



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**



**Escuela Técnica Superior
de Ingeniería Industrial**

**DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO EN
P-NITROANILINA DE DISOLUCIONES
ACUOSAS MEDIANTE MEMBRANAS
LÍQUIDAS EN EMULSIÓN UTILIZANDO UN
MECANISMO DE TRANSPORTE
FACILITADO TIPO I**

Titulación: Máster en Ingeniería Ambiental y
Procesos Químicos y Biotecnológicos

Alumna: M^a Rosario Marín López

Directores: Gerardo León Albert

Beatriz Miguel Hernández

Cartagena, 30 de Septiembre de 2009

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	3
2. SINTESIS DE LA P-NITROANILINA	5
3. EFECTOS NOCIVOS DE LA P-NITROANILINA	7
4. TECNICAS PARA LA DISMINUCION DEL CONTENIDO DE P-NITROANILINA DE LOS EFLUENTES	15
4.1. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS	16
4.1.1. DEGRADACIÓN POR MICROORGANISMOS	16
4.1.2. DEGRADACIÓN POR ENZIMAS	17
4.2. TRATAMIENTOS QUÍMICOS	18
4.2.1. INCINERACIÓN	18
4.2.2. OXIDACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA	19
4.2.3. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN POR ENERGÍA SOLAR FOTO-FENTON	20
4.3. TRATAMIENTOS FISICOS	21
4.3.1. ADSORCIÓN CON FIBRAS DE CARBÓN ACTIVADO PREPARADO A PARTIR DE TALLOS DE ALGODÓN	21
4.3.2. ADSORCIÓN MEDIANTE ADSORBENTES POLÍMERICOS	22
4.3.3. TECNOLOGIAS DE MEMBRANA	22
5. PROCESOS DE MEMBRANA	26
5.1. INTRODUCCIÓN Y DEFINICIONES	26
5.2. MEMBRANAS LIQUIDAS	36
5.3. MECANISMOS DE TRANSPORTE A TRAVÉS DE LAS MEMBRANAS LÍQUIDAS	41
6. APLICACIÓN DE LAS MEMBRANAS LÍQUIDAS EN EMULSIÓN A LA ELIMINACIÓN DEL CONTENIDO EN P-NITROANILINA DE DISOLUCIONES ACUOSAS	45
6.1. DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO	45
6.1.1. INTRODUCCIÓN	45
6.1.2. MATERIALES	45
6.1.3. MÉTODO DE ANÁLISIS DE P-NITROANILINA	45

6.1.4. MÉTODO OPERATIVO	48
6.1.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
6.1.5.1. ESTABILIDAD DE LA MEMBRANA.....	52
6.1.5.1.1. CONCENTRACIÓN DE HCl EN LA FASE RECEPTORA.....	53
6.1.5.1.2. CONCENTRACIÓN DE SPAN EN LA FASE MEMBRANA.....	56
6.1.5.1.3. VELOCIDAD DE EMULSIFICACIÓN DE LA EMULSIÓN PRIMARIA.....	59
6.1.5.1.4. TIEMPO DE EMULSIFICACIÓN DE LA EMULSIÓN PRIMARIA.....	62
6.1.5.1.5. VELOCIDAD DE AGITACIÓN.....	65
6.1.5.1.6. PROPORCIÓN EMULSIÓN PRIMARIA-FASE ALIMENTACIÓN.....	68
6.1.5.1.7. PROPORCIÓN FASE RECEPTORA-FASE MEMBRANA.....	71
6.1.5.2. ELIMINACIÓN DE P-NITROANILINA.....	74
6.1.5.2.1. CONCENTRACIÓN DE P-NITROANILINA DE 0,05 g/l	74
6.1.5.2.2. CONCENTRACIÓN DE P-NITROANILINA DE 0,025 g/l.....	78
6.1.5.2.3. CONCENTRACIÓN DE P-NITROANILINA DE 0,01 g/l	82
6.1.5.2.4. CONCENTRACIÓN DE SPAN EN LA FASE MEMBRANA.....	86
6.1.5.2.5. VELOCIDAD DE EMULSIFICACIÓN DE LA EMULSIÓN PRIMARIA.....	90
6.1.5.2.6. TIEMPO DE EMULSIFICACIÓN DE LA EMULSION PRIMARIA.....	93
6.1.5.2.7. VELOCIDAD DE AGITACIÓN.....	96
6.1.5.2.8. PROPORCIÓN EMULSIÓN PRIMARIA-FASE ALIMENTACIÓN	99
6.1.5.2.9. PROPORCIÓN FASE RECEPTORA – FASE MEMBRANA	102
7. CONCLUSIONES	105
8. BIBLIOGRAFIA.....	107

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los compuestos anilínicos son contaminantes que aparecen en los efluentes de numerosas industrias, como la fabricación de antibióticos, explosivos, herbicidas, tintes y colorantes, 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 anilina 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 continua.
- 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 anilínicos.

2. Analizar las tecnologías actuales para la disminución del contenido de compuestos anilínicos 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-nitroanilina de disoluciones acuosas utilizando un mecanismo de transporte facilitado tipo I, analizando la influencia de distintas variables de operación.

2. SINTESIS DE LA P-NITROANILINA

La p-nitroanilina es un derivado de la anilina. La anilina es un compuesto orgánico, líquido entre incoloro y ligeramente amarillo de olor característico. No se evapora fácilmente a temperatura ambiente. La anilina es levemente soluble en agua y se disuelve fácilmente en la mayoría de los solventes orgánicos. [<http://es.wikipedia.org/wiki/Anilina>]

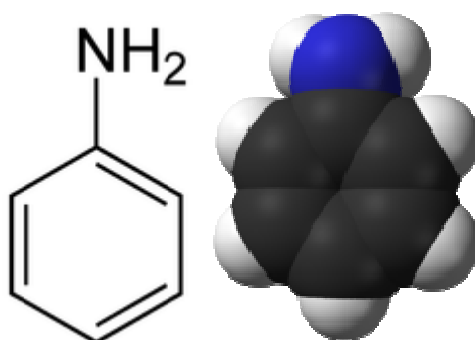


Figura 2.1. Anilina

Tabla 2.1. Propiedades físicas de la anilina

Propiedades físicas	
Densidad	1021,7 kg/m ³
Masa molecular	93,13 uma
Punto de ebullición	457,28 K (184,28 °C)
Punto de fusión	266,45 K (-6,55 °C)

La anilina es uno de los hidrocarburos básicos derivados del petróleo. Inicialmente, se prepara con nitrobenzeno, a partir de benceno, haciéndolo reaccionar con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico y posteriormente se realiza una reducción catalítica del nitrobenzeno para obtener la anilina. [http://mx.geocities.com/gunnm_dream/evproy.html]

La síntesis de la p-nitroanilina se obtiene a partir de anilina, el proceso es el siguiente:

En un matraz se coloca anilina, ácido acético glacial y anhídrido acético. Se adapta al matraz un refrigerante de reflujo, y la solución se calienta a ebullición. A continuación, se enfría un poco el matraz y se vierte su contenido en un vaso de agua y con hielo. Se agita la mezcla bien y los cristales de acetanilida se recogen por filtración en un Büchner.

Después de obtener la acetanilida se procede a su nitración, para ello se coloca en un vaso de precipitado ácido sulfúrico concentrado y se añade pequeñas porciones de acetanilida acompañado de ácido nítrico.

La mezcla se agita y el precipitado de p-nitroacetanilida se recoge por filtración en un Büchner.

