

Universidad
Politécnica
de Cartagena



Escuela Técnica Superior
de Ingeniería Industrial

Disminución del contenido en p-nitrofenol de
disoluciones acuosas mediante membranas
líquidas en emulsión utilizando un mecanismo
de transporte facilitado tipo I

Titulación: Máster en Ingeniería Ambiental
y de Procesos Químicos y
Biotecnológicos.

Alumno: Juan mariano Alcaraz Fallas

Directores: Gerardo León Albert

Beatriz Miguel Hernández

Cartagena, 30 de Septiembre de 2009

ÍNDICE

Introducción y objetivos.....	4
1. El fenol y sus derivados.....	6
1.1 Síntesis de los nitrofenoles.....	6
1.2 Ficha de seguridad del p-nitrofenol.....	9
1.3 Los nitrofenoles como fuente contaminante.....	12
1.4 Los nitrofenoles y la salud.....	15
1.5 Técnicas para la eliminación del p-nitrofenol.....	18
1.5.1 Tratamientos biológicos para la eliminación del p-nitrofenol.....	18
1.5.1.1 Biotratamientos de p-nitrofenol y nitrobeneno de aguas residuales.....	18
1.5.1.2 Procesos simultáneos de generación de electricidad y degradación de p-nitrofenol en una célula de combustible microbiana.....	19
1.5.1.3 Oxidación de p-nitrofenol por la Bacillus Sphaericus JS905.....	19
1.5.2 Tratamientos químicos para la eliminación de p-nitrofenol.....	20
1.5.2.1 La degradación fotocatalítica de p-nitrofenol en partículas nanométricas de dióxido de titanio con ácido 5-sulfosalicílico.....	20
1.5.2.2 Reducción de p-nitrofenol a 4-aminofenol sobre nanopartículas de Au depositadas sobre polimetacrilato de metilo.....	21
1.5.3 Tratamientos físicos para la eliminación del p-nitrofenol.....	22
1.5.3.1 Absorción de p-nitrofenol por el anión-catión de la poligorskita modificada.....	22
2. Procesos de membrana.....	23
2.1 Introducción a los procesos de membrana.....	23
2.2 Factores que determinan el transporte a través de la membrana.....	26
2.2.1 Función de la membrana.....	26

2.2.2 Estructura de la membrana.....	27
2.2.3 Mecanismos para el transporte selectivo.....	28
2.2.4 Fuerzas generalizadas para el transporte.....	30
2.2.5 Modelos usados para describir el transporte de materia.....	32
2.3 Métodos generales de obtención de la membrana.....	32
2.4 Técnicas de caracterización de membranas.....	34
2.5 Membranas líquidas.....	35
2.5.1 Mecanismos de transporte a través de las membranas líquidas.....	40
3. Materiales y métodos.....	44
3.1 Materiales	44
3.2 Método de análisis del p-nitrofenol	44
3.3 Método operativo	49
4. Resultados y discusión	54
4.1 Resultados para el estudio de la estabilidad de la membrana.....	54
4.1.1 Concentración de NaOH en la fase receptora.....	55
4.1.2 Concentración de span en la fase membrana	58
4.1.3 Velocidad de emulsificación	61
4.1.4 Tiempo de emulsificación.....	64
4.1.5 Velocidad de agitación.....	67
4.1.6 Variación en la proporción emulsión primaria – fase alimentación.....	71
4.1.7 Variación de la proporción fase receptora – fase membrana.....	74
4.2 Estudio para la eliminación de p-nitrofenol.....	77
4.2.1 Estudio de la eliminación de p-nitrofenol a distintas concentraciones de p-nitrofenol y distintas concentraciones de NaOH.....	77
4.2.1.1 P-nitrofenol 0.25g/l	77

4.2.1.2 P-nitrofenol 0.15g/l	81
4.2.1.3 P-nitrofenol 0.10g/l	85
4.2.1.4 P-nitrofenol 0.05g/l	89
4.2.2 Concentración de span en la fase membrana	93
4.2.3 Velocidad de emulsificación	89
4.2.4 Tiempo de emulsificación.....	102
4.2.5 Velocidad de agitación	106
4.2.6 Variación en la proporción emulsión primaria – fase alimentación.....	110
4.2.7 Variación de la proporción fase receptora – fase membrana.....	114
5. Conclusiones.....	119
6. Bibliografía.....	121

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los compuestos fenólicos son contaminantes que aparecen en los efluentes de numerosas industrias, como la fabricación de antibióticos, plásticos, resinas, industrias papeleras, textiles, del tratamiento de la madera, etc. Su presencia es perjudicial, tanto para el medio ambiente como para el ser humano, por tratarse de sustancias tóxicas y corrosivas difíciles de degradar y eliminar. Todo esto pone de manifiesto la necesidad de realizar una correcta gestión ambiental, llevando a cabo la eliminación de estos compuestos mediante el tratamiento más adecuado.

La necesidad de altos rendimientos en los procesos de recuperación y/o eliminación de fenol y sus derivados constituye, en la actualidad, un reto importante en la mayor parte de las industrias. Así, la mejora y abaratamiento de los procesos de separación, concentración y purificación de compuestos de alto valor comercial, obtenidos mediante distintos procesos de fabricación o presentes en corrientes industriales de proceso o residuales, y la eliminación de componentes contaminantes de los efluentes industriales, como consecuencia de las severas reglamentaciones medioambientales, constituye una importante problemática relacionada con la industria.

Por todo esto, se ha generado un interés creciente en la búsqueda e implementación de nuevas tecnologías de separación que puedan mejorar el rendimiento de las tecnologías clásicas que actualmente se están utilizando y abaratar su coste. Entre estas nuevas tecnologías, los procesos de separación mediante el uso de membranas ocupan un lugar destacado dado que ofrecen menor mantenimiento, mayor flexibilidad y menor coste que las tecnologías tradicionales.

La tecnología de membranas es una tecnología de separación multidisciplinar que está basada en diferentes principios de separación, que utilizan distintos tipos de membranas y que puede ser aplicada a una gran cantidad de problemas de separación. Los beneficios de utilización de esta técnica pueden concretarse en [Mulder, 1992]:

- Consumo de energía generalmente bajo.
- No utilización de aditivos y no producción de efluentes adicionales.
- Compacidad de los equipos con facilidad de montaje, desmontaje y operación.
- Cambio de escala sencillo.
- Separación de manera continúa.
- Separación en condiciones suaves.
- Posibilidad de fácil combinación con otras operaciones unitarias (procesos híbridos).

Estas ventajas están haciendo que, poco a poco, la tecnología de membranas vaya introduciéndose como tecnología básica de separación en la industria química y que, en consecuencia, cada día sea mayor el número de sus aplicaciones.

Los objetivos básicos que se han marcado en este Proyecto Fin de Máster son los siguientes:

1. Conocer los distintos procesos industriales que generan efluentes líquidos contaminados con compuestos fenólicos.
2. Analizar las tecnologías actuales para la disminución del contenido de compuestos fenólicos de los efluentes.
3. Estudiar los distintos procesos de membrana, con especial incidencia en las membranas líquidas y, en particular, en las membranas líquidas en emulsión.
4. Investigar el comportamiento de las membranas líquidas en emulsión en la eliminación de p-nitrofenol de disoluciones acuosas utilizando un mecanismo de transporte facilitado tipo I, analizando la influencia de distintas variables de operación.

1. El fenol y sus derivados.

El fenol en forma pura es un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Su fórmula química es C_6H_5OH , y tiene un punto de fusión de $43^\circ C$ y un punto de ebullición de $182^\circ C$. El fenol no es un alcohol, debido a que el grupo funcional de los alcoholes es $R-OH$, y en el caso del fenol es $Ph-OH$. El Fenol es conocido también como ácido fénico. Puede sintetizarse mediante la oxidación parcial del benceno.

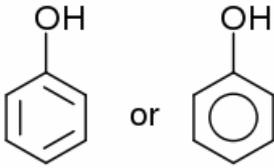
 or	
Fenol	
Nombre (IUPAC) sistemático	
Fenol	
General	
Fórmula semidesarrollada	C_6H_5OH ó φOH
Fórmula estructural	Ver imagen.
Fórmula molecular	C_6H_6O
Identificadores	
Número CAS	[108-95-2] [108-95-2]
Número RTECS	SJ3325000
Propiedades físicas	
Estado de agregación	Sólido
Apariencia	Blanco-incoloro
Densidad	1.070 kg/m^3 ; 1.07 g/cm^3
Masa	94.11 u
Punto de fusión	K ($40.5 \text{ }^\circ C$)
Punto de ebullición	K ($181.7 \text{ }^\circ C$)
Punto de descomposición	K ($-273,15 \text{ }^\circ C$)
Temperatura crítica	K ($-273,15 \text{ }^\circ C$)
Propiedades químicas	
Acidez (pK_a)	9.95
Solubilidad en agua	8.3 g/100 ml ($20 \text{ }^\circ C$)
KPS	n/d
Momento dipolar	1.7 D
Peligrosidad	
Número RTECS	SJ3325000
Valores en el SI y en condiciones normales ($0 \text{ }^\circ C$ y 1 atm), salvo que se indique lo contrario. Exenciones y referencias	

Figura 1.1 Tabla de propiedades del Fenol

Los fenoles o compuestos fenólicos son compuestos orgánicos en cuyas estructuras moleculares contienen al menos un grupo fenol, un anillo aromático unido a al menos un grupo funcional hidroxilo. Muchos son clasificados como metabolitos secundarios de las plantas, es decir, aquellos productos biosintetizados en las plantas que poseen la característica biológica de ser productos secundarios de su metabolismo. En general, son sintetizados por una de dos vías biosintéticas: la vía del ácido shikímico o la vía del ácido malónico (o por las dos, por ejemplo los flavonoides).

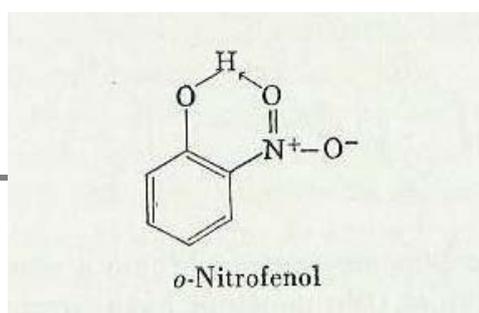
Los compuestos fenólicos de las plantas son un grupo heterogéneo de productos con más de 10.000 compuestos. Algunos son solubles en solventes orgánicos, otros son glucósidos o ácidos carboxílicos y, por lo tanto, solubles en agua, y otros son polímeros muy grandes e insolubles. [<http://es.wikipedia.org>]

1.1 Síntesis de los nitrofenoles

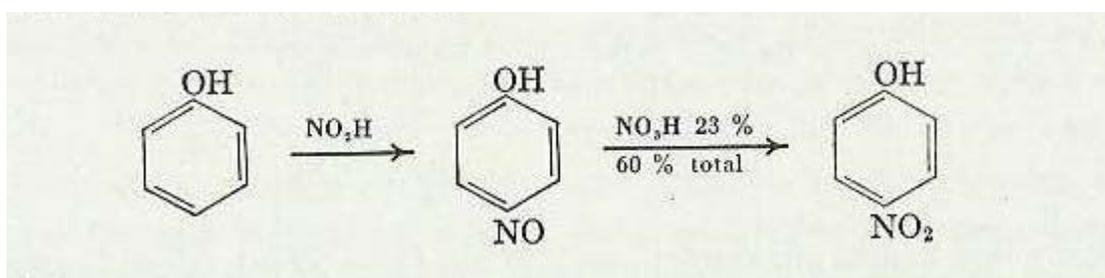
La nitración del fenol con ácido nítrico diluido produce una mezcla de isómeros orto y para, con cierto predominio del primero; ambos isómeros se obtienen de la mezcla de reacción en suficiente estado de pureza, merced a que pueden separarse fácilmente por destilación con vapor.

El o-nitrofenol es muy volátil con el vapor y se obtiene del destilado en forma sustancialmente pura, en tanto que el isomero para, no volátil retenido en el matriz, juntamente con algo de dinitrofenoles y otras impurezas, por lo que requiere una purificación algo mayor.

Se atribuye la volatilidad con vapor del o-nitrofenol, como la de la o-nitroanilina, a la presencia de un anillo de quelato.



Un método para preparar el p-nitrofenol con mejor rendimiento y mediante el cual no es posible una contaminación con el isómero orto, consiste en oxidar el p-nitrosufenol con ácido nítrico diluido:



El 2-nitrofenol es un sólido amarillo claro de olor dulce fácil de distinguir. El 4-nitrofenol es un sólido entre incoloro y amarillo claro casi sin olor.

Para preparar el m-nitrofenol por un procedimiento satisfactorio se recomienda aplicar la diazorreacción a la m-nitroanilina. El 2,4-dinitrofenol suele obtenerse como producto intermedio en la preparación del ácido pícrico por nitración del clorobenceno. [Fieser L. y Fieser M.; 1962]

1.2 Ficha de Seguridad del p-nitrofenol

1. Identificación de la sustancia/preparado y de la sociedad o empresa

1.1 Identificación de la sustancia o del preparado

Denominación:
4-Nitrofenol

1.2 Uso de la sustancia o preparado:

Para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina.

1.3 Identificación de la sociedad o empresa:

PANREAC QUIMICA, S.A.U.
C/Garraf, 2
Polígono Pla de la Bruguera
E-08211 Castellar del Vallès
(Barcelona) España
Tel. (+34) 937 489 400
e-mail: product.safety@panreac.com
Urgencias:
Número único de teléfono para llamadas de urgencia: 112 (UE)
Tel.:(+34) 937 489 499

2. Identificación de los peligros

Nocivo por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel. Peligro de efectos acumulativos.

3. Composición/Información de los componentes

Denominación: 4-Nitrofenol
Fórmula: $C_6H_5NO_3$ M=139,11 CAS [100-02-7]
Número CE (EINECS): 202-811-7
Número de índice CE: 609-015-00-2

4. Primeros auxilios

4.1 Indicaciones generales:

En caso de pérdida del conocimiento nunca dar a beber ni provocar el vómito.

4.2 Inhalación:

4.3 Contacto con la piel:

Lavar abundantemente con agua. Quitarse las ropas contaminadas.

4.4 Ojos:

Lavar con agua abundante manteniendo los párpados abiertos. Pedir atención médica.

4.5 Ingestión:

Beber agua abundante. Provocar el vómito. Pedir inmediatamente atención médica. Administrar aceite de vaselina como laxante (3 ml/kg). Laxantes: sulfato sódico (1 cucharada sopera en 250 ml de agua). No beber leche. No administrar aceite de ricino. No beber alcohol etílico.

5. Medidas de lucha contra incendio

5.1 Medios de extinción adecuados:

Agua. Dióxido de carbono (CO₂). Espuma. Polvo seco.

5.2 Medios de extinción que NO deben utilizarse:

5.3 Riesgos especiales:

Combustible. Mantener alejado de fuentes de ignición. Precipitar los vapores formados con agua. En caso de incendio pueden formarse vapores tóxicos. Favorece la formación de incendios. Mantener alejado de sustancias combustibles.

5.4 Equipos de protección:

6. Medidas a tomar en caso de vertido accidental

6.1 Precauciones individuales:

6.2 Precauciones para la protección del medio ambiente:

Prevenir la contaminación del suelo, aguas y desagües.

6.3 Métodos de recogida/limpieza:

Recoger en seco y depositar en contenedores de residuos para su posterior eliminación de acuerdo con las normativas vigentes. Limpiar los restos con agua abundante.

7. Manipulación y almacenamiento

- 7.1 Manipulación:**
Sin indicaciones particulares.
- 7.2 Almacenamiento:**
Recipientes bien cerrados. Ambiente seco. Mantener alejado de sustancias inflamables, fuentes de ignición y calor.

8. Controles de exposición/protección personal

- 8.1 Medidas técnicas de protección:**

- 8.2 Control límite de exposición:**

- 8.3 Protección respiratoria:**
En caso de formarse polvo, usar equipo respiratorio adecuado.
- 8.4 Protección de las manos:**
Usar guantes apropiados
- 8.5 Protección de los ojos:**
Usar gafas apropiadas.
- 8.6 Medidas de higiene particulares:**
Quitarse las ropas contaminadas. Usar equipo de protección completo. Lavarse manos y cara antes de las pausas y al finalizar el trabajo.
- 8.7 Controles de la exposición del medio ambiente:**
Cumplir con la legislación local vigente sobre protección del medio ambiente.

El proveedor de los medios de protección debe especificar el tipo de protección que debe usarse para la manipulación del producto, indicando el tipo de material y, cuando proceda, el tiempo de penetración de dicho material, en relación con la cantidad y la duración de la exposición.

9. Propiedades físicas y químicas

Aspecto:
Sólido amarillo.
Olor:
Característico.
pH 4,4 (5 g/l)
Punto de ebullición :279°C (de
Punto de fusión : 114°C
Punto de inflamación : 169°C
Temperatura de auto ignición : 510°C
Presión de vapor: (25°C) 6 hPa
Densidad (20/4): 1,479
Solubilidad: 11,8 g/l en agua a 25°C

10. Estabilidad y reactividad

- 10.1 Condiciones que deben evitarse:**

- 10.2 Materias que deben evitarse:**
Agentes reductores. Acido sulfúrico concentrado. Hidróxidos alcalinos.
- 10.3 Productos de descomposición peligrosos:**
Vapores nitrosos.
- 10.4 Información complementaria:**
Los gases / vapores pueden formar mezclas explosivas con el aire.

11. Información toxicológica

- 11.1 Toxicidad aguda:**
DL₅₀ oral rata: 250 mg/kg
DL₅₀ intraperitoneal ratón: 75 mg/kg
DL₅₀ oral ratón: 380 mg/kg
- 11.2 Efectos peligrosos para la salud:**
Por inhalación: Irritaciones en vías respiratorias.
En contacto con la piel: irritaciones.
Por contacto ocular: irritaciones.
Por ingestión: náuseas. Irritaciones en mucosas de la boca, garganta, esófago y tracto intestinal.
Por absorción: náuseas, vómitos, metahemoglobinemia con cefaleas, hipotensión, cianosis.
No se descartan otras características peligrosas. Observar las precauciones habituales en el manejo de productos químicos.

<p>12. Información Ecológica</p> <p>12.1 Movilidad : -----</p> <p>12.2 Ecotoxicidad : 12.2.1 - Test EC₅₀ (mg/l) : Bacterias (Photobacterium phosphoreum) = 11 mg/l ; Clasificación : Extremadamente tóxico. Bacterias (E. coli) = 100 mg/l ; Clasificación : Extremadamente tóxico. Peces = 46 mg/l ; Clasificación : Extremadamente tóxico. Crustáceos (Daphnia Magna) = EC₀ 42 mg/l ; Clasificación : Extremadamente tóxico. 12.2.2 - Medio receptor : Riesgo para el medio acuático = Alto Riesgo para el medio terrestre = Medio 12.2.3 - Observaciones : -----</p> <p>12.3 Degradabilidad : 12.3.1 - Test :----- 12.3.2 - Clasificación sobre degradación biótica : DBO₅/DQO Biodegradabilidad = ----- 12.3.3 - Degradación abiótica según pH : ----- 12.3.4 - Observaciones : Datos no disponibles.</p> <p>12.4 Acumulación : 12.4.1 - Test : ----- 12.4.2 - Bioacumulación : Riesgo = ----- 12.4.3 - Observaciones : Datos no disponibles.</p> <p>12.5 Otros posibles efectos sobre el medio natural : No permitir su incorporación al suelo ni a acuíferos. Producto contaminante del agua.</p>
<p>13. Consideraciones sobre la eliminación</p> <p>13.1 Sustancia o preparado: En la Unión Europea no están establecidas pautas homogéneas para la eliminación de residuos químicos, los cuales tienen carácter de residuos especiales, quedando sujetos su tratamiento y eliminación a los reglamentos internos de cada país. Por tanto, en cada caso, procede contactar con la autoridad competente, o bien con los gestores legalmente autorizados para la eliminación de residuos. 2001/573/CE: Decisión del Consejo, de 23 de julio de 2001, por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE de la Comisión en lo relativo a la lista de residuos. Directiva 91/156/CEE del Consejo de 18 de marzo de 1991 por la que se modifica la Directiva 75/442/CEE relativa a los residuos. En España: Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. Publicada en BOE 22/04/98. ORDEN MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos. Publicada en BOE 19/02/02.</p> <p>13.2 Envases contaminados: Los envases y embalajes contaminados de sustancias o preparados peligrosos, tendrán el mismo tratamiento que los propios productos contenidos. Directiva 94/62/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 1994, relativa a los envases y residuos de envases. En España: Ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases. Publicada en BOE 25/04/97. Real Decreto 782/1998, de 30 de abril, por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases. Publicado en BOE 01/05/98.</p>
<p>14. Información relativa al transporte</p> <p>Terrestre (ADR): Denominación técnica: NITROFENOLES (o-, m-, p-) ONU 1663 Clase: 6.1 Grupo de embalaje: III (E)</p> <p>Marítimo (IMDG): Denominación técnica: NITROFENOLES (o-, m-, p-) ONU 1663 Clase: 6.1 Grupo de embalaje: III</p> <p>Aéreo (ICAO-IATA): Denominación técnica: Nitrofenoles ONU 1663 Clase: 6.1 Grupo de embalaje: III Instrucciones de embalaje: CAO 619 PAX 619</p>
<p>15. Información reglamentaria</p> <p>15.1 Etiquetado según REACH</p> <p>Xn</p>  <p>Símbolos: Indicaciones de peligro: Nocivo Frasas R: 20/21/22-33 Nocivo por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel. Peligro de efectos acumulativos. Frasas S: 28a En caso de contacto con la piel, lávese inmediata y abundantemente con agua. Número de índice CE: 609-015-00-2</p>

1.3 Los nitrofenoles como fuente contaminante

La UE mediante el documento BREF de la IPPC: Mejores Técnicas Disponibles en Sistemas Comunes de Tratamientos/Gestión de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico (2003), señalo los principales grupos de contaminantes a tener en cuenta, y entre ellos, los fenoles. Desde hace décadas el fenol es considerado el contaminante modelo de todo tipo de investigaciones y se sabe todo o casi todo de él, así lo demuestra la literatura científica de este periodo.

Además del universal fenol, en el grupo de fenoles, descritos en la BREF anterior, se agrupan sus derivados más inmediatos, fenoles sustituidos en su mayoría: clorofenoles, metilfenoles, nitrofenoles, etc., que no son tan populares ni han sufrido un estudio tan en detalle como el fenol; pero que merecen igual de importancia ya que la Industria Química en la Unión Europea generó en el 2004 más de 1,3 millones de toneladas de aguas residuales peligrosas compuestas por fenoles [<http://weblogs.madrimasd.org>].

También llamados hidroxinitrobenzenos. El empleo del término nitrofenoles incluyen a tres sustancias químicas: el *orto*- o 2-nitrofenol, el *meta*- o 3-nitrofenol y el *para*- o 4-nitrofenol. Los nitrofenoles son productos químicos manufacturados que no se dan naturalmente en el medio ambiente. Durante la producción de uno de ellos casi siempre se produce cierta cantidad del otro, por lo que generalmente se les considera en conjunto cuando se discuten sus propiedades y sus efectos perjudiciales.

Todo el mundo está expuesto a bajos niveles de nitrofenoles en el aire, agua y suelo. Se han detectado nitrofenoles en el aire (que se pueden formar como resultado de reacciones fotoquímicas atmosféricas de varios compuestos aromáticos provenientes de fuentes antropogénicas), aunque la mayor parte se deposita en el agua y en el suelo, identificándose en las aguas de lluvia, en efluentes de aguas residuales de varias industrias y en el agua potable. No se han encontrado en los alimentos.

La mayor parte de los nitrofenoles entran al medio ambiente durante su manufactura o procesamiento.

