte de alumina, desde una mezcla con 2,4-diclorofenol y pentaclorofenol en disolución acuosa (Danis y col, 2000); siendo similar a la obtenida por medio de su oxidación con ozono (Graham y col, 2003) y degradándolo en la barrera biológica permeable (Razavi-Shirazi & Veenstra, 2000).

4.4.2 p-cresol.

En la figura 4.10 se comparan los porcentajes de remoción de este sustrato obtenidos en este trabajo con los alcanzados degradándolo con ozono (Fang & Zhou, 2000) y en un biorreactor anaeróbico (Gul y col, 1999).

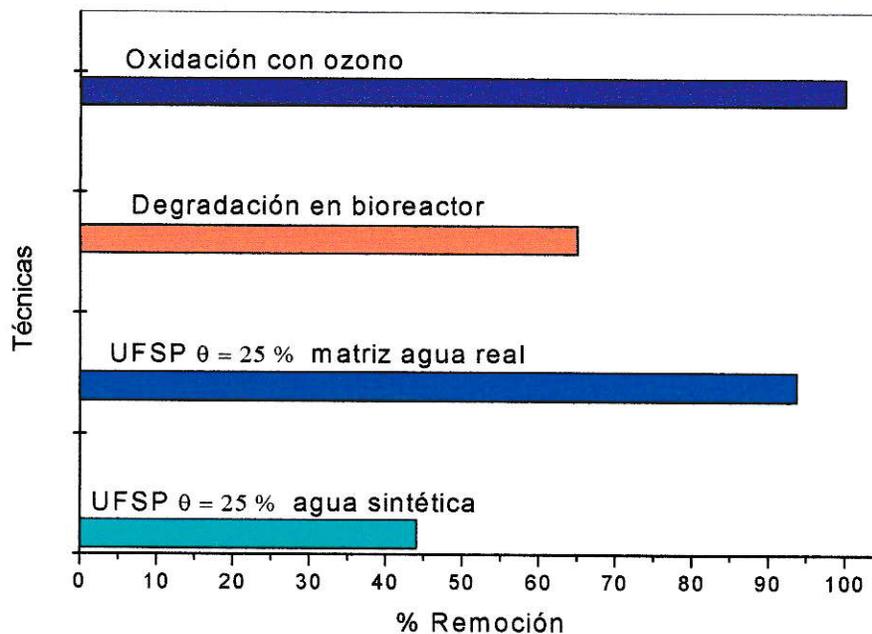


Figura 4.10: Porcentaje de remoción de p-cresol mediante distintas técnicas.

En la figura 4.10 se observa que la retención de p-cresol con el complejo más eficiente desde agua sintética al pH del sistema, es menor que la obtenida por degradación en el biorreactor anaeróbico (Gul y col, 1999) y por oxidación con ozono (Fang & Zhou, 2000). Sin embargo, con el incremento de 7,5 veces la concentración del complejo en la matriz de agua real se sobrepasa a la remoción conseguida por biodegradación y se minimiza a un 7% la diferencia con respecto a la lograda con

ozono. En estos dos últimos casos el contaminante modelo estaba mezclado con fenol y con diversos compuestos orgánicos en las respectivas disoluciones.

4.4.3 2,4,6-tribromofenolato de sodio.

Tal como fue establecido, es el compuesto fenólico más utilizado en la impregnación de la madera, al menos en nuestro país. Sin embargo, mediante una extensiva revisión bibliográfica realizada en bases internacionales de datos sólo fue posible encontrar un trabajo. Este se refiere a la caracterización fisicoquímica y espectroscópica del sustrato, que se encuentra en el aserrín de aserraderos de la provincia del Bío-Bío, y no a su remoción (Gutierrez y col, 2002). Este sorprendente hecho le confiere un valor adicional a los resultados obtenidos en este trabajo.

Nota.

Los porcentajes máximos de remoción informados en este trabajo corresponden a los que la técnica de análisis utilizada permitió determinar. Sin embargo, el perfil de cada una de las curvas de retención muestra un comportamiento ascendente en la zona de alta dilución de sustrato inicial. De lo cual se infiere que a concentraciones menores de compuestos fenólicos disueltos, la capacidad del complejo CPDADMA/PA-18K2 para removerlos pudiese ser aún mayor.

4.5 Recomendaciones para instalar una unidad de ultrafiltración.

El conjunto de resultados obtenidos en este trabajo de laboratorio, que presentan a los complejos CPDADMA/PA-18K2 como sistemas muy prometedores para la remoción de compuestos fenólicos, deberían ser considerados como antecedentes importantes en una propuesta de aplicación a escala industrial. Para el efecto se requiere de un estudio experimental del proceso UF a nivel de banco que permita evaluar dos parámetros fundamentales de operación. Estos son, el flujo a través de la membrana y el área total de la superficie de ésta. Contando con estos, es posible determinar el factor de conversión del proceso UF, que da cuenta de la cantidad de agua de alimentación que es recuperada como permeado en una unidad de ultrafiltración. En la figura 4.11 se esquematiza el funcionamiento básico de una de éstas.

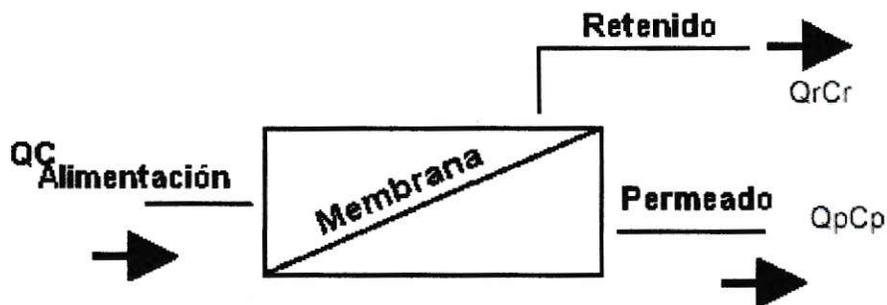


Figura 4.11:Esquema del funcionamiento básico de una unidad de ultrafiltración

En el esquema, Q , Q_p y Q_r representan los caudales de alimentación, del permeado y del retenido, respectivamente. C , C_p y C_r corresponden a la concentración del sustrato en cada uno de los caudales. El factor de conversión se expresa normalmente en términos de porcentaje y su determinación requiere de la aplicación de los correspondientes balances de masas relacionados con las variables anteriores.