La p-nitroacetanilida húmeda se coloca en un vaso, y se forma con ella una pasta fina, añadiendo agua y agitando. Esta mezcla se pasa a un matraz y se le agrega ácido clorhídrico concentrado. Finalmente, se precipita la p-nitroanilina alcalinizando la disolución mediante adición de amoníaco. [<http://www.ugr.es/~quiorred/doc/p20.pdf>].

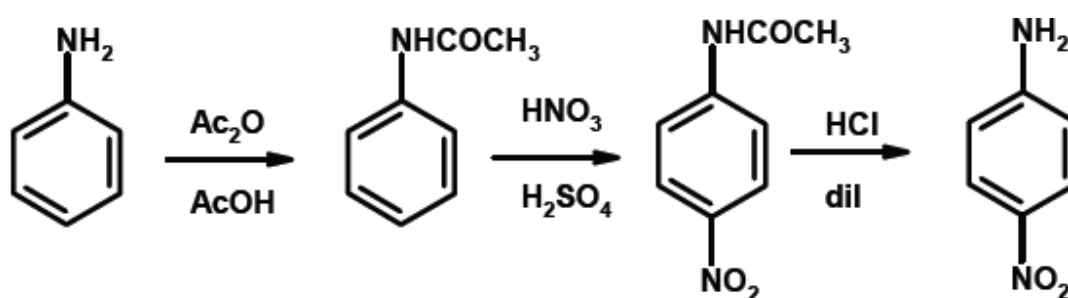


Figura 2.2. Síntesis de la p-nitroanilina.

La p-nitroanilina es un polvo amarillo brillante con un tenue olor similar al amoníaco. [<http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/es/4-Nitroaniline>]



Figura 2.3. P-nitroanilina

Tabla 2.2 .Propiedades físicas de la p-nitroanilina.

Propiedades físicas	
Densidad	1.437 g/ml
Masa molecular	138.12 g/mol
Punto de ebullición	332 °C
Punto de fusión	146-149

3. EFECTOS NOCIVOS DE LA P-NITROANILINA

La liberación de compuestos anilínicos pueden causar daños medioambientales graves y muchos problemas debido a su toxicidad. Además, pueden ser cancerígenos.

La p-nitroanilina es tóxica si se ingiere, inhala o por contacto con la piel. La p-nitroanilina daña la hemoglobina, impidiendo que ésta transporte el oxígeno. Esta condición se conoce como metahemoglobinemia y su gravedad depende de la cantidad de p-nitroanilina a la que se expone y de la duración de la exposición. La metahemoglobinemia, el síntoma más sobresaliente de intoxicación con derivados de anilina en seres humanos, produce cianosis (una coloración azul-púrpura de la piel) después de una exposición aguda a altos niveles.

También puede provocar mareo, dolores de cabeza, latido irregular del corazón, convulsiones, coma e incluso la muerte. El contacto directo con p-nitroanilina también puede producir irritación de la piel y los ojos.

La exposición prolongada a niveles de p-nitroanilina más bajos puede causar síntomas similares a los observados en casos de exposición aguda a altos niveles. No hay datos fiables acerca de si los compuestos anilínicos afectan adversamente a la reproducción en seres humanos.

Tabla 3.1. Ficha de datos de seguridad PANREAC de p-nitroanilina, 98%PS.
[<http://www.panreac.com/new/esp/fds/ESP/X15A922.htm>]

1. Identificación de la sustancia/preparado y de la sociedad o empresa	
1.1	Identificación de la sustancia o del preparado Denominación: p-Nitroanilina
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	
Tóxico por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel. Peligro de efectos acumulativos. Nocivo para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.	
3. Composición/Información de los componentes	
Denominación: p-Nitroanilina Fórmula: $O_2NC_6H_4NH_2$ M.=138.13 CAS [100-01-6]	
Número CE (EINECS): 202-810-1	

Número de índice CE: 612-012-00-9

4. Primeros auxilios

4.1 Indicaciones generales:

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

4.2 Inhalación:

Ir al aire fresco. En caso de asfixia proceder a la respiración artificial.

4.3 Contacto con la piel:

Lavar abundantemente con agua. Quitarse las ropas contaminadas. Extraer el producto con un algodón impregnado en polietilenglicol 400.

4.4 Ojos:

Lavar con agua abundante (mínimo durante 15 minutos), manteniendo los párpados abiertos. Pedir inmediatamente atención médica.

4.5 Ingestión:

Beber agua abundante. Provocar el vómito. Pedir inmediatamente atención médica. No beber alcohol etílico. Lavado de estómago.

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:

Riesgo de explosión del polvo. Combustible. Mantener alejado de fuentes de ignición. En caso de incendio pueden formarse vapores tóxicos de NO_x. No permitir el paso del agua de extinción a acuíferos superficiales o subterráneos. Precipitar los vapores formados con agua.

5.4 Equipos de protección:

Ropa y calzado adecuados. Equipo de respiración autónomo.

6. Medidas a tomar en caso de vertido accidental

6.1 Precauciones individuales:

Evitar el contacto con la piel, los ojos y la ropa. Evitar fuentes de ignición. No fumar. No inhalar el polvo. Procurar una ventilación apropiada. Evacuar a toda

	<p>persona no indispensable.</p> <p>6.2 Precauciones para la protección del medio ambiente: No permitir el paso al sistema de desagües. Evitar la contaminación del suelo, aguas y desagües.</p> <p>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.</p>
<p>7. Manipulación y almacenamiento</p> <p>7.1 Manipulación: Asegurar una buena ventilación y renovación de aire en el local. Manipular bajo campana extractora.</p> <p>7.2 Almacenamiento: Recipientes bien cerrados. Temperatura ambiente. Acceso restringido, sólo autorizado a técnicos.</p>	
<p>8. Controles de exposición/protección personal</p> <p>8.1 Medidas técnicas de protección: Asegurar una buena ventilación y renovación de aire del local.</p> <p>8.2 Control límite de exposición: VLA-ED: 3 mg/m³</p> <p>8.3 Protección respiratoria: En caso de formarse polvo, usar equipo respiratorio adecuado. Filtro A.</p> <p>8.4 Protección de las manos: Usar guantes apropiados</p> <p>8.5 Protección de los ojos: Usar gafas apropiadas.</p> <p>8.6 Medidas de higiene particulares: Quitarse las ropas contaminadas. Usar ropa de trabajo adecuada. Lavarse manos y cara antes de las pausas y al finalizar el trabajo. No comer, beber ni fumar en el lugar de trabajo. No inhalar la sustancia.</p> <p>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</p>	

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:

Inodoro.

Punto de ebullición :332°C

Punto de fusión : 146°C

Punto de inflamación : 280°C

Temperatura de auto ignición : 510°C

Presión de vapor: 1 hPa (104°C)

Densidad (20/4): 1,44

Densidad aparente: 0,630

Solubilidad: 0,8 g/l en agua a 20°C

10. Estabilidad y reactividad

10.1 Condiciones que deben evitarse:

Temperaturas elevadas. Humedad.

10.2 Materias que deben evitarse:

Compuestos orgánicos. Calor/ Acido sulfúrico concentrado. Hidróxidos alcalinos.

10.3 Productos de descomposición peligrosos:

Monóxido de carbono. Dióxido de carbono. Óxidos de nitrógeno.

10.4 Información complementaria:

Sensible a la humedad. Sensible al calor. En polvo, existe riesgo de explosión.

11. Información toxicológica

11.1 Toxicidad aguda:

DL₅₀ oral rata: 750 mg/kg

DL₅₀ oral ratón: 810 mg/kg

DL₅₀ intraperitoneal ratón: 250 mg/kg

11.2 Efectos peligrosos para la salud:

Por inhalación: Irritaciones en mucosas, tos, dificultades respiratorias.