El 2-nitrofenol se usa principalmente para manufacturar tinturas, pigmentos, productos de caucho y sustancias fungicidas. El 4-nitrofenol es usado principalmente en la manufactura de medicamentos, fungicidas, tinturas y para oscurecer el cuero.

Las diferentes industrias donde se han identificado nitrofenoles en sus aguas residuales se muestran en la Tabla 1 junto a datos de concentración de nitrofenoles en dichos efluentes (Howard P.,1989).

Industrias	Concentración de 2-nitrofenol mg L ⁻¹	Concentración de 4-nitrofenol mg L ⁻¹
Fabricación de hierro y acero	<21	-
Fundiciones	20-40	-
Farmacéutica	<10	-
Productos químicos orgánicos / plásticos	<130	<190
Procesado del caucho / gomas	<4,9	-
Textil	<4,1	<10
Carbón	<17	-
Acabado de metales	72-320	<10

En las industrias de fundiciones y fabricación de hierro y acero el 2-nitrofenol se forma durante el proceso de coquización del carbón. Su aparición en aguas residuales agrícolas es debida a que el 4-nitrofenol es un producto de la degradación de plaguicidas como el paratión y el fluoridifen. También se forman ambos nitrofenoles en el tubo de escape de los coches como resultado de la reacción térmica del combustible con los óxidos de nitrógeno (NO_x).

Los nitrofenoles son sustancias tóxicas y están clasificadas como peligrosas. No hay estudios que hayan evaluado los efectos de los nitrofenoles sobre los seres humanos. Toda la información proviene de estudios con animales. Algunos de estos estudios con animales han demostrado que el 4-nitrofenol es más dañino que el 2-nitrofenol y sugieren que el 4-nitrofenol puede producir enfermedades de la sangre. En los estudios con animales se ha visto que las cantidades que produjeron efectos dañinos en ellos son muy superiores a los niveles a los que la población general esta normalmente expuesta. No se ha considerado a los nitrofenoles como posibles cancerígenos. Del 4-nitrofenol se han realizado más estudios de toxicidad que del 2-nitrofenol.

Los fenómenos observados en personas por inhalación del 4-nitrofenol son sensación de quemazón, vértigo y debilidad. La inhalación en altas concentraciones puede originar un aumento del metabolismo. También puede absorberse por la piel. En contacto con los ojos produce enrojecimiento y dolor.

Compuesto	Toxicidad	Referencias
2-nitrofenol	LC ₅₀ = 0.289 ^a LC ₅₀ = 0.565 ^b	(Yen y col.,2001)
4-nitrofenol	LC ₅₀ = 0.056 ^a LC ₅₀ = 0.092 ^a	(Yen y col.,2001)
4-nitrofenol	20 mg L ⁻¹ CE (l) 50-48h ^c	(Randall y col.,1980)
4-nitrofenol	EC ₅₀ = 64 mg L ⁻¹	(Concetta Tomei y col.,2003)

^a Daphnia.

^b Carp.

^c Correspondiente a la concentración que mata en 48h el 50% de Daphnia Magna.

Los nitrofenoles además de ser sustancias tóxicas son sustancias muy poco biodegradables. En las Tablas 3 y 4 se muestran datos de biodegradabilidad obtenidos por diferentes investigadores.

Tabla 3.- Biodegradabilidad del 4-nitrofenol en función de la relación DBO₅/DQO.

Concentración (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	DBO ₅ /DQO	Referencias
139	215	14	0.07	(Hsu y col.,2004)
2000	3400	170	0.05	(Yoon y col.,2001)

Tabla 4.- Biodegradabilidad en función de la relación DBO₅/TOC.

Compuesto	Concentración (mg L ⁻¹)	TOC (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	DBO ₅ /TOC	Referencia
2-nitrofenol	200	81	4	0.05	(Takahashi y col.1993)
4-nitrofenol	200	120	4	0.03	

Dependiendo de su biodegradabilidad se optará por un tratamiento u otro para su eliminación.

1.4 Los nitrofenoles y la salud

Tanto el fenol como los diferentes compuestos nitrados del mismo presentan una toxicidad variable dependiendo del grado y la forma de exposición:

- Fenol: puede ser fatal si es inhalado, ingerido o absorbido por la piel. Causa quemaduras. Material extremadamente destructivo de los tejidos y membranas mucosas, vías respiratorias, ojos y piel. La inhalación puede ser fatal y puede causar espasmos, inflamación y edema en la laringe y bronquios, neumonitis y edema pulmonar. Los síntomas de su exposición incluye sensación de quemaduras, tos, ronquera, laringitis, deficiencia respiratoria, dolor de cabeza, náusea y vómitos.

- Orto-nitrofenol: dañino si es inhalado, absorbido continuamente por la piel o ingerido. Los vapores pueden causar irritación en los ojos, piel, membranas mucosas y vías respiratorias. La absorción interna al cuerpo origina la formación de metamoglobina la cual en concentraciones suficientes causa cianosis. Los efectos pueden ocurrir de 2 a 4 horas. Dependiendo de la intensidad y duración de la exposición, los efectos pueden ser perjudicial produciendo irritación severa y destructiva de los tejidos. El contacto prolongado puede causare daño a los ojos y severa irritación o quemaduras.
- Para-nitrofenol: dañino si es inhalado, absorbido continuamente por la piel o ingerido. Los vapores pueden causar irritación en los ojos, piel, membranas mucosas y vías respiratorias. La absorción interna al cuerpo origina la formación de metamoglobina la cual en concentraciones suficientes causa cianosis. Los efectos pueden ocurrir de 2 a 4 horas. Dependiendo de la intensidad y duración de la exposición, los efectos pueden ser perjudicial produciendo irritación severa y destructiva de los tejidos. El contacto prolongado puede causare daño a los ojos y severa irritación o quemaduras.

Las principales vías de exposición a estos compuestos son:

- A través de niveles muy bajos de nitrofenoles en el aire, el agua y el suelo.
- Respirando aire contaminado con niveles más altos en el trabajo, especialmente durante derrames.
- Respirando aire contaminado durante su aplicación, o tomando agua contaminada cerca de áreas agrícolas donde se han aplicado ciertos fungicidas.
- Respirando aire contaminado o tomando agua contaminada cerca de sitios de desechos peligrosos y de vertederos.

El cómo pueden afectar los nitrofenoles a la salud es bastante complejo. No hay estudios que hayan evaluado los efectos de los nitrofenoles en seres humanos. Toda la información disponible proviene de estudios en animales. Algunos estudios en animales han demostrado que el 4-nitrofenol es más perjudicial que el 2-nitrofenol cuando se administran en grandes cantidades por poco tiempo, sin embargo, poco sabemos sobre los efectos de las exposiciones prolongadas a niveles menores.

Las ratas que respiraron niveles moderados de 4-nitrofenol durante dos semanas desarrollaron una enfermedad de la sangre que redujo la habilidad de la sangre para transportar el oxígeno a los tejidos y órganos. Sin embargo, estas anomalías desaparecieron pocos días después de que la exposición cesó. No se observaron otros efectos perjudiciales en otros sistemas u órganos.

Cuando se aplicaron grandes cantidades de 4-nitrofenol sobre la piel o en los ojos de animales se observó irritación en ambos lugares. Es muy posible que estos efectos se deban a la gran cantidad que se aplicó más bien que a un efecto adverso específico de los nitrofenoles.

No se observaron defectos de nacimiento en crías de animales que ingirieron grandes cantidades de 4-nitrofenol. No hay ninguna información en los estudios en animales sobre los efectos de ingerir bajos niveles de nitrofenoles.

Las cantidades de nitrofenoles que produjeron efectos perjudiciales en animales son de cientos a miles de veces mayores que los niveles a los que la población general está expuesta normalmente.

Ni el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), ni la Agencia para la Investigación del Cáncer (IARC) ni la EPA han clasificado a los nitrofenoles en cuanto a carcinogenicidad en seres humanos.[http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs50.html]

Un estudio en animales no presentó ninguna evidencia de cáncer cuando el 4-nitrofenol se aplicó en la piel de ratones; no hay estudios disponibles en seres humanos.

Hay un examen para medir los niveles de 4-nitrofenol en la orina y en la sangre. Sin embargo, este examen sólo detectará 4-nitrofenol cuando la exposición ha sido muy reciente porque el 4-nitrofenol es eliminado del cuerpo en la orina en pocas horas.

Existen otros productos químicos que pueden producir los mismos efectos en la sangre que el 4-nitrofenol, de manera que no se puede saber con seguridad si se estuvo expuesto exclusivamente al 4-nitrofenol.

1.5 Técnicas para la eliminación de p-nitrofenol.

En la actualidad, ya no solo interesa el eliminar de las corrientes contaminantes de las industrias aquellas sustancias que por legislación deban ser retiradas de las mismas, sino que se pretende dar un paso más allá. La nueva visión es la de no ver esas corrientes como simples desechos para tratamiento sino encontrar tratamientos para esas corrientes que permitan dar un beneficio secundario indirecto de la fabricación propia de la industria. Paralelamente a los intereses industriales se están desarrollando diversas líneas de investigación para el tratamiento del p-nitrofenol a través de métodos biológicos, físico y químicos como se muestra a continuación:

1.5.1 Tratamientos Biológicos para eliminación del p-nitrofenol.

1.5.1.1 Biotratamiento de p-nitrofenol y nitrobenceno de aguas residuales

Este trabajo de adsorción combina la absorción selectiva y el bioaumentación para el tratamiento de aguas residuales mixtas de nitrobenceno y de p-nitrofenol. Las aguas residuales mixtas de nitrobenceno (217 mg/l) y p-nitrofenol (500 mg/l) se ajustaron a un pH a 8 y luego pasó a través de la columna de adsorción a 100 ml/h. En el efluente la concentración del nitrobenceno fue menor de 4 mg/l. Sin la inhibición tóxica de nitrobenceno, el p-nitrofenol puede ser degradado en el por lo menos en 60 horas a través de bioaumentación. Se desabsorbió cerca de 23 mg/g del nitrobenceno absorbido en la resina seca H50 y degradado posteriormente a través de bioaumentación.

Durante este proceso la capacidad de adsorción de la resina HU-05 se recuperó parcialmente.[Hu X. y col.; 2007]

1.5.1.2 Procesos simultáneos de generación de electricidad y degradación de p-nitrofenol en una célula de combustible microbiana

Este estudio demuestra que inicialmente la electricidad generada por una pila de combustible microbiana (MFC) puede ser utilizado in situ para generar H_2O_2 en un cátodo de carbono. En presencia de chatarra de hierro, el H_2O_2 reacciona con el Fe^{2+} para producir radicales hidroxilo. Atribuido a la oxidación de H_2O_2 y radicales hidroxilo, y la oxidación-reducción de la chatarra de hierro, el p-nitrofenol fue significativamente eliminado en la cámara del cátodo de la MFC. El p-nitrofenol fue completamente degradado después de 12 h, y alrededor del 85% del TOC se retiró después de 96 h. Al mismo tiempo, fue generada una densidad de potencia máxima de 143 mW m^{-2} por la MFC. Se concluye que MFC no sólo puede generar electricidad y degradar los compuestos biodegradables, sino también eliminar los contaminantes bio-refractarios. [Zhu X. y col.; 2005]

1.5.1.3 Oxidación de p-nitrofenol por la Bacillus sphaericus JS905

La Bacillus Sphaericus JS905, aislada de un suelo agrícola por enriquecimiento selectivo, transforma el p-nitrofenol, con sólo la liberación de nitritos en cantidades estequiométricas. La cinética de la oxidación del p-nitrofenol por esta cepa se midió utilizando con éxito un ensayo respirométrico existente.

El lavado del p-nitrofenol de las células muestran muy alta afinidad por el sustrato (K_s) los valores de 0,003 y 0,023 mg/l a 31, y la baja tasa de crecimiento específico (μ_{max}) valores de 0,021 y 0,019 h^{-1} a 30 y 37°C, respectivamente, en sustrato inicial de concentración de 0,70 y 1,40 mg/l. La inhibición por sustrato sólo fue evidente en la

concentración de sustrato de 2,80mg/l, la medida de los parámetros cinéticos fue 0,055 y 0,043 h⁻¹.

La temperatura tuvo un pequeño impacto en los valores medidos para μ_{\max} y K_s .

Sorprendentemente, los valores para el coeficiente de descomposición endógena (0,015 y 0,020 h⁻¹ a 30 y 37°C, respectivamente) fueron del mismo tamaño que la tasa de crecimiento específico. Esto indica que el crecimiento neto de *B. Sphaericus* JS905 en p-nitrofenol cuando se utiliza como único sustrato es muy pequeño.

Como resultado, la ventaja de la alta afinidad para la eliminación del p-nitrofenol por esta cepa probablemente debe depender de su crecimiento en otros sustratos primarios. La estequiometría O₂/p-nitrofenol indica el consumo de 3 mol de oxígeno molecular para la oxidación de cada mol de la p-nitrofenol. [Kadiyala V. y col.; 1998]

1.5.2 Tratamientos químicos para la eliminación del p-nitrofenol

1.5.2.1 La degradación fotocatalítica de p-nitrofenol en partículas nanométricas de dióxido de titanio con ácido 5-sulfosalicílico.

La superficie del TiO₂ de tamaño nanométrico eran simple y rápidamente modificados por la adsorción química en solución saturada de ácido 5-sulfosalicílico. Después de la modificación de su superficie, una estable y compleja superficie amarilla se formó rápidamente, el rango de longitud de onda de respuesta del TiO₂ se amplió. La actividad fotocatalítica fue probada en la degradación de la p-nitrofenol.

Fueron investigados la influencia del catalizador y de su dosificación, el pH y la concentración de p-nitrofenol en la degradación. En las condiciones óptimas de fotodegradación, tales como un pH inicial de 4.0, p-nitrofenol 5 mg /l, catalizador 100 mg, la irradiación de 120 min con 160W de luz con una lámpara de mercurio a presión, la eficiencia de la degradación del p-nitrofenol se incrementó de 40% a 88% después de la modificación de la superficie.

La modificación de superficie no sólo dio lugar a un aumento en la utilización de la luz, sino también a la mejora de la cobertura de la superficie del p-nitrofenol en comparación con el TiO₂ puro.

Ambos factores son cruciales para la actividad fotocatalítica y la fotocatalisis heterogénea, especialmente para la fotodegradación de los contaminantes bencenoides.[Shun-xing L. y col.; 2005]

1.5.2.2 Reducción de p-nitrofenol a 4-aminofenol sobre nanopartículas de Au depositadas sobre polimetacrilato de metilo

Las nanopartículas de oro fueron depositados directamente sobre polimetacrilato de metilo comercial (PMMA) por el método de deposición por reducción añadiendo gota a gota NaBH₄ en la disolución de Au(es)₂Cl₃.

El diámetro promedio de las nanopartículas de Au fue 6.9nm y, en contraste con el caso de la adición rápida , no hay partículas de agregados de más de 20 nm.

La actividad catalítica del Au/PMMA fue probado para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol con un exceso de NaBH₄. Las nanopartículas de Au en PMMA presentan la mayor actividad catalítica que los polímeros de nanopartículas de Au estudiados anteriormente.

La conversión es de pseudo-primer orden con respecto al 4-nitrofenol. La constante de conversión de pseudo-primer orden y la energía de activación se estimaron que serían $7,2-7,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 295K y 38 kJ mol^{-1} , respectivamente. [Kuroda K. y col.; 2009]

1.5.3 Tratamientos físicos para la eliminación del p-nitrofenol

1.5.3.1 Absorción de p-nitrofenol por el anión - catión de la paligorskita modificada.

Se prepararon una serie de aniones-cationes modificados de la paligorskita por la irradiación de microondas, y se caracterizaron con FT-IR. En comparación con las paligorskitas naturales, la capacidad de absorción de p-nitrofenol con paligorskitas modificadas mejoró significativamente. La capacidad de absorción máxima de (137.74mg g⁻¹) se obtuvo con la relación de masa 1:4 y 3:10 de bromuro de hexadeciltrimetilamonio de dodecil sulfato sódico y el surfactante de paligorskita de a 313 K.

El equilibrio en la absorción estaba en consonancia con las ecuaciones de las isothermas de adsorción de Langmuir. La función termodinámica calculada mostro que la absorción fue un proceso espontáneo y exotérmico. La energía libre de absorción aumento con el aumento de la temperatura. La absorción de p-nitrofenol continuó con un proceso de pseudo-segundo orden (constante de absorción del proceso: 0.00453mg⁻¹ min⁻¹).[Chang Y. y col.; 2009].

2. Procesos de Membrana

2.1 Introducción a los procesos de membrana

La habilidad para llevar a cabo una separación radica en una serie de propiedades que distinguen un componente de la mezcla de los demás.

En la mayoría de los casos la diferencia en el tamaño de las moléculas, así como la reacción particular de los componentes ante la aplicación de un campo exterior de fuerzas, definen los criterios para elegir entre las diferentes alternativas de separación. [León G. y Miguel B.; 2009]

En la figura se representa un espectro de técnicas de separación clasificadas de acuerdo al agente responsable de la separación entre los componentes de una mezcla.

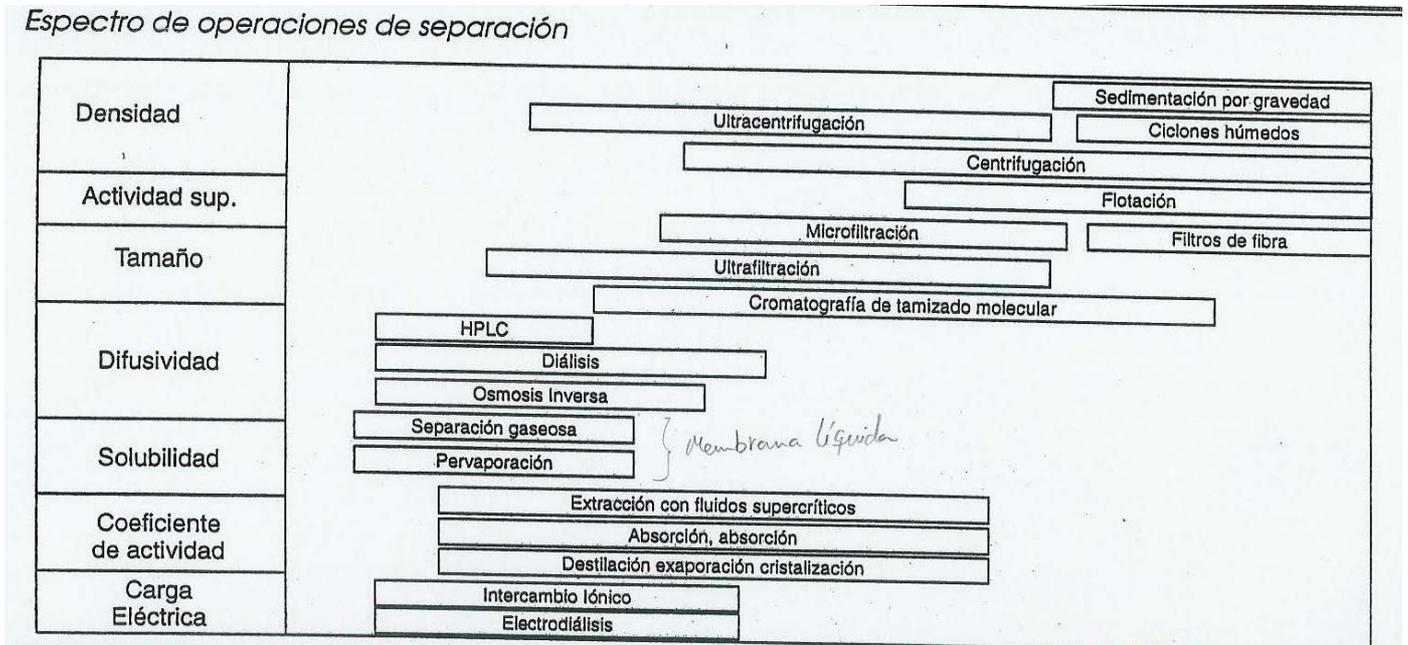


Figura 2.1.1 Espectro de operaciones de separación.

La tecnología de membranas es una operación de separación y, consecuentemente, su selección e implementación está regida por las mismas reglas que se han desarrollado para seleccionar este tipo de operaciones. Las ventajas e inconvenientes de los procesos con membranas pueden concretarse en los siguientes:

<i>Criterios para la elección del método de separación</i>	
Criterio	Procesos con membranas
	<u>Ventajas</u>
Obtención de un buen factor de separación	Dependiente del sistema
Evitar condiciones de operación extremas	Si
Evitar deterioro en los productos	Si
Favorecer agentes de separación energéticos en lugar de mágicos	Si
Evitar fases sólidas	Si
Obtención de grupos de componentes deseados en el producto	Si, dependiendo del sistema
Evitar el uso de agentes de separación caros	Si
	<u>Desventajas</u>
Favorecer técnicas con casos históricos de aplicación detallados	No, tecnología relativamente nueva
Favorecer operaciones de equilibrio en lugar de operaciones basadas en relaciones de separación.	No, se trata de una operación cuya efectividad se basa en la proporción de soluto que atraviesa la barrera membranaral

Figura 2.1.2 Criterios para la elección del método de separación.

Los procesos de separación con membranas están basados en la capacidad de las membranas semipermeables, que tengan una adecuada naturaleza física y química, de discriminar entre partículas, moléculas o iones, fundamentalmente en base a su tamaño y a su carga y, en menor extensión, a su forma y naturaleza química.

Las operaciones con membranas incluyen una gran variedad de procesos, pero a pesar de la diversidad de categorías, existe un principio común que rige todos los procesos con membranas: la separación es el resultado del transporte diferencial preferente de partículas, moléculas o iones a través de una barrera física y bajo una fuerza motriz adecuada.

- las partículas, moléculas o iones pueden encontrarse suspendidas o disueltas, en estado líquido o en estado gaseoso
- el transporte puede ser convectivo o difusivo
- la barrera puede ser fabricada a partir de material orgánico, polimérico o inorgánico
- la fuerza motriz puede ser de carácter mecánico, térmico, eléctrico, potencial químico o una combinación de todas ellas.

El papel de la membrana es actuar como una barrera selectiva que enriquece de ciertos componentes la corriente alimentación, a la vez que la empobrece en otros. La naturaleza química y las propiedades físicas de la membrana decidirán los componentes que serán retenidos y los que permearan a través de la misma. La membrana es, por tanto, el corazón de estos procesos y el equipo que la rodea se diseña con la finalidad de optimizar las propiedades específicas de la misma.

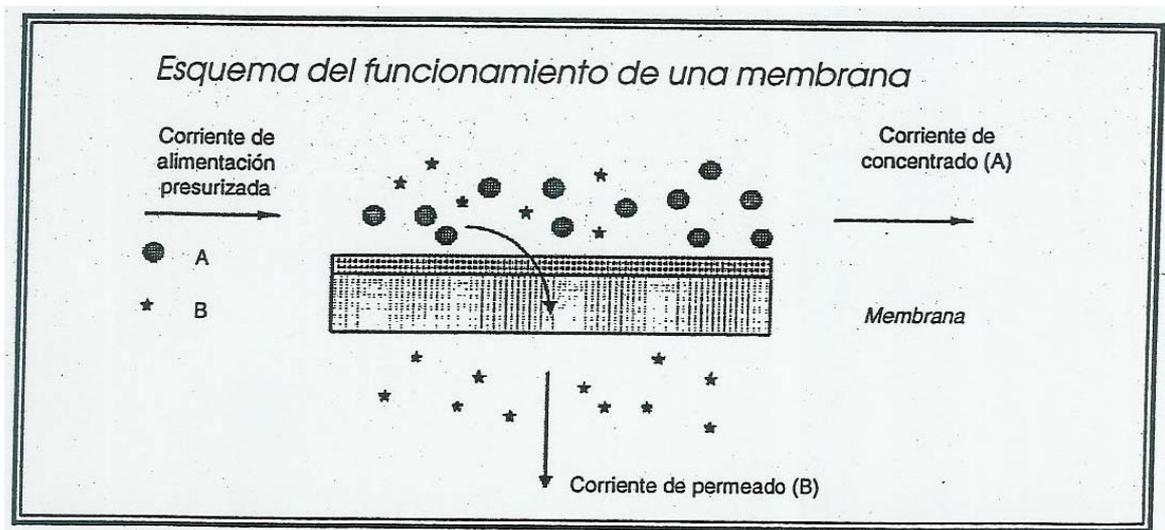


Figura 2.1.3 Esquema del funcionamiento de una membrana.