El área de la membrana es una variable importante de diseño que no puede ser modificada durante la operación. Por consiguiente, la membrana más adecuada se debe elegir en la etapa de diseño. El gradiente de presión a través de la membrana es otra variable que hay que considerar, ya que condiciona las velocidades de flujo de los tres caudales. A pesar que se trata de una variable de operación, que sí puede ser modificada en el transcurso de ésta, también tiene que ser especificada en la etapa de diseño. Para este propósito se debe tener en cuenta el requerimiento principal exigido al proceso.

En el caso de utilizar el complejo CPDADMA/PA-18K2 más eficiente para soportar la ultrafiltración de compuestos fenólicos, el requerimiento es que, a partir de un agua de alimentación que los contenga a la concentración C , se obtenga un buen caudal de permeado con la mínima concentración C_p de compuestos fenólicos posible. Éstos deben permanecer a una concentración C_r en el retenido, soportados sobre el complejo CPDADMA/PA-18K2, que no permea la membrana UF. El estudio realizado en este trabajo, a escala de laboratorio y utilizando el complejo CPDADMA/PA-18K2 más eficiente en concentración variable, arroja resultados cuantitativos importantes de este tipo. En efecto, se informan datos de concentraciones iniciales de CFED, CFNE y CFEF, disueltos en agua y los correspondientes porcentajes máximos de retención conseguidos, cuando están presentes en el sistema por separado o bien cuando uno actúa como contaminante genérico en una mezcla de ellos. Por consiguiente y de

acuerdo al funcionamiento básico de la técnica UF, tales resultados aportan una información fundamental a los ingenieros expertos encargados de encontrar la ecuación de diseño, que satisfaga más eficazmente el requerimiento principal exigido al proceso UFSP.

El diseño completo de la unidad de UFSP estará destinado a su funcionamiento en aserraderos y/o en plantas de impregnación de madera, que se ubican principalmente en la VIII región. En cada caso se deberá determinar si conviene una unidad de UFSP fija o móvil, dependiendo de si la magnitud de los volúmenes de aguas a tratar es grande o relativamente pequeña. Además, se tendrá que considerar el acoplamiento previo de unidades de filtración y microfiltración para separar sólidos suspendidos. Esto es necesario para evitar el ensuciamiento prematuro de las membranas utilizadas.

5. CONCLUSIONES

- ◆ La capacidad que presenta el CPDADMA/PA-18K2 para retener 2,4,6-triclorofenol depende del grado de conversión del complejo y del pH del sistema.
- ◆ A pH = 4,6 y pH = 7,4 el mecanismo de retención de TCIF es vía solubilización en los núcleos hidrofóbicos y por asociación electrostática del sustrato a los grupos cargados de la corona del complejo, respectivamente.
- ◆ Cuando el TCIF está presente mayoritariamente como forma neutra en el sistema (pH= 4,6) el porcentaje de retención sigue el orden CPDADMA/PA-18K2 ($\theta = 50\%$) > CPDADMA/PA-18K2 ($\theta = 25\%$) > CPDADMA/PA-18K2 ($\theta = 15\%$), alcanzando un valor máximo de 97%. En cambio, cuando predomina como forma ionizada (pH =7,4) este orden se invierte y el porcentaje máximo de retención que presenta el CPDADMA/PA-18K2 ($\theta = 15\%$), se reduce a un 65%.
- ◆ El complejo CPDADMA/PA-18K2 con 25% de conversión presenta la mayor capacidad para retener simultáneamente la forma ionizada y neutra del TCIF. En condiciones de coexistencia de ambas formas en concentraciones comparables (a pH 6,0), este complejo retiene un máximo de 71% del sustrato.
- ◆ La retención máxima de p-cresol, modelo de CFNE, soportada en CPDADMA/PA-18K2 ($\theta = 25\%$) sólo llega a un 43 %.

- ◆ La solubilidad del complejo TBF/ CPDADMA/PA-18K2 ($\theta = 25\%$) es 389 mgL^{-1} a fuerza iónica cero y aumenta 3,5 veces cuando la fuerza iónica del sistema se incrementa hasta el valor 1.

- ◆ La remoción máxima de fenoles totales desde una matriz de agua real, cuando TCIF y PC están presentes como contaminantes genéricos alcanza los valores 92 % y 93 %, respectivamente. No obstante, la retención del PC disminuye mucho más rápidamente con la concentración inicial de fenoles totales, comparada con la observada para el TCIF.

- ◆ Una retención máxima de 90% de fenoles totales, cuando el TBFNa actúa como contaminante genérico, se consigue incrementando la concentración del complejo CPDADMA/PA-18K2 ($\theta = 25\%$) hasta un valor de $1,12 \times 10^{-2} \text{ M}$.