En contacto con la piel: irritaciones. Riesgo de absorción cutánea. Provoca dermatitis

Por contacto ocular: irritaciones.
Por ingestión: Irritaciones en mucosas de la boca, garganta, esófago y tracto intestinal. Puede provocar cansancio, náuseas, vómitos, coma.
Efectos sistémicos: metahemoglobinemia con cefaleas, espasmos, arritmias, dificultades respiratorias, hipotensión, cianosis, alteraciones sanguíneas.
El etanol potencia sus efectos.
No se descartan otras características peligrosas. Observar las precauciones habituales en el manejo de productos químicos.

12. Información Ecológica

12.1 Movilidad :

Reparto: $\log P(\text{oct}) = 1,39$

12.2 Ecotoxicidad :

12.2.1 - Test EC_{50} (mg/l):

Bacterias (*Photobacterium phosphoreum*) = 1,02 mg/l/30min; Clasificación: Extremadamente tóxico.
Daphnias = 24 mg/l/24h; Clasificación: Extremadamente tóxico.

12.2.2 - Medio receptor:

Riesgo para el medio acuático = Alto

Riesgo para el medio terrestre = ----

12.2.3 - Observaciones: Extremadamente tóxico en medios acuáticos.

12.3 Degradabilidad :

12.3.1 - Test: -----

12.3.2 - Clasificación sobre degradación biótica:

DBO_5/DQO Biodegradabilidad = -----

12.3.3 - Degradación abiótica según pH: -----

12.3.4 - Observaciones: Producto fácilmente biodegradable.

12.4 Acumulación :

12.4.1 - Test: -----

12.4.2 - Bioacumulación:

Riesgo = -----

12.4.3 - Observaciones:

Producto de bajo potencial bioacumulativo.

12.5 Otros posibles efectos sobre el medio natural :

No permitir su incorporación al suelo ni a acuíferos.

No incorporar al sumidero de aguas residuales. Producto contaminante del agua.

13. Consideraciones sobre la eliminación

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.

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.

14. Información relativa al transporte

Terrestre (ADR):

Denominación técnica: NITROANILINAS (o-, m-, p-)
ONU 1661 Clase: 6.1 Grupo de embalaje: II (D/E)

Marítimo (IMDG):

Denominación técnica: NITROANILINAS (o-, m-, p-)
ONU 1661 Clase: 6.1 Grupo de embalaje: II

Aéreo (ICAO-IATA):

Denominación técnica: Nitroanilina
ONU 1661 Clase: 6.1 Grupo de embalaje: II
Instrucciones de embalaje: CAO 615 PAX 613

15. Información reglamentaria

15.1 Etiquetado según REACH



Símbolos:

Indicaciones de peligro: Tóxico

Frases R: 23/24/25-33-52/53 Tóxico por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel. Peligro de efectos acumulativos. Nocivo para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

Frases S: 28a-36/37-45-61 En caso de contacto con la piel, lávese inmediata y abundantemente con agua.

Úsese indumentaria y guantes de protección adecuados. En caso de accidente o malestar, acuda inmediatamente al médico (si es posible, muéstrole la etiqueta). Evítese su liberación al medio ambiente. Recábense instrucciones específicas de la ficha de datos de seguridad.

Número de índice CE: 612-012-00-9

16. Otras informaciones

Número y fecha de la revisión: 1 14.05.09

Respecto a la revisión anterior, se han producido cambios en los apartados: 8.

Los datos consignados en la presente Ficha de Datos de Seguridad, están basados en nuestros actuales conocimientos, teniendo como único objeto informar sobre aspectos de seguridad y no garantizándose las propiedades y características en ella indicadas.

4. TECNICAS PARA LA DISMINUCION DEL CONTENIDO DE P-NITROANILINA DE LOS EFLUENTES

La p-nitroanilina es un compuesto importante utilizado como un intermediario o un precursor en la fabricación de la síntesis orgánica, como los colorantes azoicos, antioxidantes, aditivos de combustibles, inhibidores de corrosión, pesticidas, agentes antisépticos, medicamentos para las aves de corral y la síntesis de de productos farmacéuticos.

Sin embargo, la presencia de la p-nitroanilina en el agua, incluso en muy bajas concentraciones, es muy perjudicial para la vida acuática y la salud humana. Por tanto, ha sido catalogado como uno de los principales contaminantes prioritarios en el agua para la eliminación de muchos países [Li.K y col., 2009].

Hoy en día, una variedad de métodos físicos, químicos y biológicos se han utilizado para el tratamiento de aguas residuales procedentes de diversas industrias. Sin embargo, no es rentable el tratamiento de aguas residuales que contienen p-nitroanilina con los métodos tradicionales de física y química, ya que generalmente no son destructivos, son ineficientes, costosos y por lo general resultado en la generación de contaminación secundaria. Además, su alta toxicidad y la inhibición a la biodegradación resultan que sea también difícil de eliminar la p-nitroanilina del agua por métodos biológicos.

Por tanto, la eliminación y la degradación de p-nitroanilina de aguas residuales es un gran desafío a los científicos e ingenieros del medio ambiente que deben desarrollar tecnologías adecuadas para la eliminación de los compuestos anilínicos [Sun. J-H y col., 2008].

Existe una amplia variedad de tratamientos de eliminación de compuestos anilínicos que pueden ser clasificados en tratamientos biológicos, químicos y físicos. Algunos tratamientos proceden de investigaciones realizadas recientemente.

4.1. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

4.1.1. DEGRADACIÓN POR MICROORGANISMOS

Estos tratamientos se basan en la utilización de microorganismos (entre los que destacan las bacterias) para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes. La aplicación tradicional consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal, así como la eliminación de compuestos que contienen nutrientes (N y P).

En la mayor parte de los casos, la materia orgánica constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento. Además, también es necesaria la presencia de nutrientes, que contengan los elementos esenciales para el crecimiento, especialmente los compuestos que contengan N y P, y por último, en el caso de sistema aerobio, la presencia de oxígeno disuelto en el agua. Este último aspecto será clave a la hora de elegir el proceso biológico más conveniente.

El proceso se puede llevar a cabo en presencia de oxígeno, incorporado mecánicamente (por agitación del agua) o inyectando oxígeno puro o aire.

El anaerobio es el proceso que se da sin la presencia de oxígeno. Se lleva a cabo en reactores cerrados, generándose gases ricos en metano, que pueden usarse para producir energía.

Los tratamientos biológicos son los más baratos. Sin embargo tienen varias limitaciones:

- Los nutrientes, porque una alimentación inadecuada de los microorganismos responsables del tratamiento afectará a su rendimiento.
- El pH, cuya neutralización o ajustes son necesarios para que el rendimiento del proceso sea óptimo.

- La toxicidad, pues por lo general los filtros biológicos son más vulnerables a los tóxicos.
- La presencia de oxígeno en procesos aerobios para que los microorganismos y los residuos funcionen.
- La temperatura, que debe ser la óptima para que los microorganismos trabajen.

Existen estudios recientes para la posible eliminación de la p-nitroanilina utilizando una cepa bacteriana HPC 135. [Qureshi.A y col.,2007]

4.1.2. DEGRADACIÓN POR ENZIMAS

Las enzimas pueden actuar sobre contaminantes específicos, eliminándolos por precipitación o, transformándolos en otros productos que puedan ser eliminados del medio más fácilmente.

Mediante la inmovilización se puede lograr un aumento de la estabilidad y la vida útil de la enzima, con la consiguiente reducción de los costes de tratamiento [Bódalo, y col., 2006].