2.2 Factores que determinan el transporte a través de la membrana

La membrana se ha definido como una región que actúa como una barrera física entre dos fluidos permitiendo determinado grado de comunicación entre ellos. Esta definición resulta demasiado simple siendo necesario desarrollarla al objeto de comprender los procesos de membrana. A tal fin se consideran los siguientes extremos:

- Función de la membrana.
- Estructura de la membrana en relación con su función.
- Mecanismos de transporte selectivo.
- Fuerzas generalizadas para el transporte de materia.
- Modelos usados para describir el transporte de materia.

2.2.1 Función de la membrana

La finalidad de la membrana es:

- 1) O bien evitar o al menos reducir la transferencia de masa de determinado componente.
- 2) O más frecuentemente actuar como barrera selectiva, o sea permitir el paso de diferentes especies a diferente velocidad. En cualquier caso el interés de la membrana radica en que actúa gobernando esas velocidades.

2.2.2 Estructura de la membrana

La estructura de la membrana es uno de los extremos que deben tenerse en cuenta si se quiere comprender los factores que influyen en la función de la membrana. Esta estructura difiere mucho de un tipo de membranas a otras; basta pensar en la diferencia de estructura de una membrana polimérica, fabricada por el hombre, y una membrana natural.

Al considerar la estructura de las membranas, reparamos en distintos hechos tanto a nivel macroscópico como microscópico. A nivel macroscópico se observa que propiedades como el espesor, la estructura porosa y la posible asimetría de la membrana influyen en la velocidad de transporte así como en la selectividad. A nivel microscópico otras propiedades son más relevantes: la naturaleza cristalina o amorfa, la naturaleza química, la existencia de cargas eléctricas, dipolos, etc. También a este nivel el conocimiento del tamaño del poro, la distribución en tamaños de los mismos y el tipo de huecos es esencial en la comprensión de la función de la membrana.

Otro aspecto importante es la interacción de la matriz de la membrana con el fluido permeante. La membrana, en mayor o menor grado, se moja al estar en contacto con la disolución; este estado mojado, más que el seco, es la estructura que deberá tenerse en cuenta.

Como puede intuirse, es posible casi un número infinito de combinaciones de propiedades estructurales. Cada una de ellas es importante porque puede influir, e incluso controlar, el transporte de materia.

2.2.3 Mecanismos para el transporte selectivo

En la misma medida que las propiedades estructurales de las membranas están sujetas a interpretaciones distintas, el mecanismo exacto de transporte es también incierto. De hecho, este mecanismo probablemente varía de una membrana a otra, dependiendo tanto de la estructura de la membrana como de la naturaleza del permeante. Asimismo, no hay que descartar que más de un mecanismo de transporte pueda operar simultáneamente.

Al objeto simplemente de visualizar la situación, puede imaginarse el proceso de permeación como constando de tres etapas. En primer lugar las especies permeantes deben penetrar en la membrana, a continuación atravesar la membrana y finalmente salir de la misma. Aunque es lo que sucede en la segunda etapa lo que determinara fundamentalmente el transporte, para comprender totalmente el proceso, es necesario saber cómo las especies entran y abandonan la membrana.

Si la membrana puede considerarse homogénea, la transferencia de masa probablemente tendrá lugar por difusión de las moléculas individuales. Si en cambio la membrana es porosa, la transferencia probablemente solo ocurrirá a través de los espacios vacíos que existen en la matriz de la membrana; la difusión puede ocurrir, pero solo en la disolución contenida en los vacíos, resultando despreciable la transferencia a través de la matriz sólida. Puesto que los poros son los espacios en que la transferencia tiene lugar, la distribución de tamaños de aquellos será importante para la velocidad de transporte y la selectividad. Aparte del flujo difusivo, un flujo no-difusivo (viscoso) puede ocurrir en tales sistemas.

Respecto a lo que se refiere a las características selectivas de la membrana, indicaremos que la causa básica está en las diferencias en las velocidades, de difusión, que vienen determinadas por tamaño de las partículas de soluto, viscosidad del disolvente y propiedades de la membrana, entre otros. Pero realmente estas

diferencias en las difusividades no son suficientes para explicar las diferencias en las velocidades de transporte, deben tenerse en cuenta otros factores.

El primero de estos factores adicionales es la solubilidad de las especies permeantes en la membrana. La solubilidad viene medida por el coeficiente de reparto de la especie entre la membrana y la disolución. Si la solubilidad es baja, la especie es excluida y su velocidad de permeación baja. La solubilidad viene determinada por factores como la naturaleza química de la membrana y de las especies permeantes.

Otros factores como la existencia de puentes de hidrogeno, interacciones dipolares o impedimentos estéricos pueden influir sobre la solubilidad.

Otro factor que posiblemente influya en la separación es la adsorción en la interfase membrana-disolución, con el consiguiente aumento o disminución de la concentración de algún componente en esta interfase, respecto a la habida en el seno de las disoluciones. Como consecuencia de esta delgada capa formada en la interfase membrana-líquido, ciertas membranas pueden presentar propiedades interesantes si en dicha capa hay fuerte disminución en la concentración de un soluto; en particular, si los poros son más pequeños que el doble del espesor de esta capa, dicho soluto se verá excluido de la membrana y no pasara a través de ella. Ello, debido a que cada poro se verá totalmente ocupado por dicha capa.

Otro factor que influye en el transporte de masa es la polarización por concentración, que se presenta como una acumulación de la especie más lenta sobre la superficie de la membrana. Esta región, de concentración mayor que en el seno de la disolución, tiende a reducir el valor de la fuerza generalizada que causa el transporte. La acción simultánea de la difusión y de la convección puede paliar la resistencia al transporte que supone esta capa de polarización, pero nunca la eliminan completamente.

2.2.4 Fuerzas generalizadas para el transporte

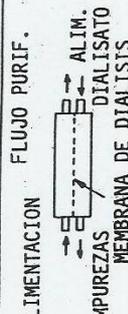
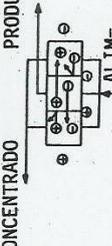
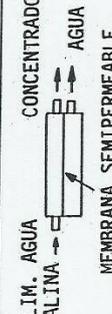
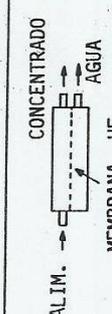
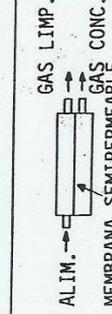
Cuando una membrana separa dos fases fluidas, varias fuerzas generalizadas pueden ser la causa del flujo de moléculas o especies iónicas a través de ella . Desde el punto de vista industrial, tres son las fuerzas que podemos señalar como fundamentales:

- a) Una diferencia de presión hidrostática entre las dos fases que separa la membrana puede producir un flujo de volumen, y con ello la separación de especies químicas, si la permeabilidad de la membrana es diferente para los distintos permeantes.

- b) Una diferencia de concentración entre las dos fases que separa la membrana puede ocasionar un transporte de materia, y con ello la separación de varias especies químicas, si las difusividades y concentraciones en la membrana difieren de unas a otras especies químicas permeantes.

- c) Una diferencia de potencial eléctrico ira acompañada de separación, cuando las diferentes especies cargadas presentan diferentes movilidades en el interior de la membrana.

No hay que olvidar en esta lista la importancia que últimamente están adquiriendo algunos fenómenos de separación basados en el establecimiento entre las dos fases que separa la membrana de una diferencia de temperatura.

PROCESO	ESQUEMA	MATERIALES QUE PASAN	FUERZA GENERALIZADA	MATERIAL RETENIDO
MICROFILTRACION		DISOLVENTES Y ESPECIES DISUELTAS	DIFERENCIAS DE PRESION (10 psi)	MATERIALES EN SUSPENSION
DIALISIS		IONES Y SUSTANCIAS ORGANICAS DE BAJO PESO MOLECULAR	DIFERENCIAS DE CONCENTRACION	SOLUTOS CON PESOS MOLECULARES MAYORES DE 1000
ELECTRODIALISIS		IONES	DIFERENCIAS DE POTENCIAL (1-2 V por par de celdas)	TODAS LAS ESPECIES NO IONICAS Y MACROMOLECULAS
OSMOSIS INVERSA		DISOLVENTE	DIFERENCIAS DE PRESION (100-800 psi)	PRACTICAMENTE TODOS LOS MATERIALES DISUELTOS O EN SUSPENSION
ULTRAFILTRACION		DISOLVENTE Y SALES	DIFERENCIAS DE PRESION (10- 100 psi)	MATERIA BIOLOGICA, COLOIDES Y MACROMOLECULAS
SEPARACION DE GASES		GASES Y VAPORES	DIFERENCIAS DE PRESION (1-100 atm)	GASES Y MOLECULAS A LOS QUE LA MEMBRANA ES IMPERMEABLE

Esquema de los diferentes fenómenos de transporte a través de membranas.

2.2.5 Modelos usados para describir el transporte de materia

Como sucede con los modelos físicos de cualquier otro fenómeno, los referidos al transporte de materia a través de membranas van desde aquellos que son simples aproximaciones cualitativas, a los que constituyen detalladas descripciones microscópicas. Suelen agruparse en dos categorías: modelos mecanicistas y fenomenológicos.

2.3 Métodos generales de obtención de membranas

Quizás, uno de los aspectos que primero destacan al referirse a los métodos de obtención de membranas es la preponderancia que han adquirido, como materia prima para este fin, los polímeros orgánicos —artificiales y de origen natural— frente a otros materiales.

Las razones de esta amplia aceptación están relacionadas, desde luego, con la característica versatilidad de estas sustancias, que las ha hecho casi imprescindibles en otras aplicaciones tecnológicas e industriales, aunque en el caso de las membranas pueden aportarse algunas razones más específicas:

— Existe la posibilidad de ejercer cierto control sobre las configuraciones moleculares de los polímeros que constituyen una membrana, lo cual incide considerablemente sobre su permeabilidad y selectividad. Esta posibilidad está mucho más restringida en otro tipo de sustancias.

— Los materiales poliméricos pueden adoptar con facilidad diferentes formas físicas, desde películas delgadas a fibras huecas, lo que constituye una ventaja en el plano tecnológico.

— La gran variedad de polímeros existentes, permite obtener membranas con diferentes propiedades químicas, lo que permite seleccionar aquella que sea más resistente frente a las condiciones agresivas de las fases en contacto.

A pesar de esta preponderancia de los materiales poliméricos, hace ya algún tiempo que se están desarrollando membranas totalmente inorgánicas o minerales, con interesantes propiedades y aplicaciones, e incluso membranas mixtas (orgánicas-inorgánicas), en las que se aprovechan las mejores cualidades de ambos tipos de materiales.

En cuanto a los procedimientos de obtención de membranas, se han clasificado en cinco grandes grupos, atendiendo a la naturaleza del proceso fisicoquímico principal que interviene en cada caso. A su vez, algunos de estos procedimientos generales se llevan a cabo según distintas variantes, tal como se refleja en el esquema siguiente:

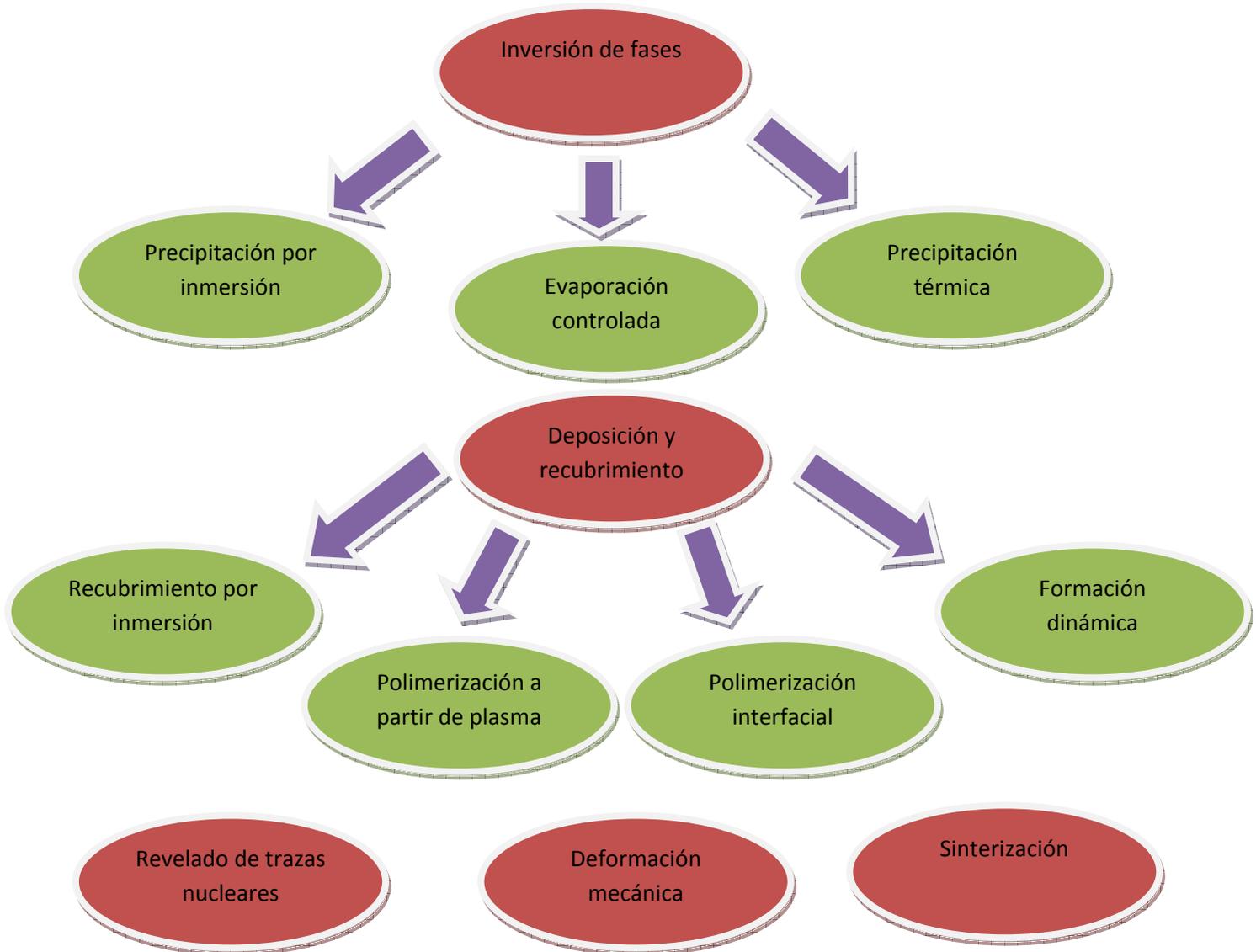


Figura 2.3.1 Esquema de los procedimientos de obtención de membrana

2.4 Técnicas de caracterización de membranas

El término caracterización, dentro del campo de las membranas, hace referencia al conocimiento de su constitución, estructura y comportamiento funcional, merced al empleo de métodos y técnicas adecuados.

Se ha mencionado ya, que el procedimiento de obtención de una membrana determina su estructura y que esta, a su vez, juega un papel básico en la funcionalidad de la membrana como elemento separador. Podría parecer, en principio, que una adecuada caracterización morfológico-estructural bastaría para predecir el comportamiento funcional de una membrana dada, lo que conllevaría entre otras ventajas, una reducción sustancial de la labor de experimentación; sin embargo, la situación real es más compleja, debido principalmente a dos causas:

1. El estado actual de conocimientos sobre el tema no siempre permite deducir el comportamiento funcional detallado a partir del conocimiento de la estructura, salvo en membranas de configuración particularmente simple.
2. Durante la utilización práctica de una membrana están presentes una serie de factores (dinámica del flujo, interacciones físico-químicas con los solutos, colmatación, etc.) que superponen sus efectos a los de tipo estructural, de modo que la respuesta de la membrana es un resultado de la interrelación de todos ellos, y no solamente de los puramente estructurales.

<i>Métodos de caracterización y principales parámetros. M: Morfología, C: Comportamiento</i>			
Método	Característica	Comentarios	M/C
Adsorción/desorción de gas	Distribución del tamaño de poro	Muestras secas	M
Microscopía electrónica	Espesor de la capa superior Porosidad superficial Distribución del tamaño de poro Análisis cualitativo de la estructura	Análisis de superficie (poros)	M
Medidas de flujo	Radio hidráulico de poros 'flujo de agua pura'		C
Retención Permeación selectiva	Retención Valor de corte molecular (<i>cut-off</i>)		C
Método del punto de burbuja Método de desplazamiento del líquido	Distribución de tamaño de poros	Poros activos	C/M
Porosimetría de mercurio	Distribución de tamaño de poros	Muestras secas Medida de la entrada del poro	M
Termoporometría	Distribución de tamaño de poros Forma de los poros	Muestras húmedas	M
Permoporometría	Distribución de tamaño de poros	Poros activos	C/M

2.5 Membranas líquidas

La separación mediante membranas líquidas constituye una tecnología emergente con gran variedad de aplicaciones en una gran diversidad de campos industriales entre los que se encuentran el farmacéutico, el alimentario y el medioambiental, debido a las posibilidades que esta técnica presenta de separar y concentrar, simultáneamente, un determinado componente. En el campo medioambiental, esta técnica ofrece también grandes posibilidades, entre ellas la eliminación, recuperación y concentración de metales de disoluciones diluidas de aguas residuales industriales [León y Guzmán, 2004]. Sus principales ventajas están relacionadas con la facilidad de operación, la sencillez de los equipos, el bajo consumo energético, la alta selectividad y el bajo coste de operación [León y Guzmán., 2004].

Como ya se ha mencionado anteriormente, una membrana es una barrera selectiva entre dos fases, es decir una barrera que produce separación siempre que uno de los componentes de una de las fases se mueva, a través de ella, mas rápidamente que los otros [Garcia Vadillo E.; 2009]. De acuerdo con ello, cualquier líquido que separe dos fases y que sea inmisible en ellas, podrá actuar como membrana siempre que en él se distribuya con preferencia uno de los componentes de una de las fases, constituyendo lo que se denomina membrana líquida.

La fase que contiene el componente a separar se conoce como fase alimentación, mientras que la fase donde va a parar dicho componente, una vez atravesada la membrana líquida, se conoce como fase receptora o fase producto.

Existen básicamente tres tipos de membranas líquidas: membranas líquidas compactas, membranas líquidas soportadas y membranas líquidas de emulsión.

Las membranas líquidas compactas, consisten en una capa más o menos gruesa de un líquido inmisible que separa las fases alimentación y producto. Este tipo de membranas se emplea fundamentalmente en estudios de mecanismos de transporte pero su aplicación práctica potencial es pequeña, ya que la cantidad de especies transportadas es baja como consecuencia del espesor de la membrana y de su pequeña area superficial.

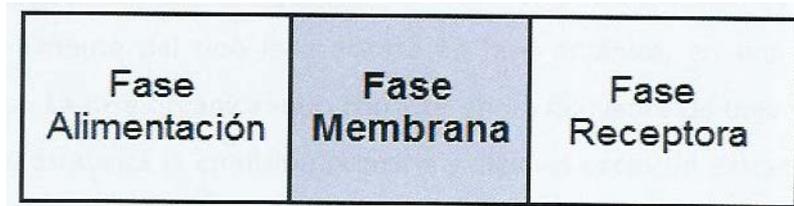


Figura 2.5.1 Membrana líquida Compacta

La preparación de las membranas líquidas compactas supone tan solo situar entre las fases alimentación y producto, una fase membrana inmisible con ellas. Por tanto si las fases alimentación y producto son acuosas, la fase membrana sera orgánica, y si, por el contrario, las fases alimentación y producto son orgánicas, la fase membrana sera acuosa.

Las membranas líquidas soportadas, se obtienen cuando un soporte poroso rígido se llena con una solución de extractante. El soporte puede estar en forma de una hoja plana que constituye la division en una célula multicomponente o como fibras huecas con paredes porosas. Las areas de membrana obtenidas oscilan entre los $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ para los módulos de hoja plana y los $10.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ para los módulos de fibra hueca.

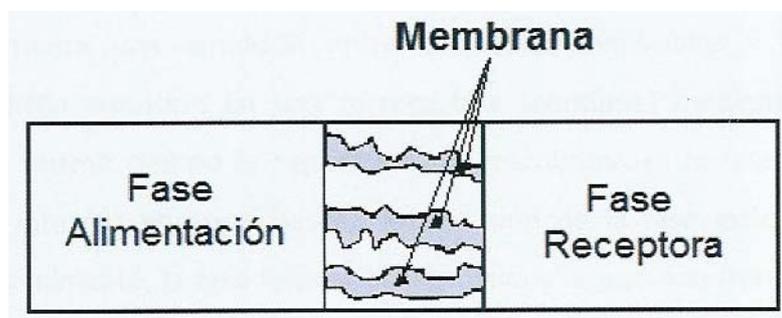


Figura 2.5.2 Membrana líquida soportada

Las membranas líquidas soportadas se obtienen introduciendo el soporte poroso en la disolución que va a constituir la membrana durante un cierto tiempo, al cabo del cual, se saca, se lava y ya se encuentra dispuesta para su uso.

Las membranas líquidas de emulsión, se obtienen por dispersion de una emulsión primaria, normalmente del tipo fase acuosa en fase orgánica, en una segunda fase acuosa continua. La fase orgánica -que consiste en un diluyente de baja viscosidad, un

surfactante que estabiliza la emulsion primaria y algunas veces un extractante-, separa dos fases acuosas y actúa como membrana líquida. La fase acuosa emulsificada suele ser la fase receptora, mientras que la fase acuosa continua suele ser la fase alimentación que contiene el componente a separar. Las áreas de membrana obtenidas son del orden de 1.000 a $3.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, pudiendo alcanzar el área interna de transferencia de materia valores de $1.000.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Estas grandes áreas de transferencia de materia, junto con su baja viscosidad, hacen que las membranas líquidas ofrezcan mayores velocidades de transporte que otros tipos de membranas.

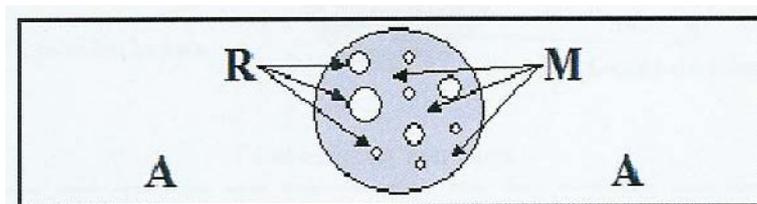
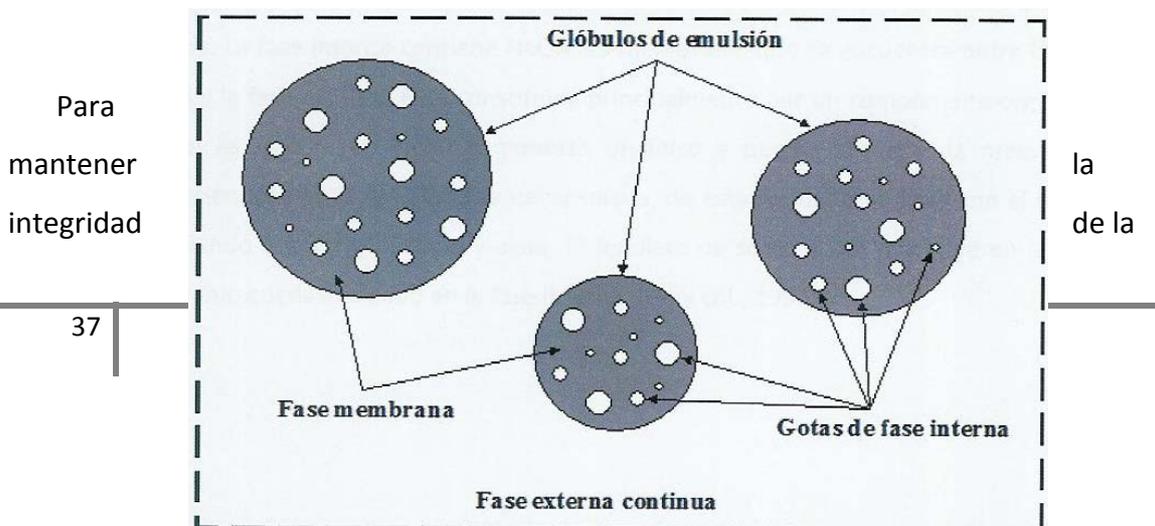


Figura 2.5.3 Membrana líquida en emulsión (A = Fase alimentación, M= Fase membrana y R= Fase receptora)

Por tanto, las membranas líquidas de emulsión se preparan normalmente formando inicialmente una emulsion entre dos fases inmiscibles y dispersando posteriormente dicha emulsion en una tercera fase (continua) mediante agitación, produciéndose al mismo tiempo la separación. La membrana es la fase líquida que separa las gotas internas encapsuladas en la emulsion de la fase externa continua.