- ◆ Los resultados anteriores demuestran que los complejos CPDADMA/PA-18K2 poseen un gran potencial para soportar la remoción de compuestos fenólicos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Adamczak, H.; Materna, K.; Urbanski, R.; Szymanowski, J. 1999. *Journal of Colloid and Interface Science*. Rev.218: 359-368.
- Adviinicula, R.; Baba, A.; Kaneko F.1999. Functional Ultrathin multilayer assemblies. *ACsS PMSE*.
- Baek, K.; Kim, B. K.; Yang, J. W. 2003. *Desalination*. Rev. 156: 137-144.
- Baek, K.; Kim, B. K.; Yang, J. W. 2004. *Fresenius Environmental Bulletin*. Rev 13: 105-111.
- Baek, K.; Lee, H. H.; Yang, J. W. 2003.*Desalination*. Rev 158: 157-166.
- Barraza, R. G.; Olea, A. F.; Valdebenito, C. E.; Dougnac, V.; Fuentes, I. 2004. *Journal of Colloid and Interface Science*. Rev. 275: 434-438.
- Berdicheswsky K 1999. Lignum, Bosque, madera y tecnología. Rev. 42: 13.
- Broschek U .2003. *Unidad de investigación: Asociación de p-nitrofenolato a un polielectrólito catiónico*.
- Buchhammer, H. M.; Mende, M.; Oelmann, M. 2003. *Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects*. Rev. 218: 151-159.
- Buchhammer, H. M.; Petzold, G.; Lunkwitz, K. 2000. *Colloid and Polymer Science*. Rev. 278: 841-847.
- Cañizares P; Rodríguez J; Pérez A; Rodrigo M; Camarillo R.2005 Referencia: 1FD97-1722.
- Chaufer B.and Deratini A.1998. Nuclear and Chem.Management. Rev. 8: 175.
- Cheryam, M. 1986. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, 1°; Technomic Publishing Company.
- CORMA : <http://www.corma.cl/libro/pdf/unidad2.pdf>. 2005.
- Danis, T.G.; Albanis, T.A.; Petrakis, D.E.; Pomonis, P.J.1998. *Water Research*. Rev.32:295-302.
- Dautzenberg, H.; Koetz, J.; Linow, K. J.; Philipp, B.; Rother, G. 1991. *American Chemical Society*. Rev. 201: 295.
- Dautzenberg, H.; Kriz, J. 2003. *Langmuir* Rev.19: 5204-5211.

- Dautzenberg, H.; Hartmann, J.; Grunewald, S.; Brand, F. 1996. Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics. Rev.100: 1024-1032.
- Dautzenberg, H. 1997. Macromolecules Rev. 30: 7810-7815.
- Dharmawardana, U; Christian, S.H; Taylor, R. W; Scamehorn, J.F; Palmer, C.E; Hoffman, D.C. 218th National ACS Meeting 1999, New Orleans, LA. Abstract NUCL 110.
- Dougnac, V. 2003. Unidad de Investigación.Solubilización de p-nitrofenol en Micelas Intramoleculares.Efecto del Cosolvente Metanol .
- Fang, H.H.P; Zhou, G.M. 2000. Water Science and Technology. Rev. 42: 237-244.
- Gallo, H. D.; Acosta, E. J.; Scamehorn, J. F.; Sabatini, D. A. 2003. American Chemical Society. Rev.226: 589.
- Geckeler, K.E.and Volchek, K. 1996. Environmental Sci.Technol. Rev. 30:725.
- Graham, N.; Chu, W.; Lau, C. 2003. *Chemosphere*. Rev.51: 237-243.
- Gul, S.; Seringag, O.;Boztepe, H. 1999. Turk J Chem. Rev.23: 21-26.
- Gutierrez, M.; Becerra, J.; Barra, R. 2002. Bol.Soc.Chil.Quím. Rev. 47: 485-493.
- Gzara, L.; Dhahbi, M. 2001. Desalination. Rev. 137: 241-250.
- Huang, Y.C.and Koseoglu, S.S. 1993. Waste Management. Rev.13: 481.
- Hong, J. J.; Yang, S. M.; Lee, C. H.; Choi, Y. K.; Kajiuchi, T. 1998. Journal of Colloid and Interface Science. Rev.202: 63-73.
- Juang, R. S.; Xu, Y. Y.; Chen, C. L. 2003. Journal of Membrane Science. Rev.218: 257-267.
- Katpol. 2005. <http://www.katpol.de>
- Kim, J.; Kim, C.; Kim, D.; Kim, S.; Park, S.; Lee, M.; Lim, J. 2003.*Sep.Sci.Technol.* Rev.38: 1791-1811.
- Kotz, J.; Kosmella,S.; Tauer, K. 2001. Prog.Polym Sci. Rev.26: 1199-1232.

- Manual del Grupo Andino para la Preservación de la Madera. 1998. Carvajal (eds). Capitulo 1-3.
- Materna, K.; Goralska, E.; Sobczynska, A.; Szymanowski, J. 2004. Green Chemistry. Rev. 6: 176-182.
- Mende, M.; Petzold, G.; Buchhammer, H. M. 2002. Colloid and Polymer Science. Rev. 280: 342-351.
- Mikheikin, S.V; Kovalena, V.L., and Petrov, M.R. 1999. Interpolyelectrolyte complexes as a barrier to radionuclide migration within soil. WM'99 Conference.
- Mikheikin, S.V. 1999. Polimeric coats for contaminated surfaces localization .Report for 1st. RCM.
- Nguyen, Q.T.; Aptel, P. and Neel, J. 1980. J. Membrane Sci. Rev. 6: 71.
- Olea, A. F.; Barraza, R. G.; Fuentes, I.; Acevedo, B.; Martínez, F. 2002. *Macromolecules*. Rev 35: 1049.
- Poblete, P.M. 2003. Referencia Interna. Laboratorio Fisicoquímica. Facultad de Ciencias .Universidad de Chile.
- Poblete, P.M . 2003. Unidad de Investigación. Precipitación de Pentaclorofenolato y Cation Cobre con Polielectrolitos.
- Razavi-Shirazi, F.; Veenstra, J.N. 2000. Water Environment Research. Rev 72: 460-468.
- Rose, M. C. 1999. Lignum. Rev. 6:7.
- Sabat`e, J.; Pujol`a, M.; Llorensy, J. 2002. Journal Colloid and Int.Sci. Rev.246: 157-163.
- SAG. 1999. Resolución exhenta N°2226. Suspende la Importación, fabricación, venta y aplicación de pentaclorofenol.
- Scamehorn, J.F.; Taylor, R.W.; Taylor, C.E. 1997. Final Report US. Department of Energy
- Shinoda, K. 1991. Langmuir. Rev. 7: 2877.
- Smith, B. M.; Todd, P.; Bowman, C. N. 1995. Sep.Sci.Technol. Rev. 30: 3849-3859.
- Strathman, H. 1980. Sep.Sci.Technol. Rev.15: 1135.
- Tangvijitsri, S.; Saiwan, C.; Soponvuttikul, C.; Scamehorn, J. 2002. Sep.Sci.Technol. Rev. 37: 993-1007.