En la tabla 4.1. se resumen las principales ventajas e inconvenientes de los tratamientos enzimáticos

Tabla 4.1. Ventajas e inconvenientes de los tratamientos enzimáticos.

Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> - Aplicabilidad a una amplia variedad de compuestos orgánicos - Bajos requerimientos energéticos - Alto grado de especificidad - Altas velocidades de reacción - Condiciones suaves de operación - Fácil control del proceso - Impacto ambiental mínimo 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevado coste de la enzima - Cierta toxicidad residual de las disoluciones tratadas - No se ha demostrado su viabilidad escala industrial - Puede producirse la inactivación de la enzima

Se han realizado ensayos en los que se comprueban la posibilidad de llevar a cabo un tratamiento biológico de aguas contaminadas mediante la degradación por cultivos de algas o plantas que, por lo general, presentan bajos costes, pero no son adecuados cuando las concentraciones de contaminantes son elevadas [Bódalo. A y col., 2006].

4.2. TRATAMIENTOS QUÍMICOS

4.2.1. INCINERACIÓN

Consiste en la oxidación térmica completa del residuo en fase gas y a temperatura elevada. Es un método útil únicamente cuando se trata de pequeñas cantidades de aguas con una concentración elevada de contaminantes fácilmente oxidable. En caso contrario, los costes de operación asociados a la necesidad de utilizar un combustible auxiliar, se vuelven excesivos. Puede ser una buena elección tecnológica cuando se utiliza en combinación con una operación de separación previa que concentre el contaminante, por ejemplo una ultrafiltración.

Aún así, en el tratamiento de efluentes líquidos resulta una técnica costosa además de impopular.[Garcia.E., 2009]

4.2.2. OXIDACIÓN CON AGUA SUPERCRÍTICA

Por encima de su punto crítico el agua se transforma en un medio único de reacción donde los hidrocarburos y el oxígeno molecular tienen una solubilidad infinita.

Los principales productos de oxidación son: ácido acético, alcoholes, óxidos de carbono y residuos orgánicos. Para lograr una oxidación completa se han utilizado catalizadores en este sistema. Una ventaja del sistema de oxidación catalítica con agua supercrítica es la ausencia de formación de coque y de envenenamiento del catalizador. Las principales desventajas de este sistema son los requerimientos de altas temperaturas (450-500 °C), altas presiones (240-300 atm) y oxígeno molecular puro, así como también problemas de corrosión. Todos los hechos hacen que esta tecnología sea costosa.

En la universidad nacional de Corea de Seúl se realizó un estudio de la cinética de descomposición de p-nitroanilina en las condiciones de agua supercrítica en la ausencia o la presencia de oxígeno en un reactor de flujo tubular.

[Lee.D.S y col., 1997].

4.2.3. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN POR ENERGIA SOLAR FOTO-FENTON

En los últimos años, los llamados procesos avanzados de oxidación han sido ampliamente investigados para la destrucción de materiales peligrosos en aguas residuales.

Son tecnologías innovadoras que se basan en la generación de un reactivo radical hidroxilo ($\text{OH} \cdot$) para oxidar una amplia gama de contaminantes orgánicos a CO_2 y H_2O con rapidez y baja selectividad.

La degradación de la p-nitroanilina por el proceso Fenton tiene muchas ventajas, tales como la degradación rápida de cinética, relativamente barata, fácil de operar y mantener, y etc. Muchos estudios han demostrado que el poder oxidante del proceso puede ser mucho mayor por la combinación con la irradiación de UV o UV-vis. De hecho, la irradiación solar ofrece una económica y ambiental fuente de energía respetuosa, y será particularmente ventajosa si se podrían introducir en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Por otra parte, la principal desventaja del proceso foto - Fenton, de alto consumo energético de las lámparas eléctricas, podrían ser superados por la irradiación solar.

Estudios han demostrado que la degradación de la p-nitroanilina por el proceso de energía solar foto solar-Fenton es significativamente influido por el valor de pH de las soluciones, el hidrógeno de peróxido de ion ferroso, la concentración inicial de la p-nitroanilina y la temperatura de reacción. Además, indican que este proceso tiene más ventajas para el tratamiento de la p-nitroanilina en el agua, que por el proceso Fenton clásica. [Sun. J-H y col., 2008].

4.3. TRATAMIENTOS FISICOS

4.3.1. ADSORCIÓN CON FIBRAS DE CARBÓN ACTIVADO PREPARADO A PARTIR DE TALLOS DE ALGODÓN

La adsorción es ampliamente utilizada debido a su diseño relativamente simple, fácil operación y la regeneración relativamente simple. Variedades de adsorbentes han intentado eliminar la p-nitroanilina de las aguas residuales.

[Zeng.K. y col., 2007]

Sin embargo, hay algunos informes de que la fibra de carbón activado, el adsorbente más utilizado, se utilizó como un adsorbente para la depuración de aguas residuales contaminadas con la p-nitroanilina. La fibra de carbón activado tiene muchas características favorables, tales como una elevada superficie específica, la integridad mecánica y altas tasas de transferencia de masa [Suzuki. M., 1994]. Por otra parte, la fibra de carbón activado es más fácil de ser manejado que el carbono activado granular y en polvo. [Brasquet.C y col., 1997].

Así, en los últimos años ha tenido una mayor atención como un adsorbente para el tratamiento de agua.

La fibra de carbón activado a partir de tallo de algodón es un eficaz adsorbente de la eliminación de la p-nitroanilina a partir de soluciones acuosas. La capacidad de adsorción máxima de 406 mg g⁻¹ fueron alcanzados en la concentración inicial de 200 mg /l de p-nitroanilina. El pH óptimo para la eliminación se encontró en pH 7,6. La presencia de cloruro de amonio resultó ser favorable para el proceso de adsorción. La cantidad de adsorción disminuyó con el aumento de temperatura.[Li. K y col., 2008]

4.3.2. ADSORCIÓN MEDIANTE ADSORBENTES POLÍMERICOS

En las últimas décadas adsorbentes poliméricos han ido surgiendo como una alternativa potencial para el carbón activado debido a su mejor resistencia mecánica y la regeneración factible [Kyriakopoulos.G. y col., 2006]. Hoy en día, muchos procesos industriales basados en adsorbentes poliméricos están disponibles para tratar los efluentes químicos.

Polímeros de adsorción microporosa fueron desarrollado durante los últimos años y se caracterizan por un diámetro de poro pequeño y zonas de alta superficie específica ($1400\text{m}^2\text{ g}^{-1}$). Sus capacidades son dos a cinco veces mayor que la de los macroporosos, y con frecuencia exceden la capacidad de adsorción de carbón activo.

En los últimos años la modificación química se ha desarrollado para mejorar aún más la capacidad de adsorción de polímeros adsorbente. De este modo, un adsorbente polimérico puede aumentar considerablemente la eliminación de compuestos aromáticos a través de la interacción específica ácido-base o la interacción electrostática entre el grupo amino ácidos y solutos. [Zeng.K. y col., 2007]

4.3.3. TECNOLOGIAS DE MEMBRANA

Los sistemas de membrana para el tratamiento de agua se usaban únicamente en proyectos de desalinización. Pero las mejoras en la tecnología de membranas han convertido a estos sistemas en una opción cada vez más popular para la eliminación de microorganismos, materia articulada y componentes orgánicos que afectan el sabor del agua y enturbian su claridad.

La tecnología de membrana se ha convertido en una parte importante de la tecnología de la separación en los últimos decenios. La fuerza principal de la tecnología de membrana es el hecho de que trabaja sin la adición de productos químicos, con un uso relativamente bajo de la energía y conducciones de proceso fáciles y bien dispuestas.