Normalmente, la fase interna encapsulada y la fase externa continua son miscibles. Sin embargo, para que la fase membrana sea estable, no debe ser miscible en ninguna de estas dos fases. Así, será posible tener emulsiones del tipo A/O, si la fase externa continua es agua, y del tipo O/A si la fase externa continua es orgánica.



emulsion durante el proceso de separación, es decir para mantener una emulsion estable e isotrópica, es necesario reducir la tension superficial entre las fases acuosa y orgánica inmiscibles. Por ello la fase membrana generalmente contiene algún surfactante y/o aditivo como agente estabilizante, así como un material base que es el disolvente para todos los demás componentes. [Ho y col., 1992].

Figura 2.5.4 Representación de un sistema de membrana líquida en emulsión

Para conseguir una buena estabilidad de la emulsión, las gotas internas encapsuladas en la emulsión deben tener de 1 a 3 μm de diámetro. Cuando la emulsión se dispersa por agitación en la fase continua externa, se forman pequeños glóbulos de la emulsión, que en su interior contienen un gran número de gotas internas de 1 a 3 μm . El tamaño de los glóbulos, depende de las características y concentration del surfactante en la emulsión, de la viscosidad de la misma y de la forma e intensidad del mezclado, soliendo estar entre 100 y 2000 μm de diámetro. Con ello el área superficial interna de transferencia de masa, del orden de $10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$, es incluso mucho mayor que el área superficial externa de transferencia de masa. De esta manera en el proceso de separación se produce una rápida transferencia de masa desde la fase externa continua a la interna encapsulada o al contrario. En la mayor parte de los casos, el componente a separar se encuentra en la fase externa continua y es extraído en la fase interna, de donde se recupera posteriormente. [Ho y col., 1992].

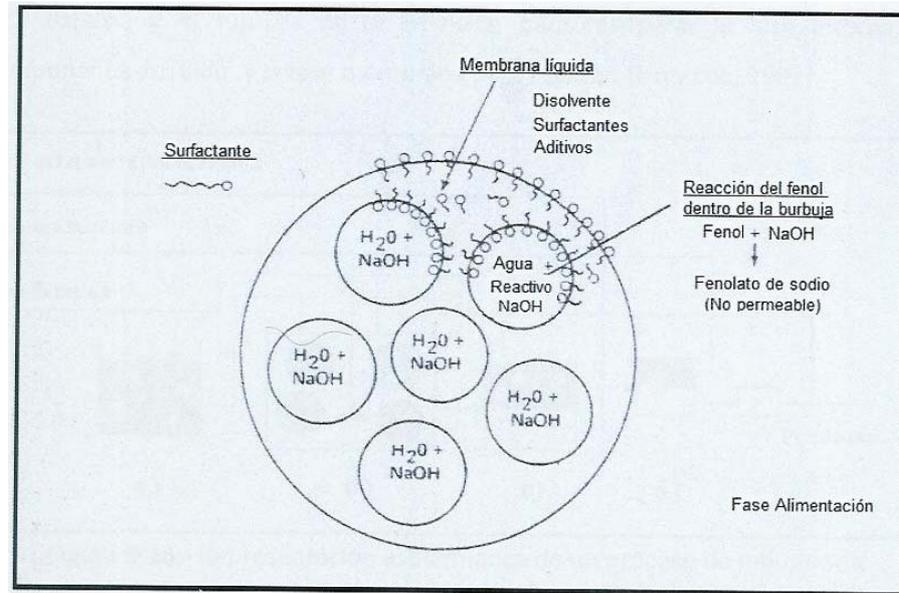


Figura 2.5.5 Esquema de un sistema de membrana líquida en emulsión para la eliminación de fenol.

La separación de las mezclas puede llevarse a cabo por difusión selectiva de un componente a través de la fase membrana desde la fase alimentación a la fase receptora de concentración inferior. El surfactante y el aditivo incluidos en la fase membrana pueden controlar la selectividad y permeabilidad de la membrana. De esta manera un componente individual de la fase externa es atrapado y concentrado en la fase interna, de la que se obtiene para su posterior utilización o recuperación. Una vez que la separación ha tenido lugar, la emulsión y la fase continua externa son separadas, normalmente por decantación. El componente extraído puede ser recuperado de la fase interna rompiendo la emulsión, normalmente mediante el uso de un fundidor electrostático. La fase membrana puede ser igualmente recuperada y reciclada para una nueva etapa de preparación de la emulsión, mediante la adición de una fase reactivo interna regenerada o nueva.

En la siguiente figura, se representa esquemáticamente un proceso continuo con membranas líquidas de emulsión. De acuerdo con lo indicado, el proceso incluye cuatro pasos: 1) formación de la emulsión, 2) dispersión de la emulsión en contacto con la fase continua externa y proceso de extracción, 3) decantación para separar la emulsión de la fase externa y 4) ruptura de la emulsión para recuperar la fase interna, con el componente extraído, y la fase membrana para reciclar. [Ho y col., 1992].

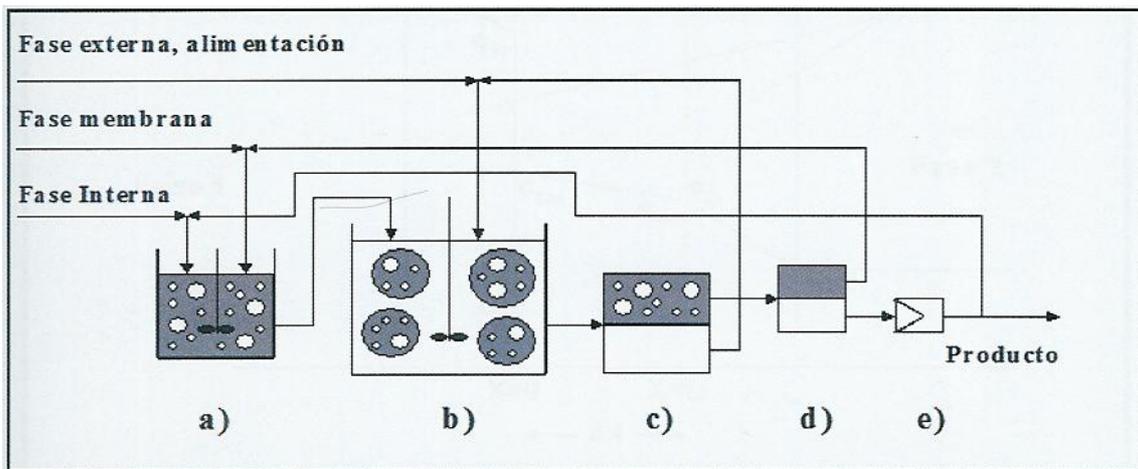


Figura 2.5.6 Representación de un proceso de membrana

2.5.1 Mecanismos de transporte a través de las membranas líquidas

El proceso global de transporte de un determinado componente a través de una membrana líquida, que se producirá siempre que el componente sea soluble en la membrana y exista una diferencia en la concentración del componente a ambos lados de la misma, puede dividirse en las siguientes etapas: [León y col., 1999]

1. Difusión en la capa límite de la fase alimentación.
2. Absorción en la membrana.
3. Difusión a través de la membrana.
4. Desorción de la membrana.
5. Difusión en la capa límite de la fase receptora.

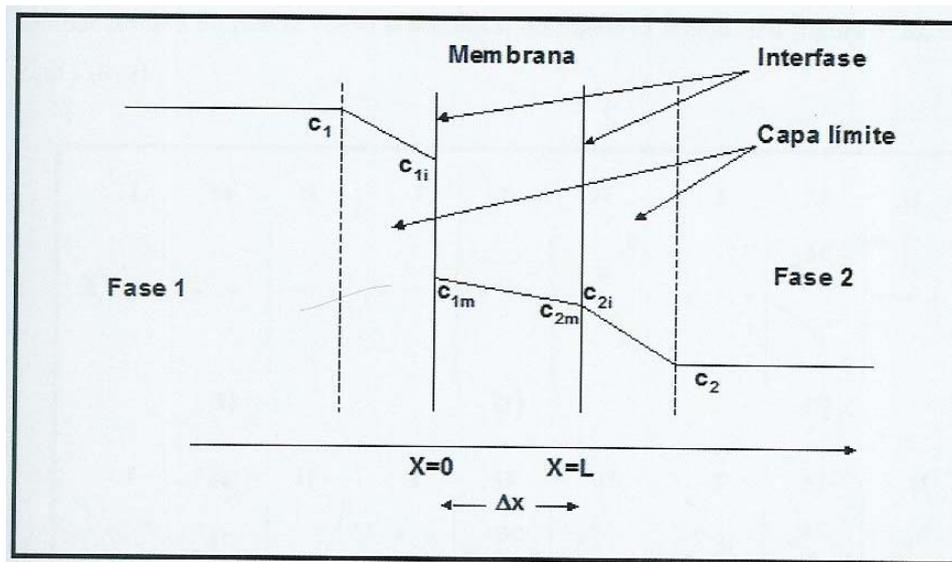


Figura 2.5.1.1 Representación esquemática de los perfiles de concentración a través de una membrana líquida.

La selectividad en el transporte de materia y la velocidad de transferencia de una membrana líquida está limitada fundamentalmente por las solubilidades y los coeficientes de difusión de los componentes en la fase que constituye la membrana. La fuerza impulsora del proceso de transporte es el gradiente de potencial químico, que en la mayor parte de los casos es un gradiente de concentración. Por lo tanto, un componente cuya concentración sea distinta a ambos lados de la membrana y que sea soluble en ella, será transportado a través de la misma.

Con objeto de mejorar la efectividad de las membranas líquidas, se suelen utilizar los denominados transportes facilitados, que maximizan tanto la velocidad de extracción, es decir el flujo a través de la fase membrana, como la capacidad de recepción de las especies que se difunden por parte de la fase receptora.

Se distinguen dos tipos de transporte facilitado, el I y el II. En la parte experimental del presente proyecto fin de carrera, se ha utilizado el transporte facilitado tipo I.

En el transporte facilitado tipo I se adiciona a la fase receptora un compuesto que reaccione cuantitativamente con el componente a separar, formando con él un compuesto que no pueda volver a atravesar de nuevo la membrana. [Ho y col., 1992].

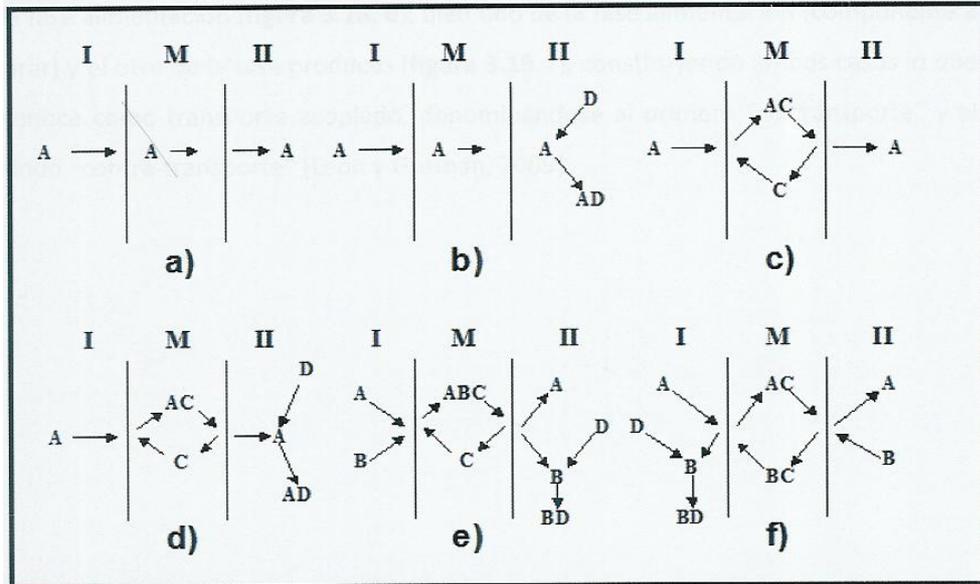


Figura 2.5.1.2 Mecanismos de transporte a través de las membranas líquidas en emulsión

Más utilizado es el transporte facilitado tipo II (transporte facilitado con portador o transporte mediado con portador), en el que se disuelve en la membrana una sustancia (portador) que forme de manera reversible con el componente a separar un compuesto soluble en la membrana. Este compuesto se forma en la interfase entre la fase alimentación y la membrana, es transportado a través de la membrana, como consecuencia del gradiente de concentración, y se rompe en la interfase membrana-fase producto, con lo que el componente a separar pasa a la fase producto y el portador se difunde en sentido contrario a través de la membrana, como consecuencia de su gradiente de concentración en la misma, hasta la interfase opuesta [León y Guzmán, 2005].

De esa manera, parte del componente a separar es transportado como tal por difusión (transporte no facilitado) y otra parte, es transportado también por difusión, pero unido al portador. Los efectos que contribuyen al transporte del componente deseado son las velocidades de formación y destrucción del compuesto formado entre el componente y el portador y la difusión de dicho producto a través de la membrana.

Ambos tipos de contribuciones pueden tener lugar conjuntamente.

Puede darse el caso de que sean dos los componentes transportados, bien los dos de la fase alimentación, bien uno de la fase alimentación (componente a separar) y el otro de la fase producto, constituyendo ambos casos lo que se conoce como transporte acoplado, denominándose al primero "co-transporte" y al segundo "contra-transporte"

3. Materiales y métodos.

3.1 Materiales

- P-nitrofenol ($C_6H_5NO_3$), peso molecular 161.09 g/mol, pureza del 99%
- Hidróxido de sodio (NaOH), peso molecular 40.01 g/mol
- Parafina comercial
- Span 80: Monooleato de sorbitan ($C_{24}H_{44}O_6$), peso molecular 428.62 g/mol.

3.2 Método de análisis del p-nitrofenol

El p-nitrofenol se ha determinado por espectrofotometría ultravioleta. El aparato usado para la realización de los análisis es “Unicam UV/VIS Spectrometer” modelo UV2. Se han usado cubetas de cuarzo de 3ml de capacidad y con ancho de paso óptico de 1cm.

En primer lugar se ha preparado una disolución madre de p-nitrofenol 0,5 M.

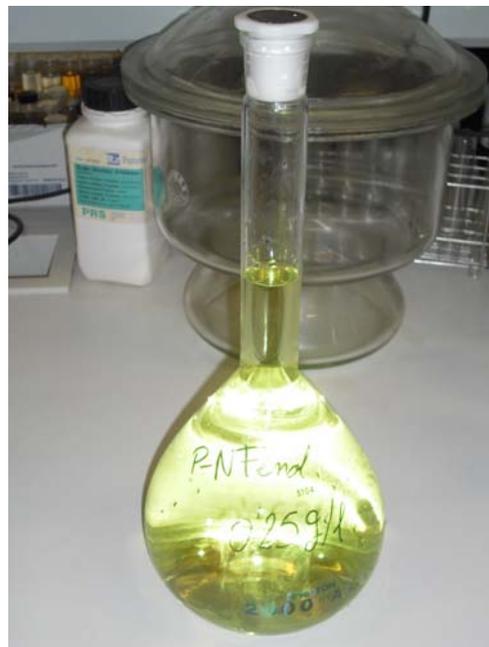


Figura 3.2.1 Disolución acuosa de p-nitrofenol 0.5M

A partir de esta disolución realizando diluciones sucesivas se ha conseguido el abanico de concentraciones necesarias para los distintos análisis. Para ello se han tomado distintas alícuotas tomando el volumen necesario de disolución madre y enrasando con agua destilada hasta un volumen de 100 ml para así obtener concentraciones en el rango de 0,5 a 0,01M.

El análisis espectrofotométrico requiere tener un patrón cero o blanco. Para ello se tomó 1 ml de agua destilada y 2 ml de disolución de NaOH (1M) en un tubo de ensayo y se agitará.



Figura 3.2.2 Muestra y blanco preparada para análisis

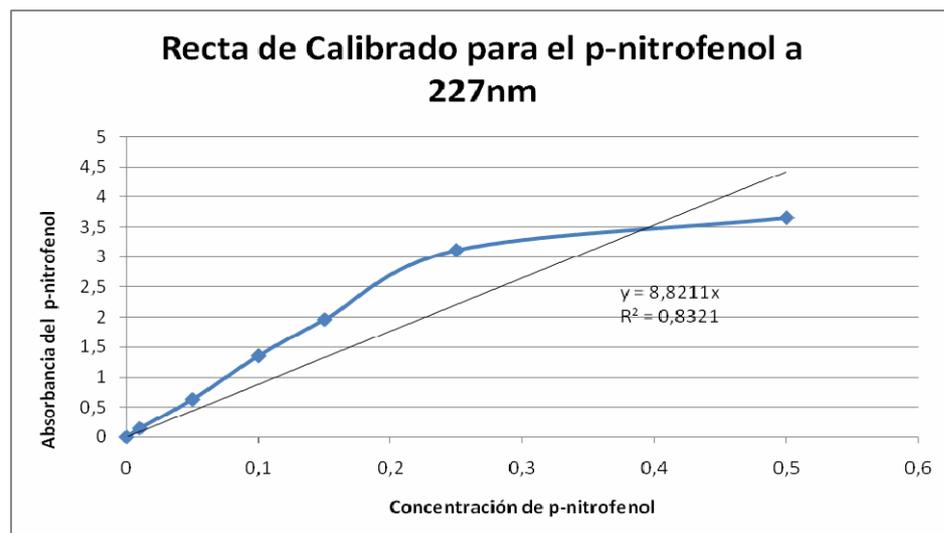
Una vez preparado el blanco necesitamos conocer la longitud de onda a la cual se produce la máxima absorción del p-nitrofenol. Se procederá a tomar 2 ml de disolución de NaOH (1M) y 1ml de disolución de p-nitrofenol (0,5M). Al espectrofotómetro se le indicó que realizara un barrido entre 190 y 325nm. Las absorbancias máximas se registraron en 227 y 263 nm.

Teniendo el blanco preparado y las longitudes de onda a las cuales se iban a realizar las medidas de absorbancia solo quedaba preparar las disoluciones de p-nitrofenol. Para ello se tomó 1 ml de cada una de ellas que se diluyeron con 2ml de NaOH (1M) y se fueron midiendo su absorbancia.

Los resultados obtenidos se muestran en la **tabla 3.1**:

Concentración de p-nitrofenol(g/l)	Absorbancia a 227 nm	Absorbancia a 263 nm
0	0	0
0,01	0,145	0,099
0,05	0,631	0,384
0,1	1,351	0,761
0,15	1,959	1,034
0,25	3,103	1,699
0.5	3,652	3,114

Representando los valores anteriores en dos gráficas, obtenemos las rectas de calibrado a dos longitudes de onda diferentes (**gráfica 3.1 y gráfica 3.2**):



Gráfica 3.1 Representación gráfica de los resultados de la tabla 1.1 de Absorbancia de p-nitrofenol a 227nm.

Como se puede apreciar, el último punto correspondiente a una concentración de p-nitrofenol de 0.5g/l se aleja de la linealidad de la recta. Por tanto, se reducirá el intervalo hasta 0.25g/l para que se cumpla de esa forma la Ley de Lambert-Beer (**gráfica 3.1.1**).



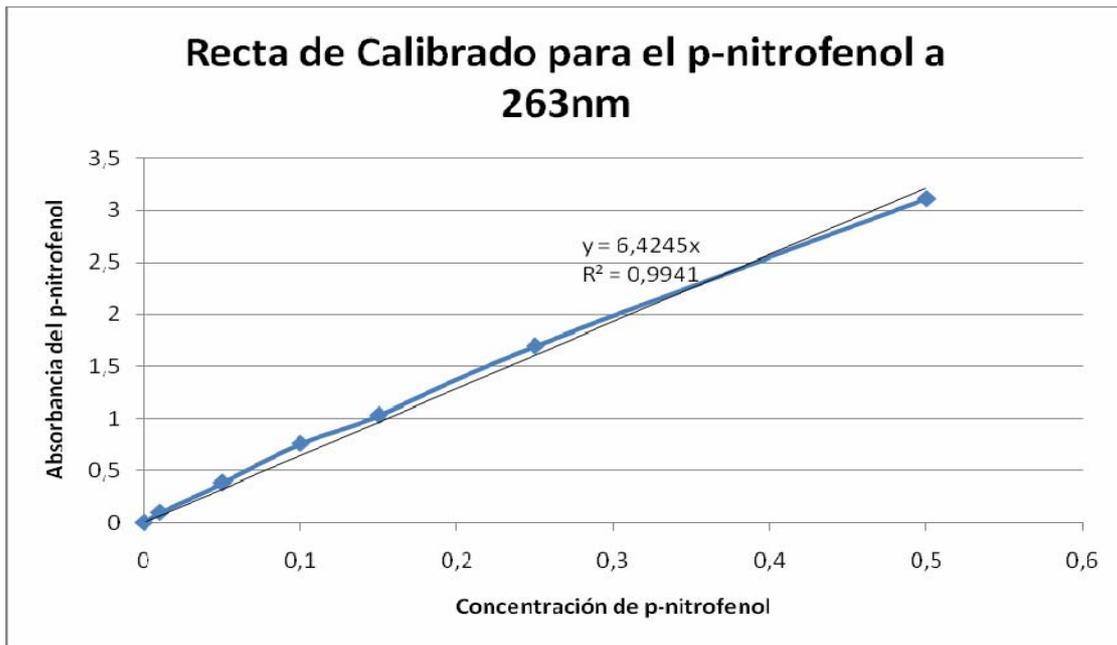
Gráfica 3.2 Representación gráfica de la tabla 1.1 eliminando el dato de concentración 0.5g/l.

La recta de calibrado final a 227 nm queda representada con la siguiente ecuación:

$$Y = 12.707X$$

$$R^2 = 0.9981$$

A continuación se muestra la representación gráfica de la Tabla 3.1 para una Absorbancia del p-nitrofenol de 263nm (**gráfica 3.2**):



La recta de calibrado final a 263 nm queda representada con la siguiente ecuación:

$$Y = 12.707X$$

$$R^2 = 0.9941$$

Los resultados obtenidos con ambas longitudes de onda nos permiten trabajar con una u otra, pero la mayor sensibilidad obtenida a la longitud de onda de 227nm, hace que sea esta la longitud de onda seleccionada.

3.3 Método operativo

La parte experimental de este proyecto va encaminada al estudio por una parte de la cantidad de p-nitrofenol que es capaz de ser eliminado de una mezcla mediante

extracción con membrana líquida en emulsión, y por otro, estudiar la estabilidad de la misma.