- The Merck Index. Eleventh edition, 1517.
- Tung, C. C.; Yang, Y. M.; Chang, C. H.; Maa, J. R. 2002. Waste Management. Rev. 22: 695-701.
- Wang, C.C.; Lee, C.N.; Lu, C.J.; Chuang, M.S.; Huang, C.Z. 2000. *Chemosphere*. Rev.41: 1873-1879.
- Yurlova, L.; Kryvoruchko, A.; Kornilovich, B. 2002. Desalination. Rev. 144: 255-260.

ANEXOS

ANEXO 1

Ministerio Secretaría General de la Presidencia

ESTABLECE NORMA DE EMISIÓN PARA LA REGULACIÓN DE CONTAMINANTES ASOCIADOS A LAS DESCARGAS DE RESIDUOS LÍQUIDOS A AGUAS MARINAS Y CONTINENTALES SUPERFICIALES

DECRETO Nº 90 / - 30 de Mayo 2000

PUBLICADO DIARIO OFICIAL: 7 Marzo 2000

VISTOS:

Lo establecido en la Constitución Política de la República en su artículo 19 Nº 8 y 32 Nº 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. Nº 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 Nº 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 1º de junio de 1996; la resolución exenta Nº 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 Nº 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 Nº 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 Nº 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 Nº 520 de 1996, de la Contraloría General de la República que fija el texto refundido, coordinado y sistematizado de la Resolución Nº 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.

2. 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 Nitrito (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 Nº 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 ^{OHCl} 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 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 ⁻	2000
		SO ₄	
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 máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos 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 **	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 4

Limites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos dentro de la zona de protección litoral

Contaminantes	Unidad	Expresión	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 Total Kjeldahl	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 Nº 5

Limites máximos de concentración para descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos fuera de la zona de protección litoral

Contaminantes	Unidad	Expresion	Limite máximo permitido	Limite máximo permisible a partir del 10º 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

Ministerio Secretaría General de la
Presidencia

**ESTABLECE NORMA DE EMISION DE RESIDUOS LIQUIDOS A AGUAS
SUBTERRANEAS**

Santiago, 8 de marzo de 2002

DECRETO N° 46

VISTO:

La Constitución Política de la República, artículos 19 N° 8 y 32 N° 8; el artículo 32 de la Ley N° 19.300 sobre Bases Generales del Medio Ambiente; el DS. 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 N° 99 del 26 de marzo de 1999, del Consejo Directivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente, que aprobó el Cuarto Programa Priorizado de Normas; la Res. Ex. N° 466, del 22 de mayo del 2000, publicada en el Diario Oficial del 9 de junio del 2000 y en el Diario La Nación el día 9 de junio del 2000, con que se dio inicio a la elaboración del anteproyecto de norma, y su rectificación mediante la Res. Ex. N° 649 del 4 de julio del 2000, publicada en el Diario Oficial del 3 de agosto del 2000 y en el Diario La Nación el día 3 de agosto del 2000; la Res. Ex. N° 256 del 19 de marzo de 2001, publicada en el Diario Oficial el 2 de abril de 2001 y en el Diario La Tercera el día 8 de abril del mismo año, que aprobó el anteproyecto de norma de emisión; los estudios científicos y el análisis general del impacto económico y social de la norma; el análisis de las observaciones formuladas; la opinión del Consejo Consultivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente, adoptada en Sesiones de fecha 21 de junio de 2001 y 18 de octubre de 2001; el Acuerdo N° 195 del 28 de noviembre de 2001, 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, y

CONSIDERANDO:

1) Que las aguas subterráneas representan una importante fuente de suministro de agua para las ciudades. Aproximadamente el 77 % del agua utilizada por los servicios de agua potable rural proviene de esta fuente, y en el caso del abastecimiento urbano es de alrededor de un 40 % a nivel nacional, según estadísticas de la Superintendencia de Servicios Sanitarios al 31 de diciembre de 1995. La proporción de uso de aguas subterráneas para el abastecimiento urbano es variable, llegando a ser prácticamente en su totalidad para las ciudades del norte del país.

2) Que otros usos importantes de las aguas subterráneas, sobre todo entre la zona central y el norte del país, son la agricultura, la industria y la minería. Sin embargo, dada la importancia vital que tiene el consumo de agua para la población, se considera de la mayor relevancia el uso para el abastecimiento de agua potable, dentro del contexto general de la explotación de las aguas subterráneas.

3) Que la presente norma de emisión tiene como objeto de protección prevenir la contaminación de las aguas subterráneas, mediante el control de la disposición de los residuos líquidos que se infiltran a través del subsuelo al acuífero. Con lo anterior, se contribuye a mantener la calidad ambiental de las aguas subterráneas.