La tecnología de la membrana es un término genérico para una serie de procesos de separación diferentes y muy característicos. Estos procesos son del mismo tipo porque en todos ellos se utiliza una membrana. Las membranas se utilizan cada vez más a menudo para la creación de agua tratada procedente de aguas subterráneas, superficiales o residuales. Actualmente las membranas son competitivas para las técnicas convencionales. El proceso de la separación por membrana se basa en la utilización de membranas semi-permeables.

La membrana funciona como una pared de separación selectiva. Ciertas sustancias pueden atravesar la membrana, mientras que otras quedan atrapadas en ella.

La filtración de membrana se puede utilizar como una alternativa a la floculación, las técnicas de purificación de sedimentos, la adsorción (filtros de arena y filtros de carbón activado, intercambiadores iónicos), extracción y destilación.

Hay dos factores que determinan la efectividad de un proceso de filtración de membrana: selectividad y productividad. La selectividad se expresa mediante un parámetro llamado factor de retención o de separación (expresado en $l/m^2 h$). La productividad se expresa mediante un parámetro llamado flujo (expresado en $l/m^2 h$). La selectividad y la productividad dependen de la membrana.

La filtración de membrana se puede dividir en micro y ultra filtración por una parte y en nanofiltración y ósmosis inversa (RO o hiperfiltración) por la otra.

Cuando la filtración de membrana se utiliza para retirar partículas más grandes, se aplican la microfiltración y la ultrafiltración. Debido al carácter abierto de las membranas su productividad es alta mientras que las diferencias de presión son bajas.

Cuando se necesita desalinizar el agua, se aplican la nanofiltración y la ósmosis inversa. La nanofiltración y las membranas de RO no actúan según el principio de porosidad; la separación ocurre por difusión a través de la membrana. La presión requerida para realizar la nanofiltración y la ósmosis inversa es mucho más alta que la requerida para la micro y ultra filtración, mientras que la productividad es mucho más baja. [<http://www.lenntech.es/tecnologia-de-membrana.htm>]

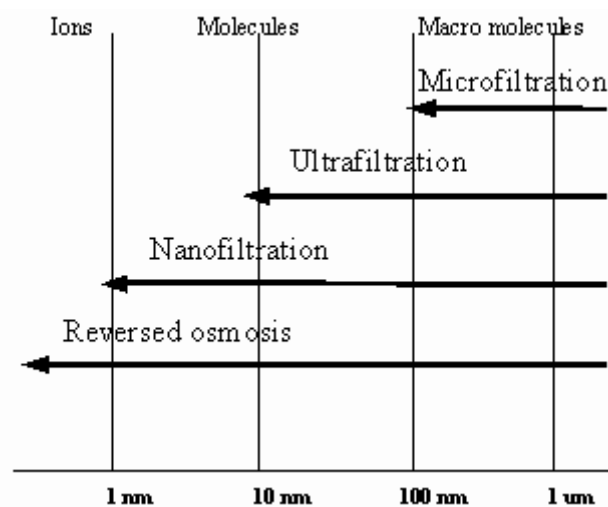


Figura 4.1. Métodos de separación de partículas según su tamaño.

La tecnología de membranas ofrece muchas ventajas frente a los tratamientos de agua convencionales:

- ✓ Es un tratamiento limpio, ya que casi hace desaparecer el uso de productos químicos en la operación.
- ✓ Reduce considerablemente los costes de operación.
- ✓ Permite el uso de sistemas automatizados, con mediciones más controladas.

- ✓ Ofrece flujos y características de agua constantes. Se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Sin embargo, estas técnicas no son del todo perfectas, siendo el principal inconveniente el ensuciamiento que se produce en la superficie de las membranas, haciendo necesaria una limpieza periódica con el fin de eliminar todos los restos orgánicos e inorgánicos que se acumulan. La limpieza será una etapa fundamental, ya que de no realizarse correctamente se podrían alterar las propiedades de las membranas.

5. PROCESOS DE MEMBRANA

5.1. INTRODUCCIÓN Y DEFINICIONES

Las técnicas de separación con membranas ofrecen gran versatilidad, ya que abarcan un amplio rango de tamaño que va desde la microfiltración hasta la ósmosis inversa. Su aplicabilidad puede ser directamente comparada con las tecnologías de separación más convencionales y que actualmente más se utilizan en aplicaciones medioambientales. En general, los procesos con membranas tienen potencial suficiente para resolver un amplio espectro de problemas de separación en comparación con otras tecnologías.

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. En este transporte influyen:

- 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.

En un proceso de membrana, la corriente alimentación es dividida en dos corrientes, el concentrado, o rechazo, y el permeado, pudiendo constituir una u otra la corriente producto, es decir, aquella que constituye el producto deseado, o contiene el componente deseado. La naturaleza química y las propiedades físicas de la membrana decidirán los componentes que serán retenidos y los que permearán a través de la misma. La membrana es, por tanto, el corazón de estos compuestos y el equipo que la rodea se diseña con la finalidad de optimizar las propiedades específicas de la misma.

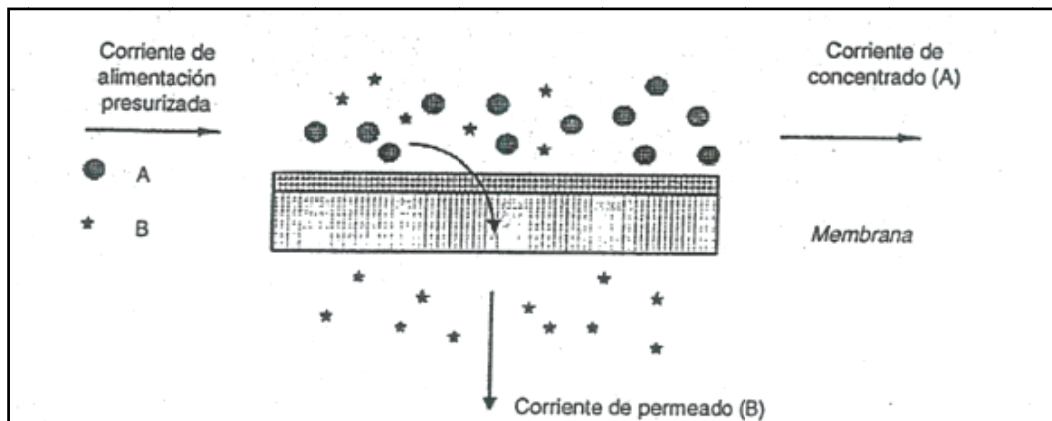


Figura 5.1. Esquema básico de un proceso de separación con membranas.

Todo proceso de separación con membranas se caracteriza, por consiguiente, por el empleo de una membrana que permita realizar la separación deseada. La separación tiene lugar porque la membrana tiene la capacidad de transportar un componente de la alimentación más rápidamente que los otros, como consecuencia de la relación entre propiedades físicas y/o químicas de dicha membrana y de los diferentes componentes a separar.

Sin embargo, la membrana no es una barrera semipermeable ideal. Por ello, para caracterizar el rendimiento o eficacia de estos procesos se suelen utilizar dos parámetros, el flujo a través de la membrana y la selectividad del proceso.

El flujo se define como el volumen que fluye a través de una membrana por unidad de área y de tiempo, para un espesor dado.

La selectividad de una membrana para una determinada mezcla puede expresarse como coeficiente de retención, o rechazo, o como factor de separación. El primero viene dado por:

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

Donde C_f es la concentración de soluto en la alimentación y C_p la concentración de soluto en el permeado.