El método para poder estudiar la estabilidad de la membrana es el que se expone a continuación:

En primer lugar, se prepara la fase membrana. La fase membrana está compuesta por una mezcla de span y parafina al 5%. Posteriormente, se forma la emulsión primaria añadiéndole 25 ml de NaOH 1M (fase receptora) a 25 ml de la fase membrana y se agita en el emulsiónador “Omni Mixer Homogeneizer” durante 5 minutos a 2700rpm.



Figura 3.3.1
Mixer Homogeneizer

Emulsiónador Omni

A esta emulsión
fase alimentación que

se le añade 100 ml de
para el estudio de la



estabilidad de la membrana será agua destilada. Esto forma una emulsión secundaria y se agita en el agitador magnético analógico “AGIMATIC-N” durante 30 minutos a 200rpm.

Figura 3.3.2 Agitador magnético analógico “AGIMATIC-N”

Se tomaran los valores del pH, con el pH-metro “Eutech Instruments Cyberscan Ph 510 phion meter”, de la mezcla formada a intervalos de tiempo definidos: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20 y 30 minutos. De esta forma, observando la variación del pH a lo largo del tiempo, se podrá conocer en qué medida se van rompiendo los glóbulos de emulsión.



Figura 3.3.3 pH-metro Eutech Instruments Cyberscan Ph 510 phion meter.

Con la finalidad de conocer cuáles son las condiciones de operación óptimas para el experimento así como la influencia de cada una de las variables se repitió el proceso modificando todas ellas.

Las variables a modificar son:

- Concentración de NaOH en la fase receptora: las concentraciones utilizadas para el NaOH son: 0,1, 0,5, 1 y 2M.
- Concentración de span en la fase membrana: se prepararon disoluciones de parafina con span al 1, 2, 5 y 10%.
- Velocidad de emulsificación: la velocidad a la que se preparo la emulsión se realizo a diferentes velocidades 1800, 2700 y 3600 rpm.
- Tiempo de emulsificación: el tiempo que el emulsiónador está girando a una velocidad determinada fue de 5, 10, 15 minutos.
- Velocidad de agitación: la velocidad a la que se ha agitado la emulsión secundaria fue 100, 200, y 500 rpm
- Proporción emulsión primaria – fase alimentación: Las proporciones usadas de emulsión primaria frente a fase alimentación fueron 1/1, $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{4}$.
- Proporción fase receptora – fase membrana: Las proporciones usadas de fase receptora frente a fase membrana fueron: 1/1, $\frac{1}{2}$, 2/1.

Para el estudio de la eliminación del p-nitrofenol el método operativo para realizarlo se expone a continuación:

En primer lugar, se prepara la fase membrana. La fase membrana está compuesta por una mezcla de span y parafina al 5%. Posteriormente, se forma la emulsión primaria añadiéndole 25 ml de NaOH 1M (fase receptora) a 25 ml de la fase membrana y se agita en el emulsionador “Omni Mixer Homogeneizer” durante 5 minutos a 2700rpm.

A esta emulsión se le añade 100 ml de fase alimentación, que para este estudio será p-nitrofenol(0,25g/l). Esto forma una emulsión secundaria y se agita en el agitador magnético analógico “AGIMATIC-N” durante 30 minutos a 200rpm.

Se tomarán muestras de la disolución de p-nitrofenol de la mezcla formada a intervalos de tiempo definidos: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20 y 30 minutos. Se tomarán también los valores del pH, con el pH-metro “Eutech Instruments Cyberscan Ph 510 phion meter” en los mismos intervalos de tiempo. Por último, se tomara 1ml de la disolución de p-nitrofenol y se le añadirá 2ml de NaOH (1M) para poder medir la concentración de p-nitrofenol en el espectrofotómetro. A la hora de comparar resultados haremos uso no de las concentraciones reales sino de las concentraciones reducidas cuya fórmula es:

$$\text{Concentración reducida} = C_t/C_0$$

Siendo:

- C_t : Concentración de p-nitrofenol a tiempo t.
- C_0 : Concentración de p-nitrofenol a tiempo cero.

De esta forma, observando la variación de la concentración reducida de p-nitrofenol, podemos ver el rendimiento de la extracción.

Con la finalidad de conocer cuáles son las condiciones de operación óptimas para el experimento así como la influencia de cada una de las variables se repitió el proceso modificando todas ellas.

Las variables a modificar son:

- Concentración de p-nitrofenol en la fase alimentación: se prepararon disoluciones de p-nitrofenol de concentraciones 0,25, 0,15, 0,1, 0,05g/l.
- Concentración de NaOH en la emulsión primaria: se prepararon disoluciones de NaOH de concentraciones 0,1, 0,05, 0,02, 0,01M
- Concentración de span en la fase membrana: se prepararon disoluciones de parafina con span al 1, 2, 5 y 10%.
- Velocidad de emulsificación: la velocidad a la que se preparó la emulsión se realizó a diferentes velocidades 1800, 2700 y 3600 rpm.
- Tiempo de emulsificación: el tiempo que el emulsionador está girando a una velocidad determinada fue de 5, 10, 15 minutos.
- Velocidad de agitación: la velocidad a la que se ha agitado la emulsión secundaria fue 100, 200, y 500 rpm
- Proporción emulsión primaria – fase alimentación: Las proporciones usadas de emulsión primaria frente a fase alimentación fueron 1/1, 1/2 y 1/4.
- Proporción fase receptora – fase membrana: Las proporciones usadas de fase receptora frente a fase membrana fueron: 1/1, 1/2, 2/1.

4. Resultados y discusión

4.1 Resultados para el estudio de la estabilidad de la membrana

En el apartado anterior se ha explicado cual fue el método operativo para tomar los datos de pH, de cada uno de los experimentos, que nos permiten en este apartado el estudiar el porcentaje de ruptura (%B) en función del tiempo. Para calcular el porcentaje de ruptura se empleo la ecuación siguiente [Sabry y col., 2007]:

$$\%B = \left(\frac{V_e}{V_i} * \left(\frac{COH_{te} - COH_{0e}}{COH_{0i} - COH_{te}} \right) \right) * 100$$

Siendo:

COH_{te}: Concentración de hidroxilo en la fase externa (agua) a tiempo t.

COH_{0e}: Concentración de hidroxilo en la fase externa (agua) a tiempo cero.

COH_{0i}: Concentración de hidroxilo en la fase interna (disolución acuosa de NaOH) a tiempo cero.

V_e: Volumen de fase externa (agua).

V_i: Volumen de fase interna (disolución acuosa de NaOH).

4.1.1 Concentración de NaOH en la fase receptora

Tabla 4.1.1.1 Variación del pH con la concentración de NaOH en la fase membrana (span 5%, velocidad emulsificación 2700 rpm, tiempo de

emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Tiempo	pH			
	0.1M	0.5M	1M	2M
0	6,07	6,07	6,07	6,07
1	8,90	9,21	10,09	10,38
2	9,18	9,42	10,16	10,54
3	9,36	9,54	10,25	10,68
4	9,47	9,64	10,29	10,77
5	9,58	9,70	10,30	10,83
7	9,72	9,85	10,38	10,98
10	9,89	9,97	10,46	11,23
15	10,07	10,15	10,53	11,67
20	10,24	10,26	10,62	-
30	10,41	10,44	10,80	-

Tabla 4.1.1.2 Variación del porcentaje de ruptura con la concentración de NaOH en la fase membrana (span 5%, velocidad emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm,

proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

		%B			
Tiempo	0.1M	0.5M	1M	2M	
0	0	0	0	0	
1	0,00317261	0,00648254	0,04920605	0,09594862	
2	0,00604955	0,01051637	0,05781289	0,13869004	
3	0,00915877	0,01386477	0,07112648	0,19144734	
4	0,01180014	0,01745593	0,07798908	0,23553276	
5	0,01520288	0,02004279	0,07980579	0,27042849	
7	0,0209876	0,02831313	0,09594862	0,38199233	
10	0,03104519	0,03732547	0,11535656	0,67929276	
15	0,0469912	0,0564968	0,13553296	1,87093587	
20	0,06950733	0,07278333	0,16674305	-	
30	0,10281113	0,11016445	0,25237824	-	

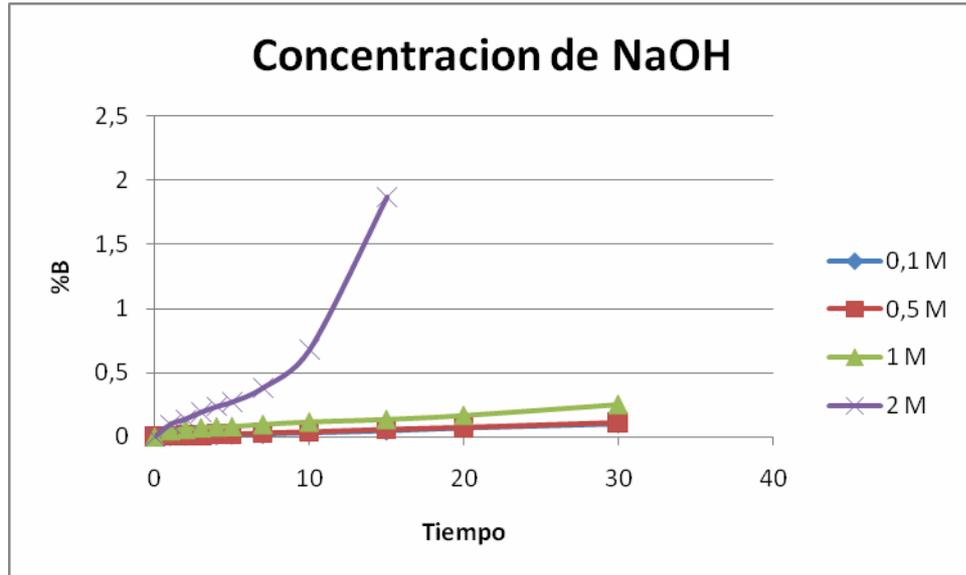


Figura 4.1.1.1 Variación del porcentaje de ruptura con la concentración de NaOH en la fase membrana.

En la figura 4.1.1.1 se puede observar que para tres concentraciones de NaOH diferentes (0,1, 0,5 y 1M) los valores en el porcentaje de ruptura de la membrana son muy semejantes entre sí. Estos valores de ruptura son muy bajos por lo que se concluye que para esas concentraciones de NaOH la membrana es muy estable y apenas sufre ruptura en el intervalo de tiempo estudiado.

Para la concentración 0,1M el porcentaje de ruptura fue el más bajo siendo entorno a un 0,1% en los 30 minutos que dura el experimento. Para la concentración 2M sería la membrana que más se rompe de las cuatro, siendo algo mayor el porcentaje de ruptura que en las otras dos concentraciones, superándose hasta un 1,87% antes de que la membrana se inestabilizara por compactación total, lo que impedía continuar el experimento.

En cuanto al tamaño de los glóbulos de la emulsión se puede apreciar que estos crecen a medida que aumenta la concentración de NaOH. Esto provoca que para concentraciones como la de 2M los glóbulos sean mucho mayores y las interacciones entre ellos provoquen una mayor destrucción de la membrana.

4.1.2 Concentración de span en la fase membrana

Tabla 4.1.2.1 Variación del pH con la concentración de span en la fase membrana (NaOH 1M, velocidad emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Tiempo	pH			
	1%	2%	5%	10%
0	6,07	6,07	6,07	6,07
1	11,97	9,85	10,09	9,46
2	12,14	9,96	10,16	9,6
3	12,21	10,07	10,25	9,67
4	12,29	10,18	10,29	9,74
5	12,36	10,23	10,3	9,81
7	12,42	10,37	10,38	9,9
10	12,52	10,51	10,46	10,05
15	12,57	10,64	10,53	10,19
20	12,62	10,95	10,62	10,32
30	12,65	11,43	10,8	10,49

Tabla 4.1.2.2 Variación del porcentaje de ruptura con la concentración de span en la fase membrana (NaOH 1M, velocidad emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Tiempo	%B			
	1%	2%	5%	10%
0	0	0	0	0
1	3,7330125	0,02831313	0,04920605	0,01153143
2	5,52153236	0,03647573	0,05781289	0,01591959
3	6,48723569	0,0469912	0,07112648	0,01870471
4	7,7993737	0,06053775	0,07798908	0,02197694
5	9,16346591	0,06792505	0,07980579	0,02582147
7	10,5210673	0,09376445	0,09594862	0,03176843
10	13,2452402	0,12943276	0,11535656	0,04487604
15	14,8614045	0,17460163	0,13553296	0,06194797
20	16,6747706	0,35649568	0,16674305	0,08356715
30	17,867339	1,07660922	0,25237824	0,12360712

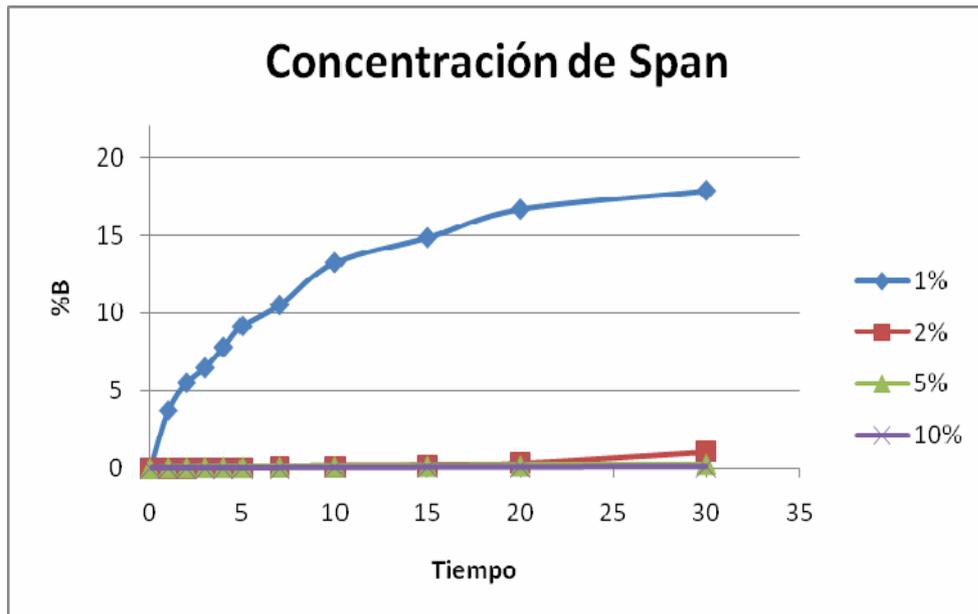


Figura 4.1.2.1 Variación del porcentaje de ruptura con la concentración de span en la fase membrana.

Para concentraciones de span del 2, 5 y 10% el comportamiento de la membrana fue estable como puede verse en la figura 4.3.1 durante los 30 minutos que duro el experimento no alcanzándose un tanto por ciento superior al 0.25%. Lo único significativo fue en el experimento del 2% de span en el que en los últimos 10 minutos experimenta una ruptura de la membrana algo mayor alcanzándose un 1.07%.

Sin embargo, para un 1% de span la ruptura de la membrana fue algo mayor frente a las otras tres concentraciones, alcanzándose hasta un 17.86%.

Este comportamiento de la membrana puede tener dos explicaciones. La primera de ellas puede deberse a que a menor contenido de span hace que la membrana tenga menos consistencia y se degrade de forma más rápida. La otra opción se debe al tamaño de los glóbulos de la membrana. Estos glóbulos son mucho más pequeños cuanto menor es la concentración de span. Lo que por un lado se traduciría en un menor tamaño de los glóbulos, y por tanto, menor ruptura de la membrana, sin embargo, ese menor contenido de span hace que disminuya la

4.1.3 Velocidad de emulsificación

Tabla 4.1.3.1 Variación del pH con la velocidad de emulsificación de la fase membrana (NaOH 1M, span 5%, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Tiempo	pH		
	1800rpm	2700rpm	3600rpm
0	6,07	6,07	6,07
1	9,54	10,09	9,87
2	9,65	10,16	9,93
3	9,72	10,25	9,98
4	9,76	10,29	10
5	9,79	10,3	10,06
7	9,85	10,38	10,1
10	9,95	10,46	10,2
15	10,1	10,53	10,42
20	10,24	10,62	10,63
30	10,48	10,8	10,93

Tabla 4.1.3.2 Variación del porcentaje de ruptura con la variación de la velocidad de emulsificación de la fase membrana (NaOH 1M, span 5%, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Tiempo	%B		
	1800rpm	2700rpm	3600rpm
0	0	0	0
1	0,01386477	0,04920605	0,02964771
2	0,01786264	0,05781289	0,03404082
3	0,0209876	0,07112648	0,038195
4	0,0230129	0,07798908	0,0399953
5	0,0246591	0,07980579	0,04592145
7	0,02831313	0,09594862	0,05035232
10	0,03564534	0,11535656	0,06339103
15	0,05035232	0,13553296	0,10520602
20	0,06950733	0,16674305	0,17062711
30	0,12079337	0,25237824	0,34045052

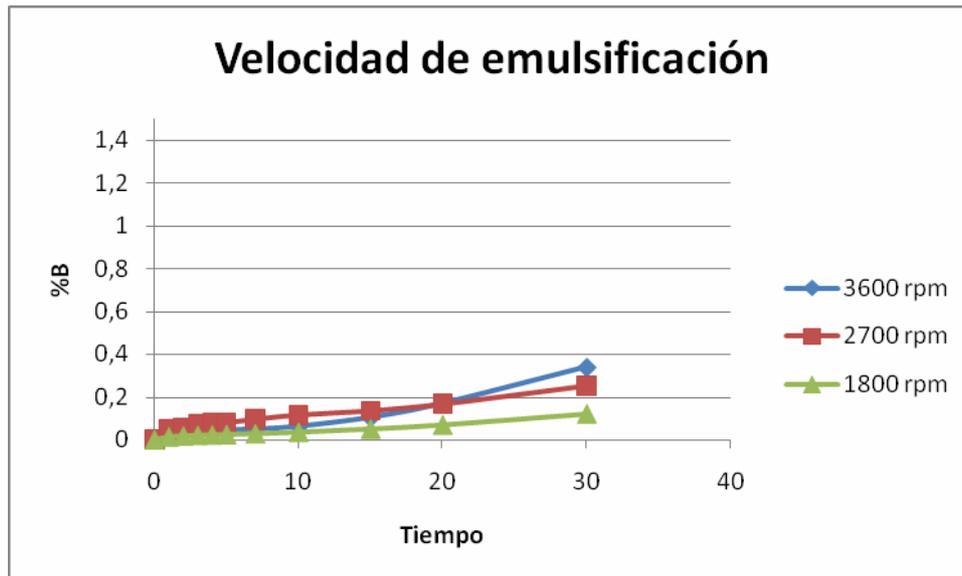


Figura 4.1.3.1 Variación del porcentaje de ruptura con la variación de la velocidad de emulsificación.

Se puede observar que el porcentaje de ruptura de la membrana para la velocidad de 2700 rpm es prácticamente el doble que la de 1800 rpm. Mientras que para la velocidad de 2700 rpm se alcanza un 0.25% de ruptura para la velocidad de 1800 rpm apenas supera el 0.12%.

Igualmente, para una velocidad de 3600 rpm se observa un porcentaje de ruptura un poco mayor que en las dos velocidades anteriores.

Esta ruptura es mayor cuanto mayor es la velocidad de emulsificación. Se podría esperar esta situación al observar el tamaño de los glóbulos de emulsión. Para mayor velocidad de emulsificación, mayor es el tamaño de los glóbulos y, por tanto, mayor la probabilidad de que existan choques destructivos entre ellos.

4.1.4 Tiempo de Emulsificación.

Tabla 4.1.4.1 Variación del pH con el tiempo de emulsificación de la fase membrana (NaOH 1M, span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Tiempo	pH		
	5 min	10 min	15 min
0	6,07	6,07	6,07
1	10,09	9,01	8,72
2	10,16	9,22	9,08
3	10,25	9,37	9,13
4	10,29	9,53	9,29
5	10,3	9,69	9,46
7	10,38	9,81	9,51
10	10,46	9,88	9,7
15	10,53	10,25	9,82
20	10,62	10,46	9,94
30	10,8	10,7	10,07

Tabla 4.1.4.2 Variación del porcentaje de ruptura con la variación de tiempo de emulsificación de la fase membrana (NaOH 1M, span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Tiempo	%B		
	5 min	10 min	15 min
0	0	0	0
1	0,04920605	0,00408847	0,00209453
2	0,05781289	0,00663365	0,00480436
3	0,07112648	0,00937222	0,00539115
4	0,07798908	0,01354907	0,00779468
5	0,07980579	0,01958645	0,01153143
7	0,09594862	0,02582147	0,01293905
10	0,11535656	0,0303384	0,02004279
15	0,13553296	0,07112648	0,02642304
20	0,16674305	0,11535656	0,03483384
30	0,25237824	0,20047019	0,0469912

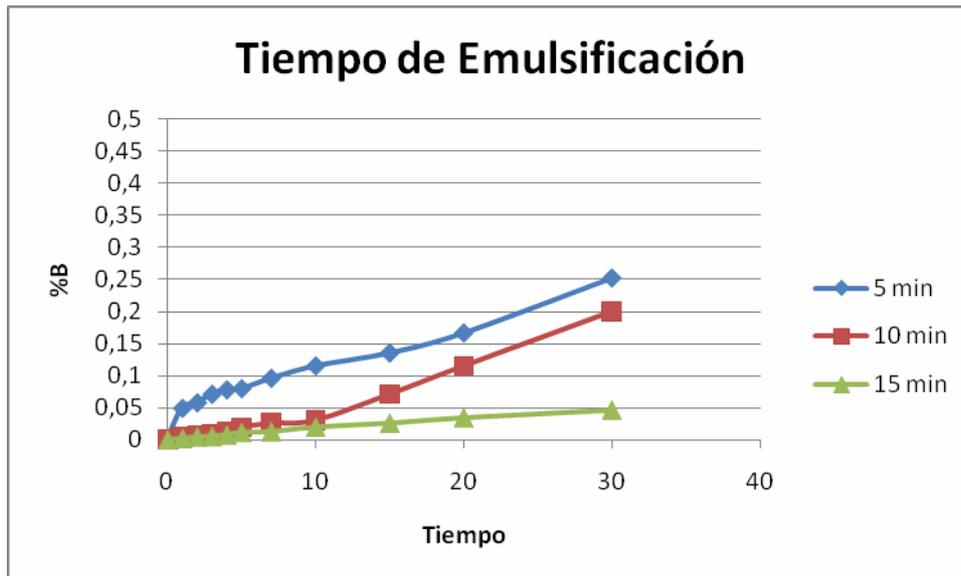


Figura 4.1.4.1 Variación del porcentaje de ruptura con la variación del tiempo emulsificación.

Se puede observar que la membrana se rompe de forma similar para los tiempos de emulsificación 5 y 10 minutos, pudiéndose observar también que cuanto mayor es el tiempo de emulsificación de la fase membrana menor es el porcentaje de ruptura de la misma a lo largo del experimento. También podemos observar que la membrana que ha estado emulsionando 5 minutos se ha roto en torno a un 0,25% frente a un 0,20% y 0,04% de la membrana emulsionada durante 10 y 15 minutos respectivamente. La membrana se degrada mucho menos para el tiempo de emulsificación 15 minutos obteniéndose apenas un 0,046% de ruptura.

A simple vista, se podía observar que a mayores tiempos de emulsificación se obtenía una mayor viscosidad de la emulsión primaria.

Lo dicho anteriormente nos da las posibles causas de este comportamiento. Si bien, los glóbulos de emulsión son más grandes a mayor tiempo de emulsificación, al estar mucho más cohesionada la membrana hace que los choques entre ellos no supongan un índice de ruptura tan grande como en los casos anteriores. Por tanto, podríamos decir que una mayor viscosidad de la emulsión primaria provoca una mayor consistencia y estabilidad de la membrana.