DECRETO:

TITULO I DISPOSICIONES GENERALES

TITULO II DEFINICIONES

Establecimiento emisor

Parámetros	Valor Característico	Carga contaminante media diaria (equiv. 100 Hab/día) *
Aceites y Grasas	60 mg/L	960 g/d
Aluminio	1 mg/L	16 g/d
Arsénico	0,05 mg/L	0,8 g/d
Benceno	0,010 mg/L	0,16 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 Hexavalente	0,05 mg/L	0,8 g/d
Fluoruro	1,5 mg/L	24 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	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
Sulfatos	300 mg/L	4800 g/d
Sulfuros	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

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

Los residuos líquidos deberán mantenerse con un valor característico en un rango de pH entre 6 y 8 .

TITULO III
LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA DESCARGAS DE RESIDUOS
LIQUIDOS A AGUAS SUBTERRANEAS

Consideraciones Generales

TABLA 1
Limites Máximos Permitidos para Descargar Residuos Líquidos
en Condiciones de Vulnerabilidad Media

CONTAMINANTE	UNIDAD	LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS
Indicadores Físicos y Químicos		
pH	Unidad	6,0 – 8,5
Inorgánicos		
Cianuro	mg/L	0,20
Cloruros	mg/L	250
Fluoruro	mg/L	1,5
N-Nitrato + N-Nitrito	mg/L	10
Sulfatos	mg/L	250
Sulfuros	mg/L	1
Orgánicos		
Aceite y Grasas	mg/L	10
Benceno	mg/L	0,01
Pentaclorofenol	mg/L	0,009
Tetracloroetano	mg/L	0,04
Tolueno	mg/L	0,7
Triclorometano	mg/L	0,2
Xileno	mg/L	0,5
Metales		
Aluminio	mg/L	5
Arsénico	mg/L	0,01
Boro	mg/L	0,75
Cadmio	mg/L	0,002
Cobre	mg/L	1
Cromo Hexavalente	mg/L	0,05
Hierro	mg/L	5
Manganeso	mg/L	0,3
Mercurio	mg/L	0,001

Molibdeno	mg/L	1
Níquel	mg/L	0,2
Plomo	mg/L	0,05
Selenio	mg/L	0,01
Zinc	mg/L	3
Nutrientes		
Nitrógeno Total Kjeldahl	mg/L	10

Artículo 11º. Los límites máximos de emisión en términos totales, para los acuíferos con vulnerabilidad calificada como baja, serán los siguientes:

TABLA 2
Limites Máximos Permitidos para Descargar Residuos Líquidos en
Condiciones de Vulnerabilidad Baja

CONTAMINANTE	UNIDAD	LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS
Indicadores Fisicos y Químicos		
pH	Unidad	6,0 – 8,5
Inorgánicos		
Cianuro	mg/L	0,2
Cloruros	mg/L	250
Fluoruro	mg/L	5
N-Nitrato + N-Nitrito	mg/L	15
Sulfatos	mg/L	500
Sulfuros	mg/L	5
Orgánicos		
Aceite y Grasas	mg/L	10
Benceno	mg/L	0,01
Pentaclorofenol	mg/L	0,009
Tetracloroetano	mg/L	0,04
Tolueno	mg/L	0,7
Triclorometano	mg/L	0,2
Xileno	mg/L	0,5
Metales		
Aluminio	mg/L	20
Arsénico	mg/L	0,01
Boro	mg/L	3
Cadmio	mg/L	0,002
Cobre	mg/L	3
Cromo Hexavalente	mg/L	0,2

Hierro	mg/L	10
Manganeso	mg/L	2
Mercurio	mg/L	0,001
Molibdeno	mg/L	2,5
Níquel	mg/L	0,5
Plomo	mg/L	0,05
Selenio	mg/L	0,02
Zinc	mg/L	20
Nutrientes		
Nitrógeno Total Kjeldahl	mg/L	15

TITULO IV

PROGRAMA Y PLAZOS DE CUMPLIMIENTO DE LAS NORMAS DE EMISIÓN

TITULO V

PROCEDIMIENTOS DE MEDICION Y CONTROL

Control de las normas de emisión

TITULO VI

CONDICIONES ESPECÍFICAS PARA EL MONITOREO

Frecuencia de monitoreo

TITULO VII

MÉTODOS DE ANÁLISIS

TITULO VIII

FISCALIZACION

Artículo 27°. La presente norma será fiscalizada por la Superintendencia de Servicios Sanitarios y los Servicios de Salud respectivos, según corresponda.

TITULO IX

PLAZO DE VIGENCIA

Artículo 28º. El presente decreto, entrará en vigencia 30 días después de su publicación en el Diario Oficial.

ANÓTESE, TÓMESE RAZON, Y PUBLÍQUESE.

RICARDO LAGOS ESCOBAR
Presidente de la República

MARIO FERNÁNDEZ BAEZA
Ministro
Secretario General de la Presidencia

ANEXO 2

Extracto documento EPA sobre 2,4,6-triclorofenol

2,4,6-Trichlorophenol

Hazard Summary

2,4,6-Trichlorophenol is no longer used in the United States and only very low levels have been detected in ambient air. Limited information is available on the acute (short-term) and chronic (long-term) effects of 2,4,6-trichlorophenol in humans. The only available human study reported respiratory effects, such as cough, chronic bronchitis, chest wheezing, altered pulmonary function, and pulmonary lesions from chronic exposure to 2,4,6-trichlorophenol via inhalation. There are no studies available on the reproductive, developmental, or carcinogenic effects of 2,4,6-trichlorophenol in humans. 2,4,6-Trichlorophenol has been shown to be carcinogenic in animals, producing lymphomas, leukemia, and liver cancer via oral exposure. EPA has classified 2,4,6-trichlorophenol as a Group B2, probable human carcinogen.

Please Note: The main sources of information for this fact sheet are EPA's [Integrated Risk Information System \(IRIS\)](#), which contains information on the carcinogenic effects of 2,4,6-trichlorophenol including the unit cancer risk for inhalation exposure, and the Agency for Toxic Substances and Disease Registry's (ATSDR's) [Toxicological Profile for 2,4,6-Trichlorophenol](#).