El factor de separación, para una mezcla de dos componentes A y B, vienen dado por:

$$\alpha_{A/B} = \frac{C_{ap}/C_{bp}}{C_{af}/C_{bf}}$$

Donde C_{ap} y C_{bp} son las concentraciones de A y B en el permeado y C_{af} y C_{bf} las concentraciones de A y B en la alimentación.

El coeficiente de rechazo se emplea sobre todo en el caso de disoluciones acuosas diluidas, mientras que el factor de separación es más utilizado para mezclas de gases o de líquidos orgánicos.

Como se ha indicado, una membrana es una barrera permeoselectiva que separa dos fases homogéneas. Las especies son transportadas de una fase a otra a través de la membrana como consecuencia de la actuación sobre ellas de una fuerza que viene determinada por un gradiente de potencial a través de la misma. Los gradientes de potencial más frecuentes en los procesos de membrana son los de potencial químico y potencial eléctrico.

En lo que se conoce como transporte pasivo, las moléculas o los iones son transferidos desde la zona de mayor a la de menor potencial.

La fuerza conductora es el gradiente en el potencial a lo largo de la coordenada x , perpendicular a la barrera de transporte, (dX/dx) , obteniéndose el valor medio de la fuerza conductora por el cociente entre la diferencia de potencial entre ambos lados de la membrana y el espesor de la misma.

$$F_m = \frac{\Delta X}{l}$$

Si no se aplica al sistema ninguna fuerza externa se alcanzara el equilibrio, y el transporte finalizará, cuando la diferencia de potencial a ambos lados de la membrana sea cero. Por el contrario, si mediante la aplicación de alguna fuerza conductora, se establecerá un flujo constante a través de la membrana una vez alcanzado el estado estacionario.

En la mayor parte de los casos (componentes puros que permean a través de la membrana) el flujo, o velocidad de permeación a través de la membrana, es proporcional a la fuerza conductora, por lo que su relación puede describirse mediante una ecuación del tipo:

$$J = -A \frac{dX}{dx}$$

Donde J es el flujo y A se conoce como coeficiente fenomenológico. [León.G y col., 2009]

Los procesos de membrana más frecuentes se pueden clasificar según la forma de realizar la separación esta puede ser: por diferencia de presión, por diferencia de potencial eléctrico y por gradiente de concentración.

- *Procesos de separación por diferencia de presión*

Estos procesos son la microfiltración, la ultrafiltración, la ósmosis inversa y la nanofiltración. Se diferencian entre sí por el tamaño de las partículas que separan y la presión de la fuerza conductora. En estos procesos una mezcla de componentes químicos llega a la superficie de la membrana que bajo la acción del gradiente de presión, algunas especies atraviesan la membrana, mientras que otras son retenidas.

a) Microfiltración:

La microfiltración retiene partículas desde 0,1 a 10 micras. Dentro de este rango de tamaño de corte, además de conseguirse la eliminación de turbidez y todas aquellas partículas que tengan un tamaño superior, se asegura la eliminación de bacterias que por lo general tienen un tamaño mayor al del poro. No puede asegurarse, sin embargo, una desinfección vírica debido a que los virus poseen un tamaño mucho menor.

Puede utilizarse en tratamientos terciarios para desinfección y reducción de turbidez o como pretratamiento para otros procesos de membranas como la ósmosis inversa. La microfiltración funciona a baja presión lo que hace que sea un tratamiento sencillo y económico. La diferencia de presión varía entre 0,1 y 2 atm.[Salazar.C., 2006]

b) Ultrafiltración:

En el proceso de ultrafiltración se eliminan partículas con un diámetro no superior a 0,3 μm . La diferencia de presión empleada varía entre 1 a 5 atm. Con este proceso se eliminan los virus asegurando una desinfección completa. Además, se obtiene un permeado de agua clarificada y un rechazo con un concentrado en contaminantes y partículas.[Salazar.C., 2006]

c) Ósmosis Inversa:

En el proceso de Ósmosis Inversa separa partículas muy pequeñas con una diferencia de presión que varía de 10 a 100 atm.

Si tuviéramos una solución concentrada de contaminantes (marcada más oscura en la figura 5.2), separada mediante una membrana semipermeable (separando ambas cámaras) de una solución diluida de contaminantes (marcada más clara en la figura 5.2), veríamos que por efecto de ósmosis el agua pasaría del lugar más concentrado (izquierda) hacia el lugar menos concentrado (derecha).

Los contaminantes tenderían a realizar el camino inverso, pero la membrana semipermeable no se los permitiría.

De esa forma, se crearía una sobrepresión llamada presión osmótica, que haría elevar el agua por el tubo.

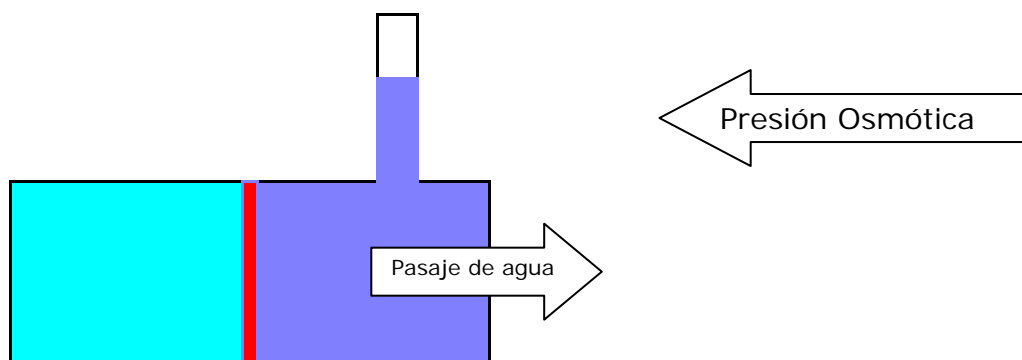


Figura 5.2. Presión Osmótica

Si vencemos esa sobrepresión mediante el empleo de una presión mayor, el agua pasaría en sentido inverso, es decir, del lugar más contaminado (derecha) al menos contaminado (izquierda).

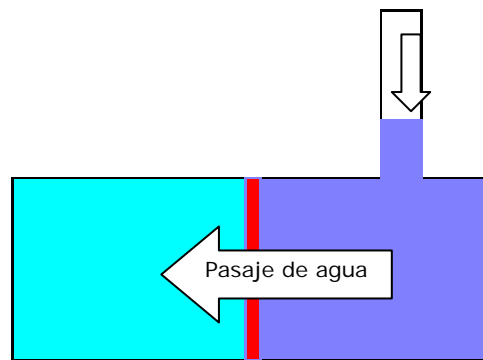


Figura 5.3. Funcionamiento del método de ósmosis inversa.

Este es el principio de funcionamiento del método de ósmosis inversa, donde se requieren grandes presiones para obtener agua libre de contaminantes con más de un 90 % de eficiencia.

[<http://www.scribd.com/doc/6992127/Resumen-OsmosisInversa>]

d) Nanofiltración:

La separación por nanofiltración usa una membrana con tamaños de poro y presiones operativas cuyos valores se ubican entre los de las membranas de ultrafiltración y los de las membranas de ósmosis inversa. Las presiones de operación típicas varían entre 5 y 20 bar.[Salazar.C., 2006].