4.1.5 Velocidad de Agitación.

Tabla 4.1.5.1 Variación del pH con la velocidad de agitación (NaOH 1M, span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 min, proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Tiempo	pH		
	100 rpm	200 rpm	500 rpm
0	6,07	6,07	6,07
1	9,55	10,09	10,5
2	9,73	10,16	10,9
3	9,81	10,25	11,16
4	9,87	10,29	11,36
5	9,91	10,3	11,52
7	9,99	10,38	11,75
10	10,1	10,46	12
15	10,25	10,53	12,25
20	10,48	10,62	12,43
30	10,96	10,8	12,74

Tabla 4.1.5.2 Variación del porcentaje de ruptura con la variación de la velocidad de agitación (NaOH 1M, span 5%, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Tiempo	%B		
	100 rpm	200 rpm	500 rpm
0	0	0	0
1	0,01418784	0,04920605	0,12648641
2	0,02147657	0,05781289	0,31772659
3	0,02582147	0,07112648	0,57817121
4	0,02964771	0,07798908	0,91634236
5	0,03250852	0,07980579	1,32451979
7	0,03908479	0,09594862	2,2493606
10	0,05035232	0,11535656	3,9999953
15	0,07112648	0,13553296	7,11311294
20	0,12079337	0,16674305	10,7661345
30	0,36479964	0,25237824	21,9816303

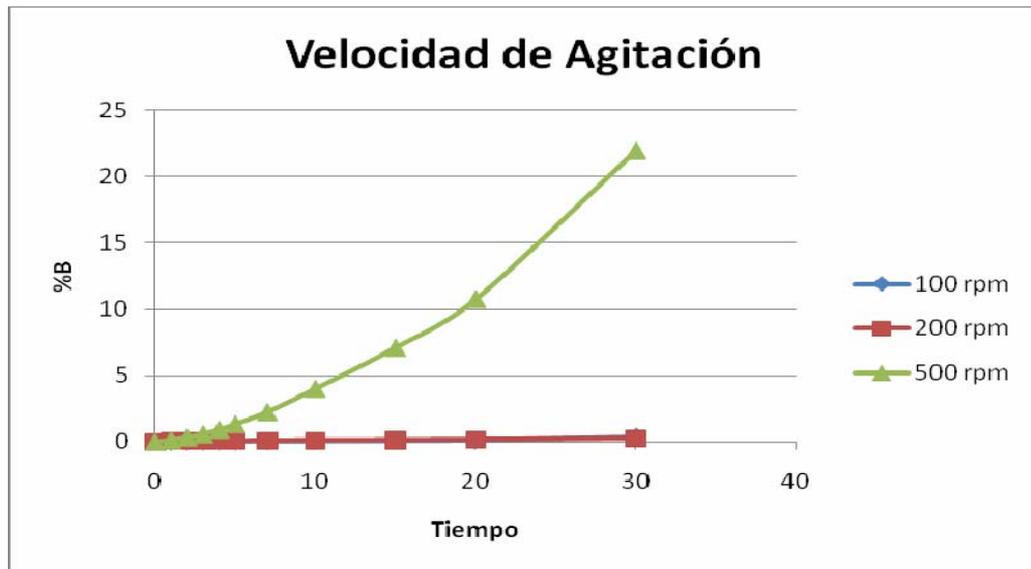


Figura 4.1.5.1 Variación del porcentaje de ruptura con la variación de la velocidad de agitación.

La velocidad de agitación es una de las variables más importantes a considerar cuando estudiamos la estabilidad de la membrana.

Para una velocidad de 100 rpm se puede observar que el porcentaje de ruptura de la membrana es muy bajo, en torno a un 0,36%. Podríamos decir que para velocidades muy bajas se obtiene una estabilidad de la membrana aceptable, pero no es así. Lo que ocurre es que la velocidad de agitación es tan pequeña que ni siquiera se obtiene una agitación correcta de la mezcla quedando membrana sin agitación en la superficie y glóbulos de tamaño grande moviéndose en la fase alimentación.

A 200 rpm la ruptura es muy semejante al caso anterior ya que se tiene un porcentaje de ruptura de un 0,25%, sin embargo, existe una diferencia notable a la hora de operar a esta velocidad. La diferencia radica en que sí existe una mezcla completa de la fase membrana dentro de la fase alimentación.

A una velocidad de 500 rpm, el porcentaje de ruptura de la membrana es 21,98%, es decir, del orden de unas 72 veces mayores que para las otras velocidades.

Podemos concluir, que existe mayor ruptura a mayores velocidades observándose que los glóbulos se van haciendo cada vez más pequeños. Por el contrario, para velocidades muy pequeñas no se consigue la correcta homogeneización de la fase membrana en la alimentación, generando una capa sin mezcla en la superficie y glóbulos de tamaño muy grande.

4.1.6 Variación en la proporción emulsión primaria – fase alimentación

Tabla 4.1.6.1 Variación del pH con la variación en la proporción emulsión primaria – fase alimentación (NaOH 1M, span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 min, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Tiempo	pH		
	1/1	1/2	1/4
0	6,07	6,07	6,07
1	11,6	10,09	9,22
2	11,84	10,16	9,47
3	11,78	10,25	9,61
4	11,77	10,29	9,68
5	11,76	10,3	9,78
7	-	10,38	9,93
10	-	10,46	10,11
15	-	10,53	10,43
20	-	10,62	10,63
30	-	10,8	10,78

Tabla 4.1.6.2 Variación del porcentaje de ruptura con la variación en la proporción emulsión primaria – fase alimentación (NaOH 1M, span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5min, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Tiempo	%B		
	1/1	1/2	1/4
0	0	0	0
1	1,59242398	0,04920605	0,00663365
2	2,76731918	0,05781289	0,01180014
3	2,41023364	0,07112648	0,01629051
4	2,35536992	0,07798908	0,0191405
5	2,30175505	0,07980579	0,02409768
7	-	0,09594862	0,03404082
10	-	0,11535656	0,05152528
15	-	0,13553296	0,10765669
20	-	0,16674305	0,17062711
30	-	0,25237824	0,24101913

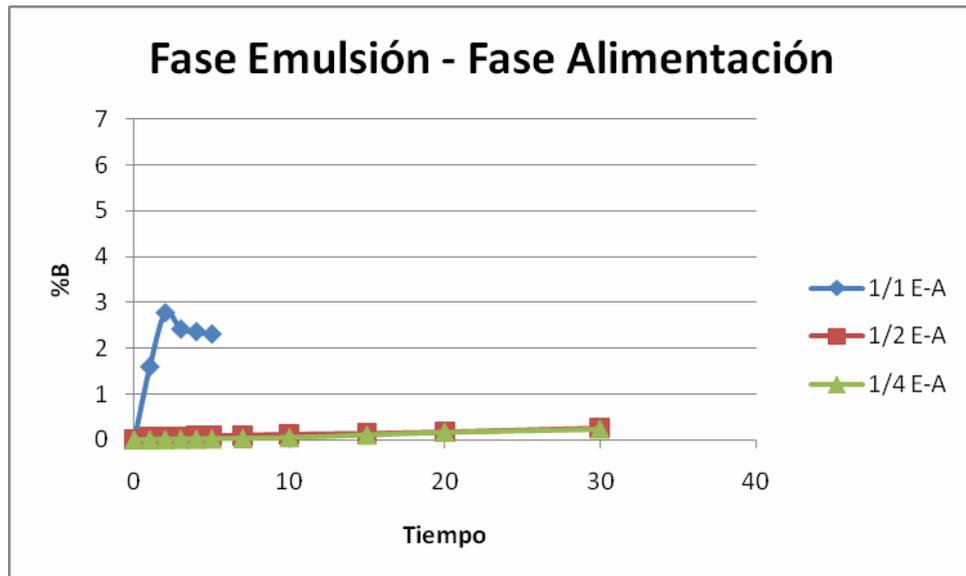


Figura 4.1.6.1 Variación del porcentaje de ruptura con la variación en la proporción emulsión primaria – fase alimentación.

A simple vista se puede ver que para una proporción fase emulsión – fase alimentación de 1/1, desde un principio el porcentaje de ruptura observado es relativamente alto. Igualmente se observa la imposibilidad de finalizar el experimento de 30 minutos ya que entre los 5 y 7 minutos se inestabilizó por completo la membrana. Se formó una masa compacta de membrana que ocupaba 2/3 del volumen de líquido y algunos pequeños glóbulos en la fase acuosa.

Tanto para la proporción 1/2 como para la proporción 1/4 los porcentajes de ruptura de la membrana son similares, un 0,25% y un 0,24% respectivamente. Sin embargo, debería de esperarse un menor porcentaje de ruptura en la proporción 1/4 debido al mayor volumen de fase alimentación por la que se distribuirían los glóbulos.

Por tanto, esto se podría explicar si atendemos a la interacción entre los glóbulos de la membrana. Cuanto mayor es la proporción de la fase alimentación mayor es el volumen por el cual se pueden desplazar los glóbulos de emulsión teniendo así menos probabilidad de chocar unos con otros y degradarse.

4.1.7 Variación de la proporción fase receptora – fase membrana

Tabla 4.1.7.1 Variación del pH con la variación en la proporción fase receptora – fase membrana (NaOH 1M, span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 min, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2).

Tiempo	pH		
	1/2	1/1	2/1
0	6,07	6,07	6,07
1	9,5	10,09	-
2	9,73	10,16	-
3	9,93	10,25	-
4	10,05	10,29	-
5	10,21	10,3	-
7	10,38	10,38	-
10	10,62	10,46	-
15	10,87	10,53	-
20	11,05	10,62	-
30	11,28	10,8	-

Tabla 4.1.7.2 Variación del porcentaje de ruptura con la variación en la proporción fase receptora – fase membrana (NaOH 1M, span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 min, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2,).

Tiempo	%B		
	1/2	1/1	2/1
0	0	0	0
1	0,01264441	0,04920605	-
2	0,02147657	0,05781289	-
3	0,03404082	0,07112648	-
4	0,04487604	0,07798908	-
5	0,0648677	0,07980579	-
7	0,09594862	0,09594862	-
10	0,16674305	0,11535656	-
15	0,2965194	0,13553296	-
20	0,44880268	0,16674305	-
30	0,76217959	0,25237824	-

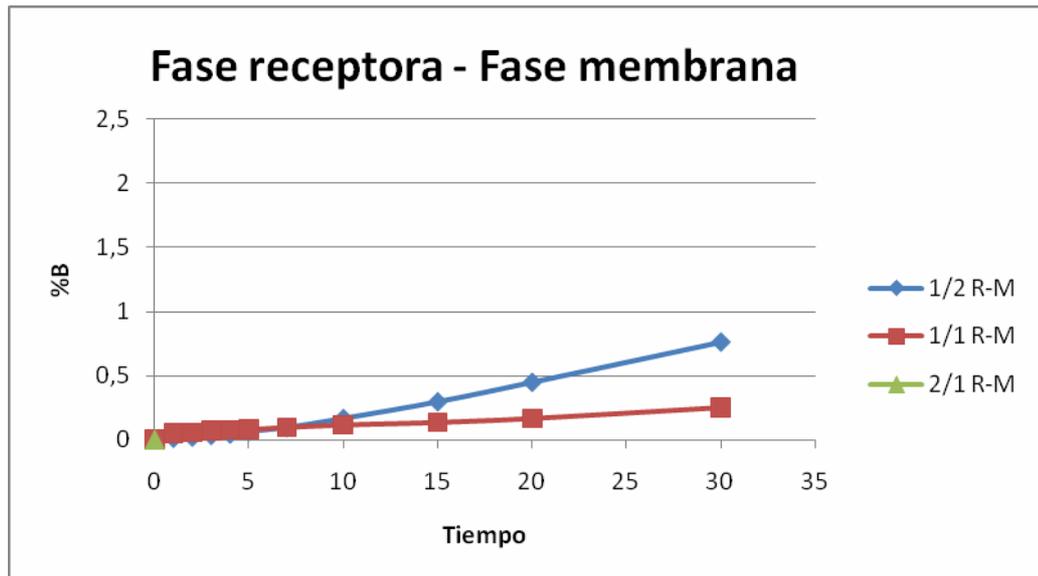


Figura 4.1.7.1 Variación del porcentaje de ruptura con la variación en la proporción fase receptora – fase membrana.

Como se puede apreciar en la figura anterior para una proporción fase receptora- fase membrana 2/1 no se forma ni siquiera una emulsión primaria por la imposibilidad de se emulsificación debido al gran contenido de disolución acuosa.

La proporción fase receptora- fase membrana 1/2 es más estable al principio al contener una mayor cantidad de fase membrana. Sin embargo, esta mayor cantidad de fase membrana hace que los glóbulos adquieran un mayor tamaño, lo que hace que haya más interacciones destructivas entre ellos a lo largo del tiempo.

4.2 Estudio para la eliminación de p-nitrofenol

4.2.1 Estudio de eliminación de p-nitrofenol a distintas concentraciones de p-nitrofenol y distintas concentraciones de NaOH

4.2.1.1 P-nitrofenol 0,25g/l

Tabla 4.2.1.1.1 pH del p-nitrofenol 0.25g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	pH			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	5,05	5,05	5,05	5,05
1	6,39	5,63	5,58	5,34
3	9,08	7,44	6,53	5,57
5	9,52	8,54	7,37	5,73
10	9,95	9,35	8,2	5,93
15	10,16	9,59	8,51	6,2
20	10,34	9,76	8,72	6,24
30	10,52	9,99	8,85	6,3

Tabla 4.2.1.1.2 Absorbancia del p-nitrofenol 0.25g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	Absorbancia			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	3,083	3,115	3,112	3,015
1	0,321	1,238	1,194	2,21
3	0,048	0,149	0,406	1,391
5	0,058	0,132	0,214	1,14
10	0,068	0,204	0,207	1,063
15	0,08	0,246	0,181	1,067
20	0,069	0,295	0,321	1,107
30	0,132	0,347	0,627	1,089

Tabla 4.2.1.1.3 Concentración del p-nitrofenol 0.25g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	Concentración			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	0,24262218	0,24514047	0,24490438	0,2372708
1	0,02526167	0,09742662	0,09396396	0,17391989
3	0,00377745	0,01172582	0,03195089	0,10946722
5	0,00456441	0,01038798	0,01684111	0,08971433
10	0,00535138	0,01605414	0,01629023	0,08365468
15	0,00629574	0,01935941	0,01424412	0,08396947
20	0,00543008	0,02321555	0,02526167	0,08711734
30	0,01038798	0,02730778	0,04934288	0,08570079

Tabla 4.2.1.1.4 Concentración Reducida del p-nitrofenol 0.25g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	Concentración Reducida			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	1	1	1	1
1	0,10411936	0,39743178	0,38367609	0,73300166
3	0,01556925	0,04783307	0,13046272	0,46135987
5	0,01881284	0,0423756	0,06876607	0,37810945
10	0,02205644	0,06548957	0,06651671	0,35257048
15	0,02594875	0,07897271	0,05816195	0,35389718
20	0,0223808	0,09470305	0,1031491	0,36716418
30	0,04281544	0,11139647	0,20147815	0,36119403

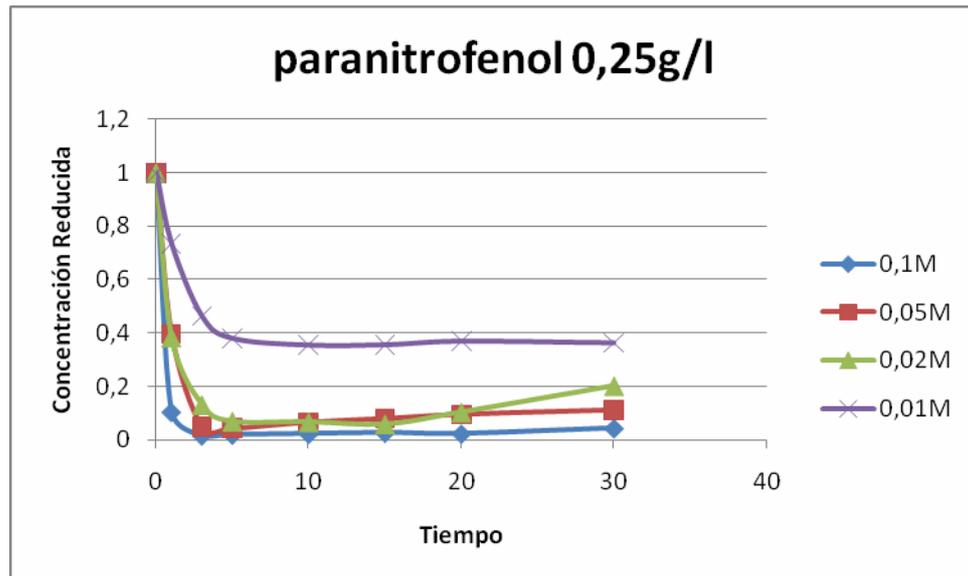


Figura 4.2.1.1.4 Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitrofenol en la alimentación para diferentes concentraciones de NaOH (p-nitrofenol 0,25g/l, span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 min, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{2}$, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

4.2.1.2 P-nitrofenol 0,15g/l

Tabla 4.2.1.2.1 pH del p-nitrofenol 0.15g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	pH			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	5,1	5,1	5,26	6,01
1	7,9	8,31	5,88	6,09
3	9,4	9,02	7,45	6,59
5	9,6	9,45	8,25	6,81
10	9,98	9,83	8,88	7,15
15	10,19	10,05	9,17	7,29
20	10,35	10,21	9,37	7,42
30	10,55	10,38	9,58	7,62

Tabla 4.2.1.2.2 Absorbancia del p-nitrofenol 0.15g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	Absorbancia			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	2,081	2,082	1,998	2,056
1	0,095	0,003	0,472	1,076
3	0,058	0,077	0,125	0,459
5	0,083	0,096	0,154	0,384
10	0,109	0,116	0,226	0,388
15	0,145	0,158	0,231	0,482
20	0,118	0,175	0,284	0,557
30	0,168	0,268	0,458	0,766

Tabla 4.2.1.2.3 Concentración del p-nitrofenol 0.15g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	Concentración			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	0,163768	0,1638467	0,15723617	0,16180058
1	0,00747619	0,00023609	0,03714488	0,08467774
3	0,00456441	0,00605965	0,0098371	0,03612182
5	0,00653183	0,00755489	0,0121193	0,03021956
10	0,00857795	0,00912883	0,01778547	0,03053435
15	0,01141103	0,01243409	0,01817896	0,03793185
20	0,00928622	0,01377194	0,02234989	0,04383411
30	0,01322106	0,02109074	0,03604313	0,06028173

Tabla 4.2.1.2.4 Concentración reducida del p-nitrofenol 0.15g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	Concentración Reducida			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	1	1	1	1
1	0,04565113	0,00144092	0,23623624	0,5233463
3	0,02787122	0,03698367	0,06256256	0,22324903
5	0,03988467	0,04610951	0,07707708	0,18677043
10	0,05237866	0,05571566	0,11311311	0,18871595
15	0,06967804	0,07588857	0,11561562	0,2344358
20	0,05670351	0,08405379	0,14214214	0,2709144
30	0,08073042	0,12872238	0,22922923	0,37256809

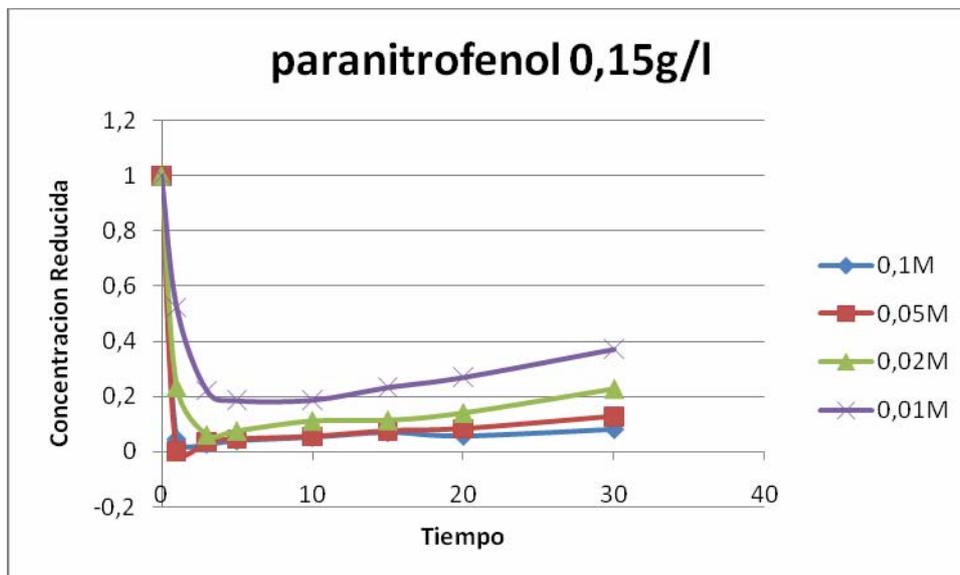


Figura 4.2.1.2.1 Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitrofenol en la alimentación para diferentes concentraciones de NaOH (p-nitrofenol 0,15g/l, span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 min, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria – fase alimentación ½, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

4.2.1.3 P-nitrofenol 0,10g/l

Tabla 4.2.1.3.1 pH del p-nitrofenol 0,10g/l frente al tiempo (min)

	pH			
Tiempo	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	5,35	5,01	5,15	5,1

1	7,77	7,4	6,04	5,72
3	9,11	8,96	8,08	6,75
5	9,42	9,31	8,69	7,14
10	9,84	9,72	9,21	7,76
15	10,05	9,93	9,5	8,09
20	10,24	10,09	9,67	8,27
30	10,45	10,3	9,86	8,57

Tabla 4.2.1.3.2 Absorbancia del p-nitrofenol 0.10g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	Absorbancia			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	1,366	1,586	1,361	1,218
1	0,056	0,269	0,169	0,273
3	0,083	0,28	0,052	0,002
5	0,09	0,256	0,068	0,027

10	0,121	0,271	0,079	0,11
15	0,104	0,317	0,133	0,201
20	0,128	0,287	0,18	0,334
30	0,141	0,382	0,276	0,601

Tabla 4.2.1.3.3 Concentración del p-nitrofenol 0.10g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	Concentración			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	0,1074998	0,1248131	0,10710632	0,09585268
1	0,00440702	0,02116943	0,01329976	0,02148422
3	0,00653183	0,0220351	0,00409223	0,00015739
5	0,00708271	0,02014638	0,00535138	0,00212481
10	0,00952231	0,02132683	0,00621705	0,00865665
15	0,00818447	0,02494688	0,01046667	0,01581805
20	0,01007319	0,02258598	0,01416542	0,02628472
30	0,01109625	0,03006217	0,02172031	0,04729677

Tabla 4.2.1.3.4 Concentración Reducida del p-nitrofenol 0.10g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	Concentración Reducida			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	1	1	1	1
1	0,04099561	0,16960908	0,1241734	0,22413793
3	0,06076135	0,17654477	0,0382072	0,00164204

5	0,0658858	0,16141236	0,04996326	0,02216749
10	0,0885798	0,17087011	0,05804555	0,09031199
15	0,0761347	0,1998739	0,09772226	0,16502463
20	0,09370425	0,18095839	0,13225569	0,27422003
30	0,10322108	0,2408575	0,20279206	0,49343186