Uses

- 2,4,6-Trichlorophenol is no longer used in the United States. It was previously used as an antiseptic; a pesticide for wood, leather, and glue preservation; and as an anti-mildew treatment. It was also used in the manufacture of other chemicals.
- Production of 2,4,6-trichlorophenol was discontinued in the United States in the 1980s.

Sources and Potential Exposure

- Very low levels of 2,4,6-trichlorophenol have been detected in air, with levels generally less than 0.001 parts per billion (ppb).
- 2,4,6-Trichlorophenol exposure may occur through drinking water or food.
- Exposure to 2,4,6-trichlorophenol may occur through its use in pesticides, or wood, leather, or glue preservatives which were produced before 2,4,6-trichlorophenol production was discontinued in the 1980s.

Assessing Personal Exposure

- A test is available that can measure the amount of 2,4,6-trichlorophenol in the blood.

Health Hazard Information

Acute Effects:

- No studies are available on the acute effects of 2,4,6-trichlorophenol in humans via inhalation or oral exposure.

- Tests involving acute exposure of rats have shown 2,4,6-trichlorophenol to have [moderate](#) acute toxicity.

•
Chronic Effects (Noncancer):

- The only available chronic inhalation study in humans reported that occupational exposure to 2,4,6-trichlorophenol was associated with respiratory effects such as cough, chronic bronchitis, chest wheezing, altered pulmonary function, and pulmonary lesions.
- Animal studies have reported effects on the blood (increased splenic hematopoiesis) and liver (midzonal vacuolization of hepatocytes and hepatic hyperplasia) from chronic oral exposure to 2,4,6-trichlorophenol, while no effects on the cardiovascular system, gastrointestinal system, kidneys, skin, immune system, or central nervous system were reported in these studies.
- EPA has not established a Reference Concentration ([RfC](#)) or Reference Dose ([RfD](#)) for 2,4,6-trichlorophenol.

Reproductive/Developmental Effects:

- No studies are available on the developmental or reproductive effects of 2,4,6-trichlorophenol in humans from inhalation or oral exposure.
- Animal studies have reported a transient reduction in the body weight of the offspring of rats exposed to 2,4,6-trichlorophenol orally, while no other developmental effects have been noted in animal studies.
- Reduced mean litter size was observed in rats following maternal exposure to 2,4,6-trichlorophenol in the drinking water, while no reproductive effects were observed in other animal studies via gavage (placing the chemical experimentally in the stomach).

Cancer Risk:

- No studies are available on the carcinogenic effects of 2,4,6-trichlorophenol in humans from inhalation or oral exposure.
- Oral exposure to 2,4,6-trichlorophenol in rats and mice resulted in an increased incidence of lymphomas or leukemias and hepatocellular adenomas or carcinomas.
- EPA has classified 2,4,6-trichlorophenol as a Group B2, probable human carcinogen.
- EPA uses mathematical models, based on animal studies, to estimate the probability of a person developing cancer from breathing air containing a specified concentration of a chemical. EPA calculated an inhalation unit risk estimate of $3.1 \times 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$. EPA estimates that, if an individual were to continuously breathe air containing 2,4,6-trichlorophenol at an average of $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($3 \times 10^{-4} \text{mg}/\text{m}^3$) over his or her entire lifetime, that person would theoretically have no more than a one-in-a-million increased chance of developing cancer as a direct result of breathing air containing this chemical. Similarly, EPA estimates that breathing air containing $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($3 \times 10^{-3} \text{mg}/\text{m}^3$) would result in not greater than a one-in-hundred thousand increased chance of developing cancer, and air containing $30.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($3 \times 10^{-2} \text{mg}/\text{m}^3$) would result in not greater than a one-in-ten-thousand increased chance of developing

cancer. For a detailed discussion of confidence in the potency estimates, please see IRIS.

- EPA has also calculated an oral unit risk factor of $3.1 \times 10^{-7} (\mu\text{g/L})^{-1}$ and an oral cancer slope factor of $0.011 (\text{mg/kg/day})^{-1}$.

Extracto documento EPA sobre Cresoles

CRESOL/CRESYLIC ACID

o-CRESOL

m-CRESOL

p-cresol

Hazard Summary

Ambient air contains low levels of cresols from automobile exhaust, power plants, and oil refineries. Acute (short-term) inhalation exposure by humans to mixed cresols results in respiratory tract irritation, with symptoms such as dryness, nasal constriction, and throat irritation. Mixed cresols are also strong dermal irritants. No information is available on the chronic (long-term) effects of mixed cresols in humans, while animal studies have reported effects on the blood, liver, kidney, and central nervous system (CNS), and reduced body weight, from oral and inhalation exposure to mixed cresols. Several animal studies suggest that *o*-cresol, *m*-cresol, and *p*-cresol may act as tumor promoters. EPA has classified *o*-cresol, *m*-cresol, and *p*-cresol as Group C, possible human carcinogens.

Please Note: The main sources of information for this fact sheet are EPA's [IRIS](#), which contains information on oral chronic toxicity and the [RfD](#), and the carcinogenic effects of cresols, and the Agency for Toxic Substances and Disease Registry's (ATSDR's) [Toxicological Profile for Cresols](#).

Uses

- Mixed cresols are used as disinfectants, preservatives, and wood preservatives.
- *o*-Cresol is used as a solvent, disinfectant, and chemical intermediate.
- *m*-Cresol is used to produce certain herbicides, as a precursor to the pyrethroid insecticides, to produce antioxidants, and to manufacture the explosive, 2,4,6-nitro-*m*-cresol.
- *p*-cresol is used largely in the formulation of antioxidants and in the fragrance and dye industries.