Tamaño, μm	Rango iónico	Rango molecular	Rango macromolecular	Rango micropartícula	Rango macropartícula	
	0,001	0,01	0,1	1	100	1000
Peso molecular aproximado	100 200	1.000 10.000 20.000	100.000 500.000			
Tamaño relativo de varios materiales en el agua	iones metálicos Sales acuosas	Virus Ácidos orgánicos	Arcillas Fibras de Asbesto	Bacterias Quistes Lodo-Fango	Algas Arenas	
Procesos de separación	Ósmosis inversa	Nanofiltración	Ultrafiltración	Microfiltración	Proceso convencional de filtración	

Figura 5.4. Procesos de separación por diferencia de presión según el tamaño de las partículas

- *Procesos de separación por diferencia de potencial eléctrico.*

a) Electrodiálisis:

La electrodiálisis es el único proceso de separación de este tipo que tiene relevancia, y se utiliza para separar un electrolito del disolvente. En él se emplean membranas intercambiadoras para separar eléctricamente componentes cargados de moléculas no cargadas.

El principio del proceso se ilustra en la figura 5.5, que muestra un diagrama esquemático de un montaje típico de electrodiálisis, y que consiste en una serie de membranas selectivas de aniones y cationes, dispuestas de forma alternativa entre el ánodo y el cátodo, formando compartimentos independientes. Una disolución iónica, tal como el agua salada, se bombea a través de estas celdas. Cuando el potencial eléctrico se aplica, los cationes de la disolución emigran hacia el cátodo; estos iones pasan fácilmente a través de las membranas cargadas negativamente, pero son retenidos por las membranas positivas. Al mismo tiempo, los aniones se mueven hacia el ánodo, pasando a través de las membranas positivas y siendo bloqueados por las negativas. El resultado final es un aumento de la concentración en compartimentos alternativos.[León.G y col., 2009]

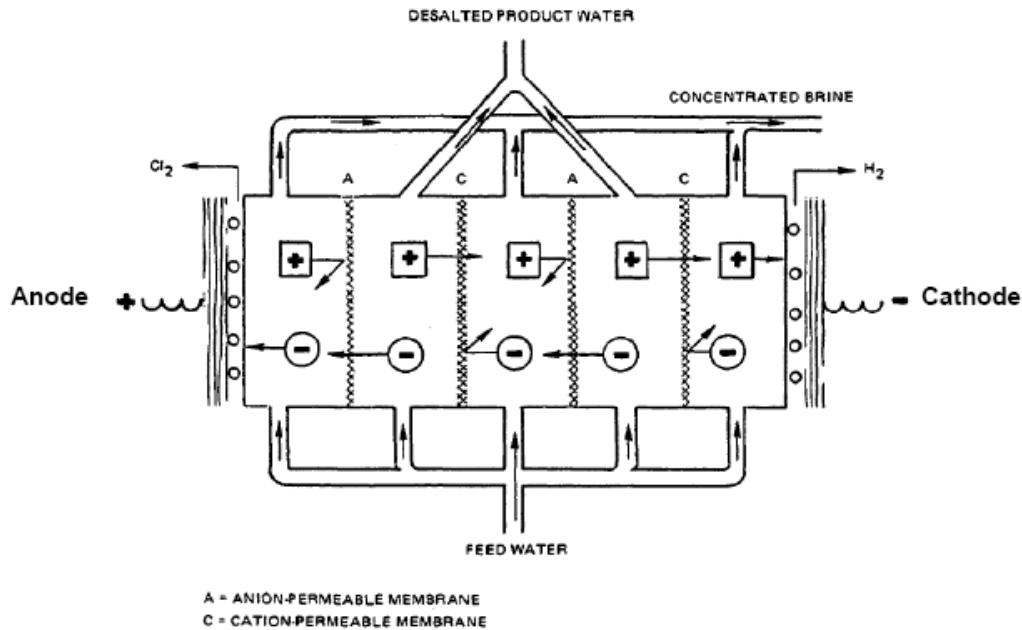


Figura 5.5. Diagrama esquemático de la Electrodialisis.

- *Separación por gradiente de concentración*

a) Diálisis:

La mayoría de los procesos de transporte en membranas que tienen lugar en los sistemas biológicos, en condiciones isotermas e isobaras, están gobernados por gradientes de concentración que actúan como fuerzas generalizadas para el transporte de masa.

En las primeras aplicaciones técnicas de las membranas sintéticas se emplearon gradientes de concentración para las diferentes especies a separar. Este proceso se denomina diálisis y tiene hoy una gran significación técnica y económica, particularmente en los laboratorios bioquímicos.

Un dializador es un dispositivo en el que uno o más solutos son transferidos de un fluido a otro a través de una membrana, como resultado de un gradiente de concentración (Figura 5.6); a la disolución a la que se le quiere extraer el soluto se le suele denominar entrante y al fluido que recibe el soluto se le llama dializante. La eficiencia de la diálisis depende de dos factores: la proporción

entre las velocidades de flujo de ambos fluidos y las condiciones de la membrana para el transporte, determinadas por sus propiedades geométricas, sus propiedades físicas y las velocidades locales de fluido.[León.G y col., 2009].

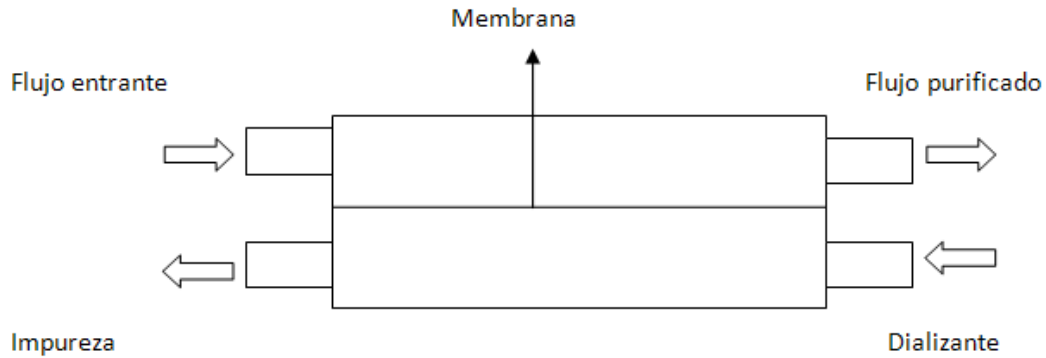


Figura 5.6. Dializante

b) Membranas líquidas:

Este tipo de membrana carece de poros. Las especies permeantes son transportadas bien por difusión simple, bien por la acción de un transportador específico confinado en la membrana, y que es capaz de ligarse a uno o más permeantes. El complejo portador-permeante formado en una de las interfaces membrana/disolución, se mueve hasta la otra donde el permeante es liberado, retornando el portador a la primera interfase, donde se reinicia el proceso. A este tipo de transporte se le denomina facilitado.[León.G y col., 2009]

A continuación, se desarrollará este proceso con más detalle.

5.2. MEMBRANAS LIQUIDAS

La separación mediante membranas líquidas constituyen 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. 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.

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, más rápidamente que los otros. De acuerdo con ello, cualquier líquido que separe dos fases y que sea inmiscible 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 membrana líquidas: membranas líquidas compactas, membranas líquidas soportadas y membranas líquidas de emulsión.

- Membranas líquidas compactas:

Consisten en una capa más o menos gruesa de un líquido inmiscible que separa las fases alimentación y producto. Este tipo de membrana 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 área superficial.

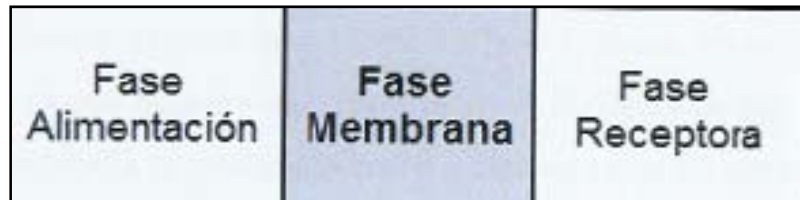


Figura 5.7. Membrana líquida compacta

La separación 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 fase alimentación y producto son acuosas, la fase membrana será orgánica, y si, por el contrario, las fases alimentación y producto son orgánicas, la fase membrana será 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 división en una célula multicomponente o como fibras huecas con paredes porosas. Las áreas 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.