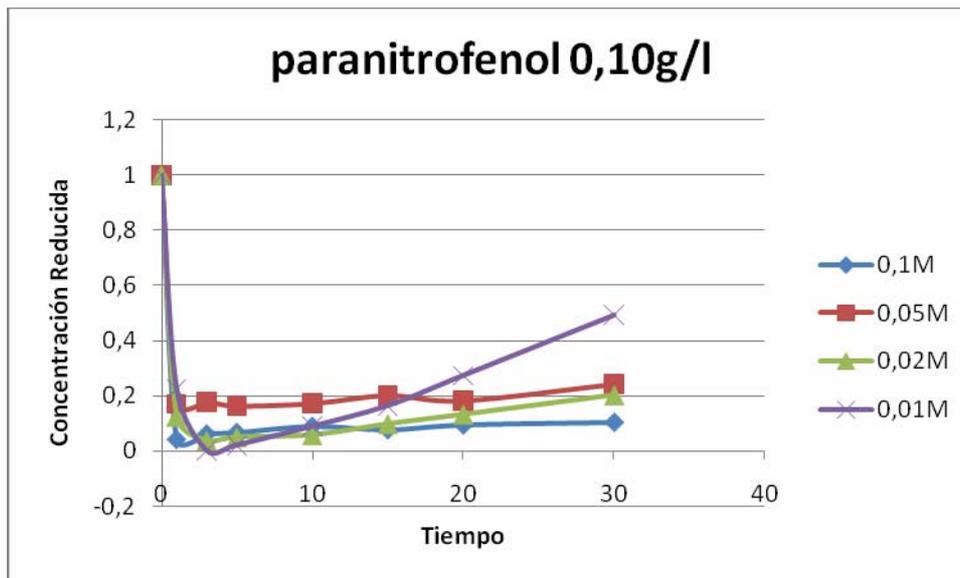


Figura 4.2.1.3.1 Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitrofenol en la alimentación para diferentes concentraciones de NaOH (p-nitrofenol 0,10g/l, span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 min, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{2}$, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

4.2.1.4 P-nitrofenol 0,05g/l

Tabla 4.2.1.4.1 pH del p-nitrofenol 0.05g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	pH			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	5,4	5,41	5,59	5,3
1	8,23	8,14	7,4	6,02
3	9,4	9,3	8,84	6,98
5	9,68	9,56	9,23	7,68
10	10,08	9,89	9,67	8,35
15	10,29	10,12	10,05	8,68
20	10,43	10,29	10,13	8,89
30	10,72	10,48	10,28	9,15

Tabla 4.2.1.4.2 Absorbancia del p-nitrofenol 0.05g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	Absorbancia			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	0,653	0,667	0,658	0,683
1	0,03	0,046	0,039	0,562
3	0,015	0,051	0,043	0,101
5	0,017	0,063	0,091	0,092
10	0,041	0,07	0,134	0,168
15	0,032	0,111	0,135	0,216
20	0,094	0,173	0,171	0,268
30	0,12	0,186	0,243	0,582

Tabla 4.2.1.4.3 Concentración del p-nitrofenol 0.05g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	Concentración			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M

0	0,051389	0,05249075	0,05178248	0,0537499
1	0,0023609	0,00362005	0,00306917	0,04422759
3	0,00118045	0,00401354	0,00338396	0,00794837
5	0,00133785	0,0049579	0,00716141	0,0072401
10	0,00322657	0,00550877	0,01054537	0,01322106
15	0,0025183	0,00873534	0,01062407	0,0169985
20	0,0073975	0,01361454	0,01345715	0,02109074
30	0,00944361	0,0146376	0,01912332	0,04580153

Tabla 4.2.1.4.4 Concentración del p-nitrofenol 0.05g/l frente al tiempo (min)

Tiempo	Concentración Reducida			
	0,1M	0,05M	0,02M	0,01M
0	1	1	1	1
1	0,04594181	0,06896552	0,05927052	0,82284041
3	0,0229709	0,07646177	0,06534954	0,14787701
5	0,02603369	0,09445277	0,13829787	0,13469985
10	0,06278714	0,10494753	0,20364742	0,24597365
15	0,04900459	0,16641679	0,20516717	0,31625183
20	0,143951	0,25937031	0,25987842	0,39238653
30	0,18376723	0,27886057	0,36930091	0,85212299

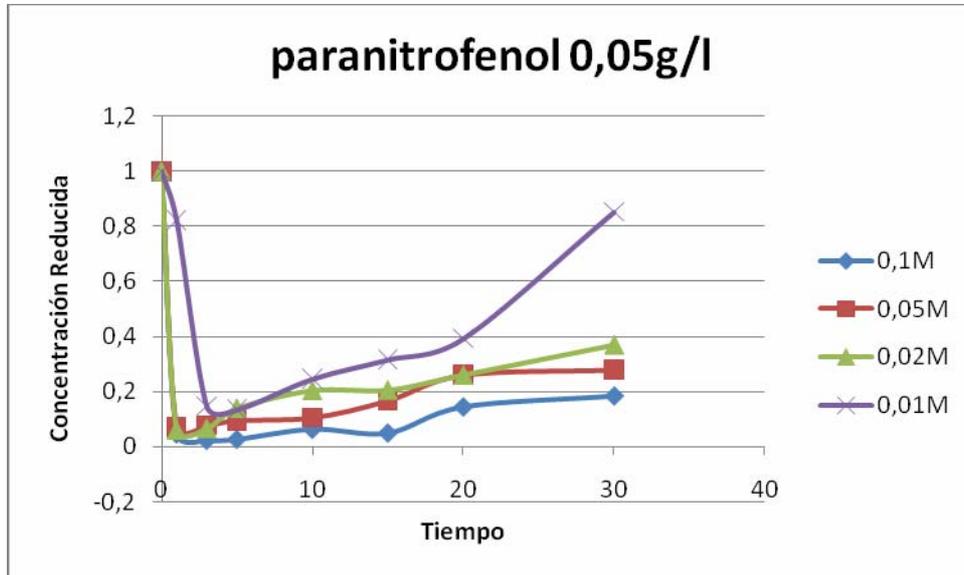


Figura 4.2.1.4.1 Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitrofenol en la alimentación para diferentes concentraciones de NaOH (p-nitrofenol 0,05g/l, span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 min, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{2}$, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Si se observan detenidamente las gráficas anteriores se puede apreciar que para estudiar las siguientes variables las mejores concentraciones posibles son NaOH = 0,01M y paranitrofenol = 0,25g/l.

4.2.2. Concentración de span en la fase membrana

(NaOH 0,01M, p-nitrofenol 0.25g/l, velocidad emulsificación 2700rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación ½, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

4.2.2.1 Concentración de Span = 1%

1% Span				
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	5,08	3,039	0,23915952	1
1	5,27	1,98	0,15581963	0,65153011
2	5,49	1,207	0,09498702	0,39717012
3	5,74	0,729	0,05736995	0,23988154
4	5,9	0,567	0,04462107	0,18657453
5	5,99	0,515	0,04052884	0,16946364
7	6,21	0,464	0,03651531	0,1526818
10	6,33	0,449	0,03533485	0,14774597
15	6,53	0,533	0,04194538	0,17538664
20	6,7	0,551	0,04336193	0,18130964
30	6,92	0,642	0,05052333	0,2112537

Tabla 4.2.2.1.1 Concentración reducida de Span 1%

4.2.2.2 Concentración de Span = 2%

2% Span				
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	5,01	3,025	0,23805776	1
1	5,28	1,829	0,14393641	0,6046281
2	5,49	1,125	0,08853388	0,37190083
3	5,69	0,798	0,06280003	0,26380165
4	5,92	0,634	0,04989376	0,20958678
5	6	0,562	0,04422759	0,18578512
7	6,24	0,549	0,04320453	0,1814876
10	6,35	0,566	0,04454238	0,18710744
15	6,55	0,551	0,04336193	0,18214876
20	6,67	0,587	0,04619501	0,19404959
30	6,96	0,639	0,05028724	0,21123967

Tabla 4.2.2.2.1 Concentración reducida de Span 2%

4.2.2.3 Concentración de Span = 5%

		5% Span		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,9	3,364	0,26473597	1
1	5,05	2,469	0,19430235	0,73394768
2	5,13	1,922	0,15125521	0,57134364
3	5,28	1,24	0,09758401	0,3686088
4	5,47	1,147	0,09026521	0,34096314
5	5,51	1,117	0,0879043	0,33204518
7	5,61	1,093	0,08601558	0,32491082
10	5,69	1,097	0,08633037	0,32609988
15	5,74	1,19	0,09364917	0,35374554
20	6,08	1,168	0,09191784	0,34720571
30	6,54	1,416	0,11143464	0,42092747

Tabla 4.2.2.3.1 Concentración reducida de Span 5%

4.2.2.4 Concentración de Span = 10%

		10% Span		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,98	3,062	0,24096954	1
1	5,4	1,568	0,12339655	0,51208361
2	5,8	1,12	0,0881404	0,365774
3	6,13	1	0,07869678	0,32658393
4	6,37	1,011	0,07956245	0,33017636
5	6,5	1,04	0,08184465	0,33964729
7	6,64	1,12	0,0881404	0,365774
10	6,87	1,303	0,10254191	0,42553886
15	7,02	1,584	0,1246557	0,51730895
20	7,18	1,699	0,13370583	0,5548661
30	7,26	2,123	0,16707327	0,69333769

Tabla 4.2.2.4.1 Concentración reducida de Span 10%

A continuación se muestra la gráfica correspondiente a las tablas **4.2.2.4.1**, **4.2.2.4.2**, **4.2.2.4.3**, **4.2.2.4.4** para la concentración reducida de p-nitrofenol frente al tiempo:

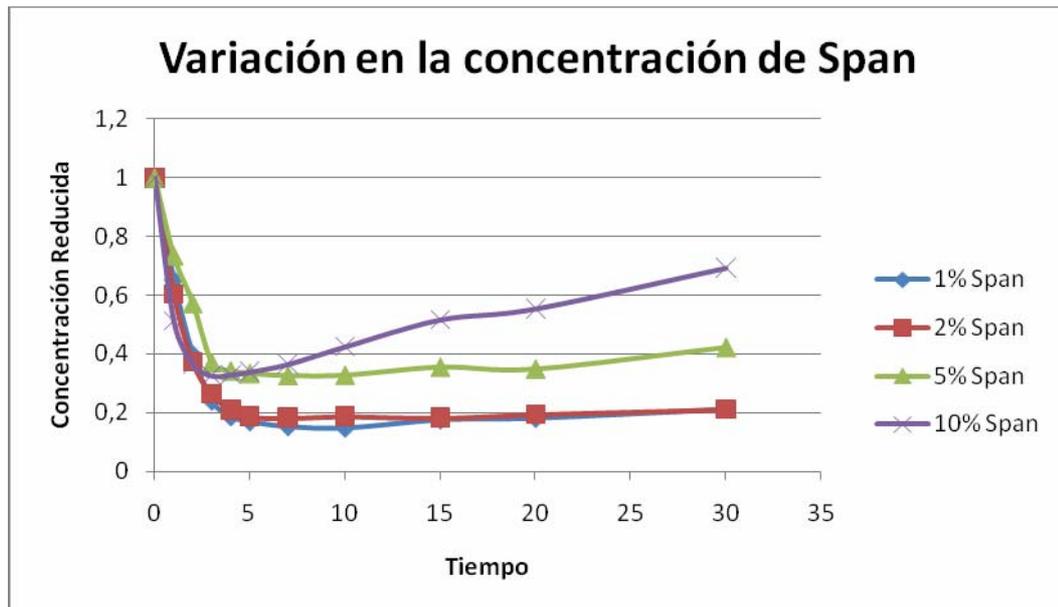


Figura 4.2.2.4.1 Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitrofenol en la alimentación para distintas concentraciones de span en la fase membrana (NaOH 0,01M, p-nitrofenol 0.25g/l, velocidad emulsificación 2700rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación $\frac{1}{2}$, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Las concentraciones de span en la fase membrana del 1% y del 2% conducen a los mejores resultados de eliminación de p-nitrofenol. Al aumentar la concentración de span en la membrana dicha eliminación se ve disminuida previsiblemente por el aumento de la viscosidad de esa fase membrana, lo que influye negativamente en el transporte de p-nitrofenol a través de la misma.

4.2.3 Velocidad de emulsificación

(NaOH 0,01M, p-nitrofenol 0.25g/l, velocidad, 5% span, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación $\frac{1}{2}$, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

4.2.3.1 Velocidad de emulsificación = 3600 rpm

		3600 rpm		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,84	3,561	0,28023924	1
1	5,05	1,78	0,14008027	0,49985959
2	5,1	0,29	0,02282207	0,0814378
3	5,28	0,08	0,00629574	0,0224656
4	5,31	0,072	0,00566617	0,02021904
5	5,54	0,07	0,00550877	0,0196574
7	5,64	0,063	0,0049579	0,01769166
10	5,71	0,058	0,00456441	0,01628756
15	5,87	0,253	0,01991029	0,07104746
20	6,38	0,262	0,02061856	0,07357484
30	6,54	0,27	0,02124813	0,0758214

Tabla 4.2.3.1.1 Concentración reducida para una velocidad de emulsificación de 3600rpm.

4.2.3.2 Velocidad de emulsificación = 2700 rpm

		2700 rpm		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,85	3,558	0,28000315	1
1	5,05	1,922	0,15125521	0,54019112
2	5,13	1,469	0,11560557	0,4128724
3	5,28	1,24	0,09758401	0,3485104
4	5,47	1,147	0,09026521	0,32237212
5	5,51	1,117	0,0879043	0,31394042
7	5,61	1,093	0,08601558	0,30719505
10	5,69	1,097	0,08633037	0,30831928
15	5,74	1,129	0,08884867	0,3173131
20	6,08	1,168	0,09191784	0,32827431
30	6,58	1,416	0,11143464	0,39797639

Tabla 4.2.3.2.1 Concentración reducida para una velocidad de emulsificación de 2700rpm.

4.2.3.3 Velocidad de emulsificación = 1800 rpm

		1800 rpm		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,85	3,48	0,2738648	1
1	4,87	2,841	0,22357756	0,81637931
2	4,9	2,631	0,20705123	0,75603448
3	5,09	2,573	0,20248682	0,73936782
4	5,27	2,586	0,20350988	0,74310345
5	5,3	2,563	0,20169985	0,73649425
7	5,51	2,596	0,20429684	0,74597701
10	5,48	2,62	0,20618557	0,75287356
15	5,72	2,661	0,20941214	0,76465517
20	5,96	2,986	0,23498859	0,85804598
30	6,24	2,832	0,22286928	0,8137931

Tabla 4.2.3.3.1 Concentración reducida para una velocidad de emulsificación de 1800rpm.

A continuación se muestra la gráfica correspondiente a las tablas 4.2.3.1.1, 4.2.3.2.1, 4.2.3.3.1, para la concentración reducida de p-nitrofenol frente al tiempo:

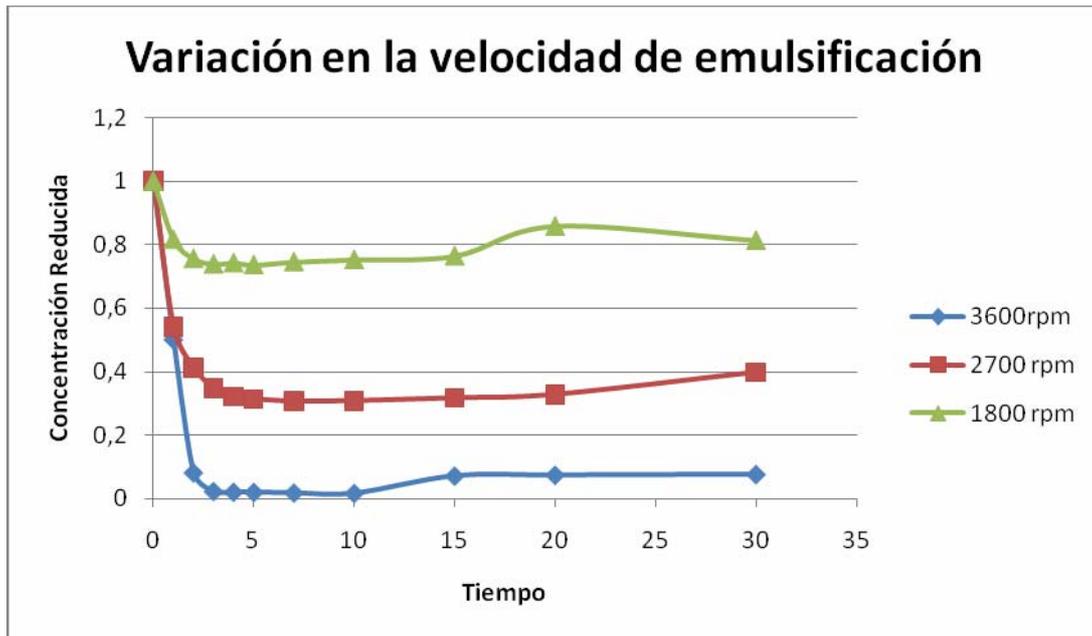


Figura 4.2.3.1 Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitrofenol en la alimentación para distintas velocidades de emulsificación (NaOH 0,01M, p-nitrofenol 0.25g/l, span 5%, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación $\frac{1}{2}$, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Se puede apreciar que la velocidad de emulsificación es una variable que tiene mucha influencia en la eliminación de p-nitrofenol de la disolución acuosa.

Se puede apreciar que existe una vinculación directa entre la velocidad de emulsificación y la eliminación del p-nitrofenol de la fase alimentación. Al aumentar la velocidad de emulsificación se produce una mejor homogeneización de los glóbulos de fase receptora dentro del glóbulo. Estos glóbulos de fase receptora son de menor

tamaño pero se encuentran en mayor cantidad lo que hace que aumente el área y, por tanto, el transporte de materia de la fase alimentación al interior del glóbulo.

4.2.4 Tiempo de Emulsificación

(NaOH 0,01M, p-nitrofenol 0.25g/l, velocidad, 5% span, velocidad de emulsificación 2700 rpm, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación $\frac{1}{2}$, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

4.2.4.1 Tiempo de emulsificación = 5 minutos

5 min				
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,9	3,364	0,26473597	1
1	5,05	1,469	0,11560557	0,43668252
2	5,13	1,322	0,10403714	0,39298454
3	5,28	1,246	0,09805619	0,37039239
4	5,47	1,147	0,09026521	0,34096314
5	5,51	1,117	0,0879043	0,33204518
7	5,61	1,093	0,08601558	0,32491082
10	5,69	1,097	0,08633037	0,32609988
15	5,74	1,129	0,08884867	0,33561237
20	6,08	1,168	0,09191784	0,34720571
30	6,54	1,416	0,11143464	0,42092747

Tabla 4.2.4.1.1 Concentración reducida para un tiempo de emulsificación de 5 minutos.

4.2.4.2 Tiempo de emulsificación = 10 minutos

		10 min		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,99	3,325	0,2616668	1
1	5,01	2,196	0,17281813	0,66045113
2	5,09	1,758	0,13834894	0,5287218
3	5,15	1,502	0,11820257	0,45172932
4	5,2	1,397	0,1099394	0,42015038
5	5,24	1,351	0,10631935	0,40631579
7	5,33	1,302	0,10246321	0,39157895
10	6,11	1,308	0,10293539	0,39338346
15	6,23	1,13	0,08892736	0,33984962
20	6,38	1,342	0,10561108	0,40360902
30	6,55	1,391	0,10946722	0,41834586

Tabla 4.2.4.2.1 Concentración reducida para un tiempo de emulsificación de 10 minutos.

4.2.4.3 Tiempo de emulsificación = 15 minutos

15 min				
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,99	3,416	0,2688282	1
1	5	2,816	0,22161014	0,82435597
2	5,03	2,316	0,18226175	0,67798595
3	5,1	1,95	0,15345872	0,57084309
4	5,3	1,669	0,13134493	0,48858314
5	5,19	1,515	0,11922562	0,44350117
7	5,24	1,387	0,10915244	0,40603044
10	5,41	1,339	0,10537499	0,39197892
15	5,49	1,31	0,10309278	0,38348946
20	5,61	1,343	0,10568978	0,39314988
30	5,87	1,333	0,10490281	0,39022248

Tabla 4.2.4.3.1 Concentración reducida para un tiempo de emulsificación de 15 minutos.

A continuación se muestra la gráfica correspondiente a las tablas 4.2.4.1.1, 4.2.4.2.1, 4.2.4.3.1 para la concentración reducida de p-nitrofenol frente al tiempo:

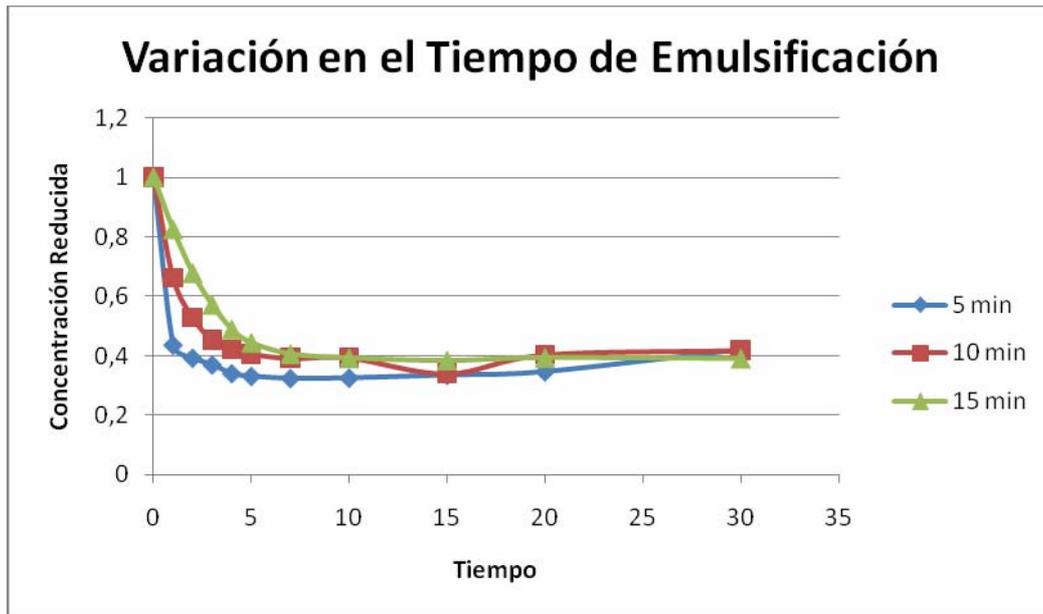


Figura 4.2.4.1.1 Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitrofenol en la alimentación para distintos tiempos de emulsificación (NaOH 0,01M, p-nitrofenol 0.25g/l, velocidad, 5% span, velocidad de emulsificación 2700 rpm, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación $\frac{1}{2}$, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

Se presentan comportamientos muy similares en la extracción del p-nitrofenol para los diferentes tiempos de emulsificación.

Como media de los tres podemos decir que se alcanza a extraer hasta un 59,02%, siendo un poco mejor a 15 minutos alcanzándose un 60,98%. Lo que sí se puede observar claramente es que para tiempos de emulsificación menores se consigue la máxima extracción en menor tiempo.

En cuanto al tamaño de los glóbulos se observa que a mayor tiempo de emulsificación se consigue obtener un tamaño de glóbulo mayor.

4.2.5 Velocidad de agitación

(NaOH 0,01M, p-nitrofenol 0.25g/l, velocidad, 5% span, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, proporción emulsión primaria- fase alimentación $\frac{1}{2}$, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

4.2.5.1 Velocidad de Agitación = 100 rpm

		100 rpm		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,99	3,328	0,26190289	1
1	5,01	2,474	0,19469584	0,74338942
2	5,05	1,933	0,15212088	0,58082933
3	5,21	1,593	0,12536397	0,47866587
4	5,26	1,383	0,10883765	0,4155649
5	5,34	1,276	0,10041709	0,38341346
7	5,5	1,167	0,09183914	0,35066106
10	5,62	1,131	0,08900606	0,33984375
15	5,71	1,124	0,08845518	0,33774038
20	5,93	1,15	0,0905013	0,34555288
30	6,2	1,123	0,08837649	0,3374399

Tabla 4.2.5.1.1 Concentración reducida para una velocidad de agitación de 100 rpm.

4.2.5.2 Velocidad de Agitación = 200 rpm

		200 rpm		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,9	3,364	0,26473597	1
1	5,05	2,469	0,19430235	0,73394768
2	5,13	1,922	0,15125521	0,57134364
3	5,28	1,24	0,09758401	0,3686088
4	5,47	1,147	0,09026521	0,34096314
5	5,51	1,117	0,0879043	0,33204518
7	5,61	1,093	0,08601558	0,32491082
10	5,69	1,097	0,08633037	0,32609988
15	5,74	1,19	0,09364917	0,35374554
20	6,08	1,168	0,09191784	0,34720571
30	6,54	1,416	0,11143464	0,42092747

Tabla 4.2.5.2.1 Concentración reducida para una velocidad de agitación de 200 rpm.