Sources and Potential Exposure

- Mixed cresols may be found in ambient air; sources are car exhaust, electrical power plants, municipal solid waste incinerators, oil refineries, and cigarettes.
- People in residential areas where homes are heated with coal, oil, or wood may be exposed to mixed cresols in the air.

- Some foods, such as tomatoes, ketchup, asparagus, cheeses, butter, bacon, and smoked foods, as well as beverages, such as red wine, raw and roasted coffee and black tea, contain mixed cresols.
- Occupational exposure to mixed cresols may also occur at workplaces where mixed cresols and/or cresol containing products are produced or used.

Assessing Personal Exposure

- Mixed cresols can be measured in the urine of exposed individuals.

Health Hazard Information

Acute Effects:

- Acute inhalation exposure by humans to mixed cresols results in respiratory tract irritation, with symptoms such as dryness, nasal constriction, and throat irritation. Mixed cresols are also strong dermal irritants. Ingestion of high levels of mixed cresols by humans has resulted in effects on the respiratory system, gastrointestinal system, blood, liver, kidney, and CNS.
- Animal studies have reported respiratory tract and eye irritation, and effects on the liver, kidney, and CNS from acute inhalation exposure to mixed cresols.
- Acute animal tests in rats have shown mixed cresols to have [moderate](#) acute toxicity, while *o*-cresol, *m*-cresol, and *p*-cresol have been shown to have [high](#) acute toxicity from oral exposure.

Chronic Effects (Noncancer):

- No information is available on the chronic effects of mixed cresols in humans.
- Animal studies have reported effects on the blood, liver, kidney, and CNS, as well as reduced body weight, from oral and inhalation exposure to mixed cresols.
- EPA has not established a Reference Concentration ([RfC](#)) or a Reference Dose ([RfD](#)) for mixed cresols.
- The [California Environmental Protection Agency](#) (CalEPA) has established a chronic reference exposure level of 0.004 milligrams per cubic meter (mg/m³) for mixed cresols based on bone marrow effects in rats. The CalEPA reference exposure level is a concentration at or below which adverse health effects are not likely to occur. It is not a direct estimator of risk, but rather a reference point to gauge the potential effects. At lifetime exposures increasingly greater than the reference exposure level, the potential for adverse health effects increases.
- EPA has not established an [RfC](#) for *o*-, *m*-, or *p*-cresol.
- The [RfD](#) for *o*-cresol and *m*-cresol is 0.05 milligrams per kilogram body weight per day (mg/kg/d) based on decreased body weights and neurotoxicity in rats. The [RfD](#) is an estimate (with uncertainty spanning perhaps an order of magnitude) of a daily oral exposure to the human population (including sensitive subgroups) that is likely to be without appreciable risk of deleterious noncancer effects during a lifetime.

- EPA has high confidence in the studies on which the [RfDs](#) are based because they provided adequate toxicological endpoints that included both general toxicity and neurotoxicity; medium confidence in the database because there are adequate supporting subchronic studies but lacking chronic toxicity and reproductive studies; and, consequently, medium confidence in the [RfD](#).
- The provisional [RfD](#) for *p-cresol* is 0.005 mg/kg/d based on neurological and respiratory effects in rabbits. The provisional [RfD](#) is a value that has had some form of Agency review, but it does not appear on IRIS.

Reproductive/Developmental Effects:

- No information is available on the reproductive or developmental effects of mixed cresols in humans.
- Animal studies have reported developmental effects, but only at maternally toxic doses, and no reproductive effects from oral exposure to mixed cresols.

Cancer Risk:

- Only anecdotal information is available on the carcinogenic effects of mixed cresols in humans.
- The only available oral animal study is a 13-week study that suggested that *p-cresol* may act as a promotor for tumors of the forestomach.
- Several dermal animal studies have suggested that *o-cresol*, *m-cresol*, and *p-cresol* may act as tumor promotors.
- EPA has classified *o-cresol*, *m-cresol*, and *p-cresol* as Group C, possible human carcinogens.

Ficha Internacional de Seguridad			
2,4,6-TRICLOROFENOL			ICSC: 1122
<p style="text-align: center;">2,4,6-TRICLOROFENOL $C_6H_3Cl_3O/C_6H_2Cl_3OH$ Masa molecular: 197.5</p> <p>Nº CAS 88-06-2 Nº RTECS SN1575000 Nº ICSC 1122 Nº NU 2020 Nº CE 604-018-00-5</p>			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.		Polvo, espuma resistente al alcohol, agua pulverizada, dióxido de carbono
EXPLOSION			
EXPOSICION		¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
INHALACION	Tos.	Ventilación (no si es polvo), extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica.
PIEL	¡PUEDE ABSORBERSE! Enrojecimiento.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón.
OJOS	Enrojecimiento.	Gafas ajustadas de seguridad o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
INGESTION	Diarrea, náuseas, vómitos, debilidad.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca y proporcionar asistencia médica.

DERRAMES Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente, 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: traje de protección completo incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de oxidantes fuertes y alimentos y piensos. Ventilación a ras del suelo.	No transportar con alimentos y piensos. símbolo Xn símbolo N R: 22-36/38-40-50/53 S: (2-)36/37-60-61 Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: III

VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE	
ICSC: 1122	Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994
DATOS IMPORTANTES	<p>ESTADO FISICO; ASPECTO Cristales entre incoloros y ligeramente amarillos, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FISICOS</p> <p>PELIGROS QUIMICOS La sustancia se descompone al calentarla intensamente o al arder, produciendo humos tóxicos y corrosivos de cloruro de hidrógeno y cloro. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes.</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION TLV no establecido. MAK no establecido.</p> <p>VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol, a través de la piel y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACION No puede indicarse la velocidad a la que se alcanza una concentración nociva en el aire por evaporación de esta sustancia a 20°C.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA La sustancia puede afectar al hígado. Esta sustancia es posiblemente carcinógena para los seres humanos.</p>
PROPIEDADES FISICAS	<p>Punto de ebullición: 246°C Punto de fusión: 69.5°C Densidad relativa (agua = 1): 1.49 Solubilidad en agua: g/100ml a 25 °C: 0.1</p> <p>Presión de vapor, Pa a 76.5°C: 133 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 6.8 Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.00 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 3.87</p>
DATOS AMBIENTALES	Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a peces y a los organismos acuáticos. A lo largo de la cadena alimentaria de interés para el ser humano, se produce una bioacumulación, especialmente en los organismos acuáticos.
NOTAS	
No llevar a casa la ropa de trabajo. Nombres comerciales: Dovicide 25, Omal.	
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-804/61G12c	
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).