4.2.5.3 Velocidad de Agitación = 500 rpm

		500 rpm		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,99	3,325	0,2616668	1
1	5,26	1,468	0,11552687	0,44150376
2	5,46	1,176	0,09254741	0,35368421
3	5,54	1,131	0,08900606	0,34015038
4	5,71	1,153	0,09073739	0,34676692
5	5,89	1,194	0,09396396	0,35909774
7	5,93	1,205	0,09482962	0,36240602
10	6,09	1,268	0,09978752	0,38135338
15	6,43	1,394	0,10970331	0,41924812
20	6,45	1,478	0,11631384	0,44451128
30	6,62	1,896	0,1492091	0,57022556

Tabla 4.2.5.3.1 Concentración reducida para una velocidad de agitación de 500 rpm.

A continuación se muestra la gráfica correspondiente a las tablas 4.2.5.1.1, 4.2.5.2.1, 4.2.5.3.1 para la concentración reducida de p-nitrofenol frente al tiempo:

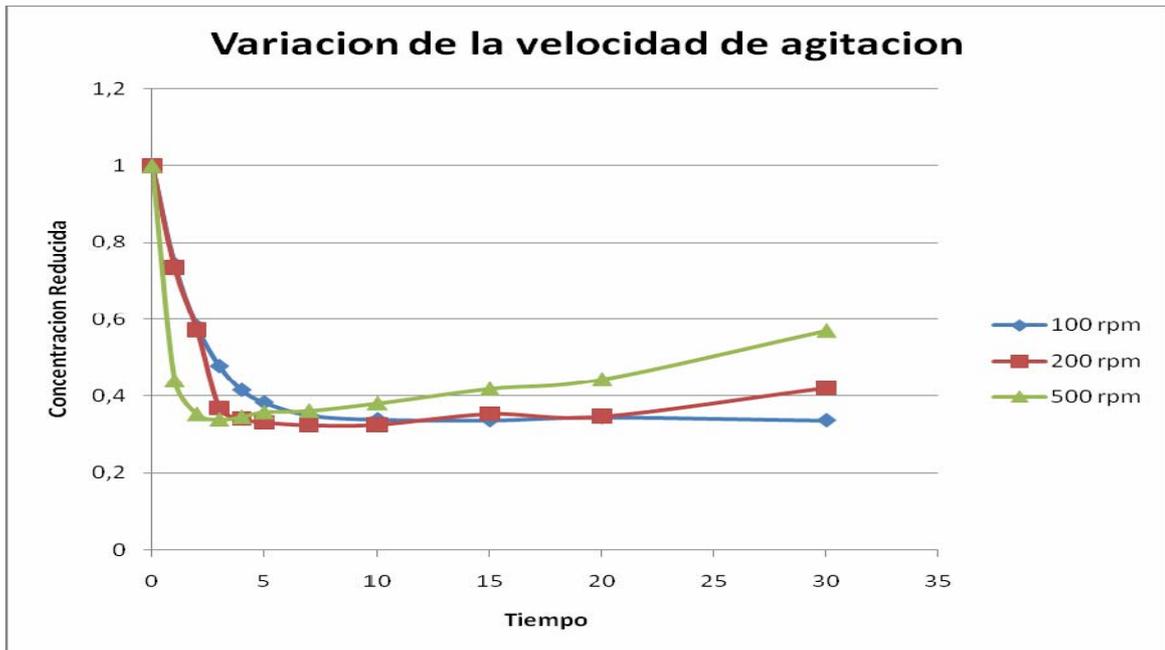


Figura 4.2.5.1.1 Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitrofenol en la alimentación para distintos tiempos de emulsificación (NaOH 0,01M, p-nitrofenol 0.25g/l, velocidad, 5% span, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, proporción emulsión primaria- fase alimentación $\frac{1}{2}$, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

En la gráfica anterior se puede observar claramente que cuanto menor es la velocidad de agitación mayor es el porcentaje de p-nitrofenol extraído de la disolución. Pese a que en los minutos iniciales de los tres experimentos se podía observar un comportamiento semejante, sobre los 5 minutos, se empieza a apreciar que empieza a liberarse p-nitrofenol de la membrana a la disolución acuosa de nuevo. Esto se explica debido a que a mayor velocidad de agitación mayor es la degradación de la membrana.

De esta forma se consigue extraer hasta un 66,26% a 100 rpm muy lejos del 42,98% a 500 rpm.

No se aprecia nada destacado en cuanto al tamaño de los glóbulos de emulsión.

4.2.6 Proporción emulsión primaria – fase alimentación

(NaOH 0,01M, p-nitrofenol 0.25g/l, velocidad, 5% span, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

4.2.6.1 Proporción emulsión primaria – fase alimentación = 1/1

1/1				
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,78	3,36	0,26442119	1
1	5,66	1,006	0,07916896	0,29940476
2	6,32	0,368	0,02896042	0,10952381
3	7,16	0,182	0,01432281	0,05416667
4	7,47	0,209	0,01644763	0,06220238
5	7,87	0,253	0,01991029	0,07529762
7	8,1	0,322	0,02534036	0,09583333
10	8,44	0,419	0,03297395	0,12470238
15	8,82	0,646	0,05083812	0,1922619
20	9,02	0,892	0,07019753	0,26547619
30	9,23	1,42	0,11174943	0,42261905

Tabla 4.2.6.1.1 Concentración reducida para una proporción emulsión primaria
– fase alimentación = 1/1.

4.2.6.2 Proporción emulsión primaria – fase alimentación = 1/2

		1/2		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,91	3,309	0,26040765	1
1	5,32	3,161	0,24876053	0,9552735
2	5,44	3,071	0,24167782	0,92807495
3	5,6	2,828	0,2225545	0,85463886
4	5,67	2,766	0,2176753	0,83590209
5	5,85	2,729	0,21476352	0,82472046
7	5,89	2,797	0,2201149	0,84527047
10	5,91	2,782	0,21893445	0,84073738
15	5,93	2,762	0,21736051	0,83469326
20	5,96	2,763	0,21743921	0,83499547
30	6,85	2,875	0,22625325	0,86884255

Tabla 4.2.6.2.1 Concentración reducida para una proporción emulsión primaria
– fase alimentación = 1/2.

4.2.6.3 Proporción emulsión primaria – fase alimentación = 1/4

		1/4		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	5,01	3,198	0,25167231	1
1	5,11	2,364	0,18603919	0,73921201
2	5,28	1,95	0,15345872	0,6097561
3	5,31	1,724	0,13567325	0,53908693
4	5,42	1,653	0,13008578	0,51688555
5	5,57	1,62	0,12748879	0,5065666
7	5,53	1,615	0,1270953	0,50500313
10	5,63	1,623	0,12772488	0,50750469
15	5,75	1,633	0,12851184	0,51063164
20	5,89	1,673	0,13165972	0,52313946
30	6,06	1,728	0,13598804	0,54033771

Tabla 4.2.6.3.1 Concentración reducida para una proporción emulsión primaria – fase alimentación = 1/4.

A continuación se muestra la gráfica correspondiente a las tablas 4.2.6.1.1, 4.2.6.2.1, 4.2.6.3.1 para la concentración reducida de p-nitrofenol frente al tiempo:

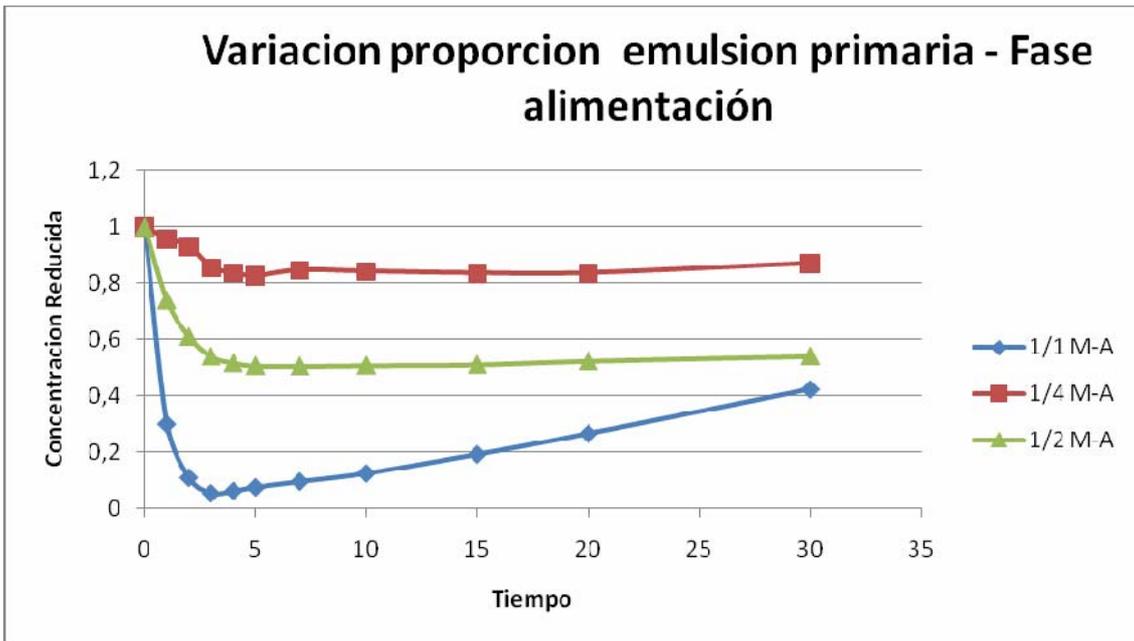


Figura 4.2.6.1.1 Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitrofenol en la alimentación para distintas proporciones fase membrana – fase alimentación (NaOH 0,01M, p-nitrofenol 0.25g/l, velocidad, 5% span, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana 1/1).

En general, podemos decir que cuanto mayor es la proporción de fenol en la fase externa porcentualmente se elimina menor cantidad del mismo. Es decir, para una proporción 1/4 se tiene tres veces más fenol que para la proporción 1/1 lo que explica el por qué de esos resultados.

Además en la proporción 1/1 se aprecia una degradación de la membrana. Para dicha proporción la menor cantidad de fase alimentación provoca que el volumen por

el cual se desplazan los glóbulos sea menor. Esto se traduce a su vez en un mayor índice de choques y una mayor rotura.

4.2.7 Proporción fase receptora – fase membrana

(NaOH 0,01M, p-nitrofenol 0.25g/l, velocidad, 5% span, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación ½).

4.2.7.1 Proporción fase receptora – fase membrana = 1/1

1/1				
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,64	3,198	0,25167231	1
1	5,21	2,364	0,18603919	0,73921201
2	5,75	1,95	0,15345872	0,6097561
3	5,94	1,724	0,13567325	0,53908693
4	6,13	1,653	0,13008578	0,51688555
5	6,33	1,62	0,12748879	0,5065666
7	6,53	1,615	0,1270953	0,50500313
10	6,8	1,623	0,12772488	0,50750469
15	7,08	1,633	0,12851184	0,51063164
20	7,26	1,673	0,13165972	0,52313946
30	7,51	1,728	0,13598804	0,54033771

Tabla 4.2.7.1.1 Concentración reducida para una proporción fase receptora – fase membrana = 1/1.

4.2.7.2. Proporción fase receptora – fase membrana = 1/2

		1/2		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,91	3,309	0,26040765	1
1	5,32	3,161	0,24876053	0,9552735
2	5,44	3,071	0,24167782	0,92807495
3	5,6	2,828	0,2225545	0,85463886
4	5,67	2,766	0,2176753	0,83590209
5	5,85	2,729	0,21476352	0,82472046
7	5,89	2,797	0,2201149	0,84527047
10	5,91	2,782	0,21893445	0,84073738
15	5,93	2,762	0,21736051	0,83469326
20	5,96	2,763	0,21743921	0,83499547
30	6,85	2,875	0,22625325	0,86884255

Tabla 4.2.7.2.1 Concentración reducida para una proporción fase receptora – fase membrana = 1/2.

4.2.7.3 Proporción fase receptora – fase membrana = 2/1

		2/1		
Tiempo	pH	Absorbancia	Concentración	Concentración Reducida
0	4,8	3.315	0,26087983	1
1	10,92	-	-	-
2	-	-	-	-
3	-	-	-	-
4	-	-	-	-
5	-	-	-	-
7	-	-	-	-
10	-	-	-	-
15	-	-	-	-
20	-	-	-	-
30	-	-	-	-

Tabla 4.2.7.3.1 Concentración reducida para una proporción fase receptora – fase membrana = 2/1.

A continuación se muestra la gráfica correspondiente a las tablas 4.2.7.1.1, 4.2.7.2.1, 4.2.7.3.1 para la concentración reducida de p-nitrofenol frente al tiempo.

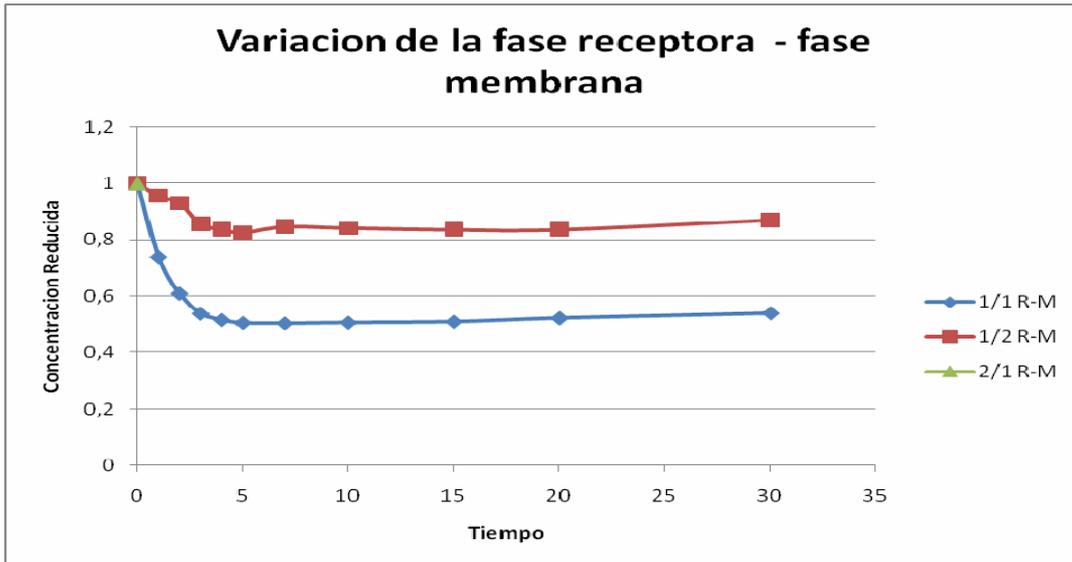


Figura 4.2.7.1.1 Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitrofenol en la alimentación para distintas proporciones fase membrana – fase alimentación (NaOH 0,01M, p-nitrofenol 0.25g/l, velocidad, 5% span, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción emulsión primaria- fase alimentación 1/2).

Podemos destacar tres casos bien definidos si observamos la anterior gráfica.

En primer lugar si observamos la proporción 2/1 podemos ver que la no se forma una emulsión al pasar la mezcla por el emulsionador. Al verter la hipotética membrana formada sobre la disolución de p-nitrofenol fue imposible el tomar muestra alguna ya que ni siquiera se formaron dos fases.

Para la proporción 1/2 podemos ver que la eliminación de p-nitrofenol es muy pequeña. Esto es debido a la gran cantidad de fase membrana frente a la poca cantidad de fase receptora contenida en ella. Esto provoca un disminución en los

glóbulos internos de fase receptora que se traduce en menor área de transferencia y menos transporte de p-nitrofenol al interior del glóbulo.

Por último, podemos decir que la mejor proporción es la 1/1 por dos motivos: es la que es capaz de extraer mas p-nitrofenol de la disolución acuosa y, además, es la que permanece más estable a lo largo del tiempo siendo capaz de extraer pasado los 30 minutos un 40% del p-nitrofenol de la disolución. No se encontró nada apreciable en los glóbulos de la membrana.

5. CONCLUSIONES

1. Se ha llevado a cabo un estudio de los distintos procesos industriales que generan efluentes líquidos que contienen compuestos fenólicos.
2. Se ha analizado el efecto nocivo que la presencia de compuestos fenólicos en disoluciones acuosas tiene para el medio ambiente y para el ser humano, realizando un estudio de las tecnologías que actualmente se emplean para la disminución de estos contaminantes en los efluentes industriales acuosos.
3. Se ha profundizado, de manera sustancial, en el conocimiento de los procesos de separación con membranas de uso más frecuente, con especial detenimiento en las separaciones que utilizan membranas líquidas, principalmente, membranas líquidas en emulsión.
4. Al objeto de estudiar la eliminación de p-nitrofenol de disoluciones acuosas mediante membranas líquidas en emulsión utilizando un mecanismo de transporte facilitado tipo I, se ha puesto a punto el procedimiento de determinación de p-nitrofenol en disolución acuosa por espectrofotometría visible – ultravioleta y se ha optimizado la forma de llevar a cabo, de manera práctica, la generación de la emulsión primaria (fase membrana – fase interna) y secundaria (fase alimentación – emulsión primaria).
5. Se ha realizado un estudio de la influencia de las diferentes variables de operación en la estabilidad de la membrana. De una forma general puede afirmarse que la estabilidad de la membrana es grande, con muy bajos porcentajes de ruptura, en las condiciones experimentales utilizadas en este estudio. Se ha observado que la estabilidad de la membrana disminuye levemente al aumentar la concentración de NaOH en la fase interna para concentraciones iguales o inferiores a 1M (aunque aumenta de manera importante para concentraciones superiores) y al aumentar la

velocidad de agitación de la emulsión secundaria por encima de 200 rpm, disminuye de manera importante cuando la concentración de span en la fase membrana es menor del 2%, se ve muy poco afectada por la velocidad y el tiempo de emulsificación, aumenta al disminuir la proporción emulsión primaria/fase alimentación, siendo necesario que esta proporción se inferior a 1 para que el sistema sea estable en el tiempo, y conduce a los mejores valores para una proporción fase receptora- fase membrana 1/1.

6. Igualmente se ha estudiado la influencia de las diferentes variables de operación en la eliminación de p-nitrofenol. La eliminación de p-nitrofenol aumenta al aumentar la concentración de hidróxido sódico en la fase membrana y al aumentar la velocidad de emulsificación, disminuye al aumentar la concentración de span en la membrana, para concentraciones superiores al 2%, al disminuir la proporción emulsión primaria/fase alimentación y al disminuir la proporción fase receptora/fase membrana, y es ligeramente más rápida al aumentar el tiempo de emulsificación y al aumentar la velocidad de agitación, aunque el efecto de ésta es negativo con el paso del tiempo

7. Del estudio realizado puede concluirse que las condiciones óptimas de eliminación de p-nitrofenol (en concentración 0,25 g/l) de sus disoluciones acuosas mediante membranas líquidas en emulsión, utilizando un mecanismo de transporte facilitado tipo I, con NaOH en la fase receptora, son:

Concentración de NaOH en la fase receptora	0,1 M
Concentración de span en la fase membrana	2%
Velocidad de formación de la emulsión primaria	3600 rpm
Tiempo de formación de la emulsión primaria	5 minutos
Velocidad de agitación de la emulsión secundaria	300 rpm
Proporción emulsión primaria – fase alimentación	1/1

6. Bibliografía

- La enciclopedia libre Wikipedia. Disponible en internet: “Fenol” .
<http://es.wikipedia.org/wiki/Fenol>; Visitado 21/08/09

- Fieser L. F. y Fieser M.; “Química Organica superior” Volumen 2. Reinhold Publishing CO., New York 1962.

- Ficha de seguridad del p-nitrofenol; Disponible en internet:
<http://www.panreac.com/new/esp/fds/ESP/X122031.htm>; Visitado 21/08/09

- Simon E.; Problemática medioambiental de los fenoles sustituidos (I).
Disponible en internet:
<http://weblogs.madrimasd.org/remtavares/archive/2009/02/20/113222.aspx>
Visitado: 21/08/09

- Howard P.; “Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemical. Volume I Large production and priority pollutants”. (1989). Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA.

- Concetta Tomei M., Cristina Annesini M., Bussoletti S.; “4-nitrophenol biodegradation in sequencing batch reactor: kinetic study and effect of filling time”. (2003).

- Hsu Y., Yang H., Chen J.. "The enhancement of de biodegradability of phenolic solution using preozonation based on hihg ozone utilization". (2004).
- Randall T. L., Knopp P.V.;"Detoxification of specific organic substances by wet oxidation". (1980). Journal of Water Pollution Control Federation 52, 2117.
- Yen J., Lin K. and Wang Y.; "Acute Lethal Toxicity of Environmental Pollutants of Acuatic Organisms". (2002). Ecotoxicology and Environmental Safety 52, 113-116.
- Yoon C., Cho S., Kim S. and Ha S.. "Catalytic wet air oxidation of p-nitrophenol (PNP) aqueous solution using multi-component heterogeneous catalysts" (2001). Water Science Technology, 43 (2), 229-236.
- ATSDR (Agency for toxic substances &Disease Registry); "Nitrofenonoles"; Disponible en internet: http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs50.html; visitado 15/08/2009
- Hu X., Li A., Fan J., Deng C., Zhangz Q. "Biotreatment of p-nitrophenol and nitrobenzene in mixed wastewater through selective bioaugmentation" (2007). Bioresource Technology 99 (2008) 4529–4533.
- Zhu X., Ni J.; "Simultaneous processes of electricity generation and p-nitrophenol degradation in a microbial fuel cell" (2009) Electrochemistry Communications 11 (2009) 274–277.

- Kadiyala V., Smets F. B., Chandran K., Spain J. C.; “High activity p-nitrophenol oxidation by Bacillus sphaericus JS905” (1998) FEMS Microbiology Letters 166 (1998) 115-120.
- -Shun-xing L., Feng-ying Z., Xian-li L., Feng W., Nan-sheng D., Jian-hong Y. “Photocatalytic degradation of p-nitrophenol on nanometer size titanium dioxide surface modified with 5-sulfosalicylic acid” (2005) Chemosphere 61 (2005) 589–594
- Kuroda K., Ishida T., Haruta M.; “Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA” (2009) Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 298 (2009) 7–11.
- Chang Y., Lv X., Zha F., Wang Y., Lei Z.; “Sorption of p-nitrophenol by anion–cation modified palygorskite”(2009) Disponible en internet: www.elsevier.com/locate/jhazmat; Visitado: 03/10/2009.
- León G. y Miguel B.; Material aportado en la asignatura “TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE SEPARACIÓN” del Posgrado ingeniería Ambiental y de procesos químicos y biotecnológicos, UPCT (2009).
- Leon G., Guzmán M.A.; “Facilitated transport of cobalt through bulk liquid membranes containing diethylhexyl phosphoric acid” Desalination, 162 (2004) 211-215.

- Garcia Vadillo E.; “Disminución del contenido de fenol de disoluciones acuosas mediante membrana líquidas en emulsión utilizando un mecanismo de transporte facilitado tipo I”. Proyecto Fin de Carrera (2009).

- Ho W.S.W.; Sirkar K.K.; “Membrane Handbook”. Van Nostrand Reinhold. New York, Unites States (1992) 954.

- León G., Bódalo A., Gomez E., Guzmán M.A.; “ Las membranas liquidas de emulsión como alternativa en la recuperación de productos alimentarios: aplicación a la extracción de acido cítrico obtenido en procesos fermentativos” Alimentación, equipos y tecnología, 18(5) (1999) 157-163.

- León G., Guzmán M.A.; “Kinetic study of the effect of carrier and stripping agent concentrations on the facilitated transport of cobalt throught bulk liquid membranes” Desalination, 184 (2005) 79-87.