Ficha de seguridad internacional

p-CRESOL

ICSC: 0031

p-CRESOL
p-Metilfenol
4-Metilfenol
Acido p-cresílico
C₇H₈O/CH₃C₆H₄OH
Masa molecular: 108.2

Nº CAS 106-44-5
Nº RTECS GO6475000
Nº ICSC 0031
Nº NU 2076
Nº CE 604-004-00-9

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Combustible.	Evitar las llamas.	Polvo, AFFF, espuma, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Por encima de 86°C: pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire.	Por encima de 86°C: sistema cerrado, ventilación.	
EXPOSICION		¡HIGIENE ESTRICTA!	¡Consultar al medico en todos los casos!
INHALACION	Sensación de quemazón, tos, dolor de cabeza, dificultad respiratoria, náuseas, vómitos.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
PIEL	¡PUEDE ABSORBERSE! Enrojecimiento, dolor, ampollas.	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, quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	
INGESTION	Calambres abdominales, sensación de quemazón, colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	

DERRAMES Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente, recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a continuación a un lugar seguro. (Protección personal adicional traje de protección completo incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de oxidantes fuertes y alimentos y piensos. Ventilación a ras del suelo.	No transportar con alimentos y piensos. símbolo T R: 24/25-34 S: (1/2-)36/37/39-45 Clasificación Peligros NU: 6.1 Riesgos Subsidiarios NU: 8 Grupo de Envasado NU: II IMO: contaminante marino.
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE		
ICSC: 0031	Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994	
DATOS IMPORTANTES	<p>ESTADO FISICO; ASPECTO Cristales incoloros, de olor característico, viran a oscuro por exposición al aire.</p> <p>PELIGROS QUIMICOS Reacciona violentamente con agentes oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión.</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 5 ppm; 22 mg/m³ (piel) (ACGIH 1995-1996). MAK: no establecido.</p> <p>VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.</p>	<p>RIESGO DE INHALACION Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante lentamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosivo por ingestión. La inhalación del vapor o aerosol puede originar edema pulmonar (véanse Notas). La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso central y varios órganos.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis.</p>
PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: 202°C Punto de fusión: 35°C Densidad relativa (agua = 1): 1.02 Solubilidad en agua, g/100 ml a 25°C: 1.9 Presión de vapor, Pa a 25°C: 15	Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.7 Punto de inflamación: 86°C (c.c.) Temperatura de autoignición: 559°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 1.0-? Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.94
DATOS AMBIENTALES	Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial al agua. Se aconseja firmemente impedir que el producto químico se incorpore al ambiente.	
NOTAS		
Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada.		
Ficha emergencia transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-37ª Código NFPA: H 3; F 2; 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).	

Ficha Internacional de Seguridad			
2,4,6-TRIBROMOFENOL			ICSC: 1563
<p style="text-align: center;">2,4,6-TRIBROMOFENOL $C_6H_3Br_3O$ Masa molecular: 330.8</p> <p>Nº CAS 118-79-6 Nº RTECS SN1225000</p>			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible		En caso de incendio en los alrededores: use un medio de extinción apropiado
EXPLOSION			
EXPOSICION INHALACION		¡HIGIENE ESTRICTA! Evite inhalar el polvo	Aire fresco, descanso.
PIEL		Guantes protectores.	Enjuague y lave la piel con agua y jabón
OJOS	Enrojecimiento. Dolor	Lentes de seguridad	Primero enjuague con abundante agua por un par de minutos (remueva lentes de contacto si es posible) luego dar asistencia médica.
INGESTION		No comer, beber o fumar mientras trabaja.	Enjuague la boca y proporcionar asistencia médica.
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE			
ICSC: 1563	Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994		

DATOS IMPORTANTES	ESTADO FISICO; ASPECTO polvo blanco a rosado	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por ingestión.
	PELIGROS FISICOS	RIESGO DE INHALACION Una concentración nociva en el aire puede ser alcanzada rápidamente cuando se dispersa.
DATOS AMBIENTALES	PELIGROS QUIMICOS La sustancia se descompone al calentarla intensamente o al arder, produciendo humos tóxicos y corrosivos de cloruro de hidrógeno y cloro. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes.	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia irrita los ojos.
	LIMITES DE EXPOSICION TLV no establecido. MAK no establecido.	EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA Repetido o prolongado contacto puede causar sensibilización en la piel
PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: 286°C Punto de fusión: 95.5°C Densidad 2.55 g/cm³ Solubilidad en agua: g/100ml a 25 °C: 0.007 Presión de vapor, Pa a 25°C: 0.007	Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.5 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 4.13
DATOS AMBIENTALES	Esta sustancia puede ser peligrosa en el medio ambiente; se le debe dar atención especial a los organismos acuáticos. Bioacumulación de este químico puede ocurrir en los peces.	
DERRAME Y FUGA		
Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. (Protección personal adicional: traje de protección completo incluyendo equipo autónomo de respiración).		
NOTAS		
No llevar a casa la ropa de trabajo.		
NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información.	