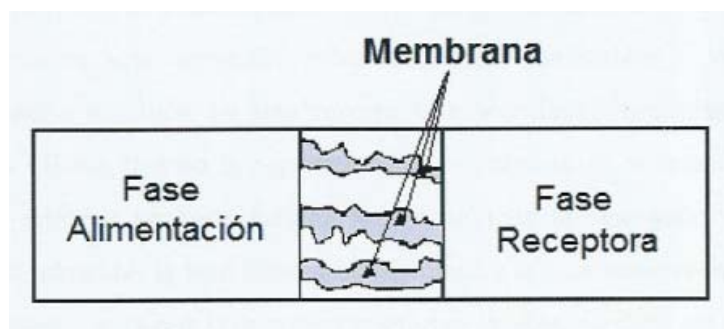


Figura 5.8. Membranas líquidas soportadas

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 en emulsión:

Se obtienen por dispersión 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 emulsión 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 m²/m³, pudiendo alcanzar el área interna de transferencia de materia valores de 1.000.000 m²/m³. 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 membrana.

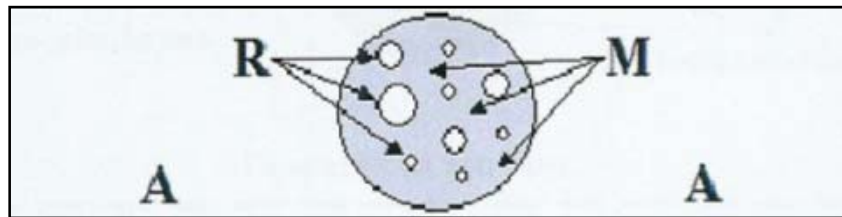


Figura 5.8. Membranas líquidas en emulsión (A= fase alimentación, M= fase membrana y R = fase receptora

Por tanto, las membranas líquidas de emulsión se preparan normalmente formando inicialmente una emulsión entre dos fases inmiscibles y dispersando posteriormente dicha emulsión 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 emulsión 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.

Para mantener la integridad de la emulsión durante el proceso de separación, es decir, para mantener una emulsión estable e isotrópica, es necesario reducir la tensión superficial entre las fases acuosas y orgánica inmisible. 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.

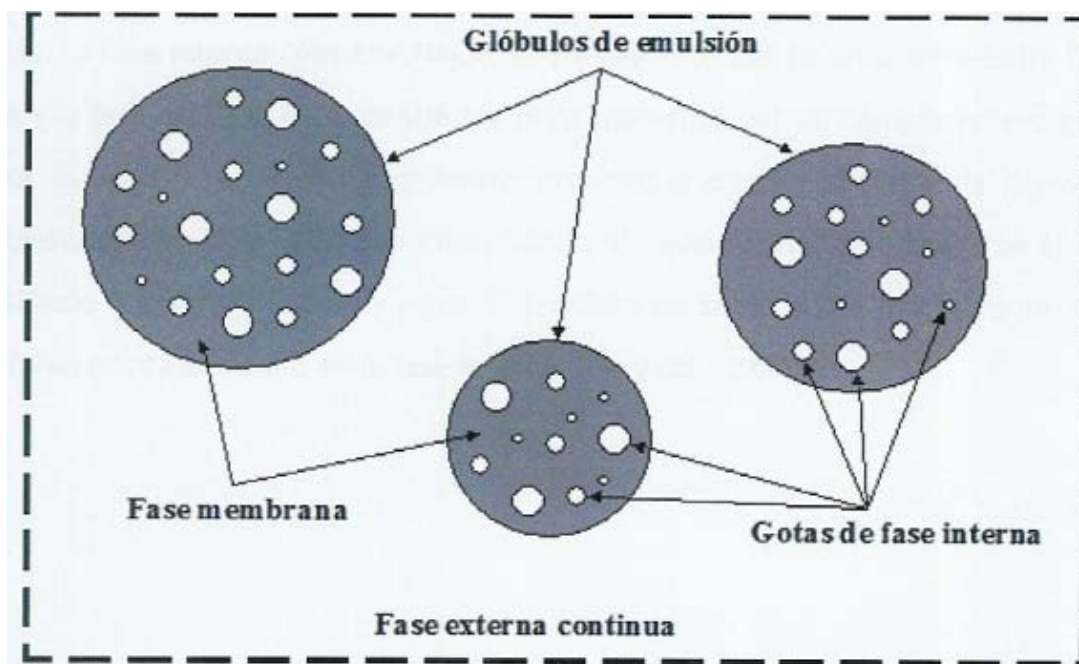


Figura 5.9. Representación esquemática de un sistema de membranas líquidas en emulsión.

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.

El tamaño de los glóbulos, depende de las características y concentración del surfactante en la emulsión, de la viscosidad de la misma y de la forma e intensidad del mezclado, soliendo estar entre 100 y 2.000 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. [García. E., 2009].

En la figura 5.10, se representa esquemáticamente un proceso continuo con membranas líquidas de emulsión. De acuerdo con lo indicado, el proceso incluye cuatro pasos:

- Formación de la emulsión.
- Dispersión de la emulsión en contacto con la fase continua externa y proceso de extracción.
- Decantación para separar la emulsión de la fase externa.
- Ruptura de la emulsión para recuperar la fase interna, con el componente extraído, y la fase membrana para reciclar.

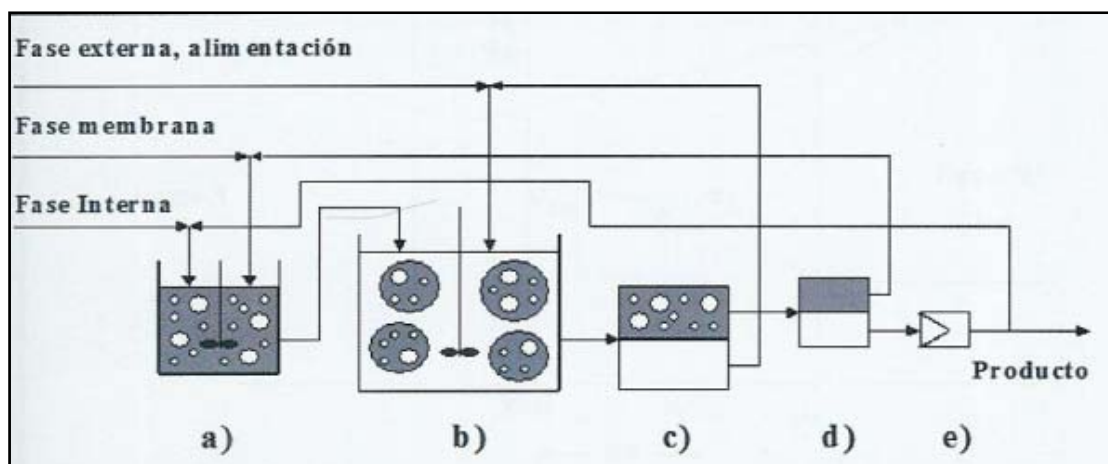


Figura 5.10. Representación esquemática de un proceso de membrana

5.3. 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:

1. Difusión en la capa límite de la fase alimentación.
2. Adsorción 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.

En la figura 5.11, se representa esquemáticamente el perfil de concentraciones ideal en el transporte de un componente a través de una membrana.

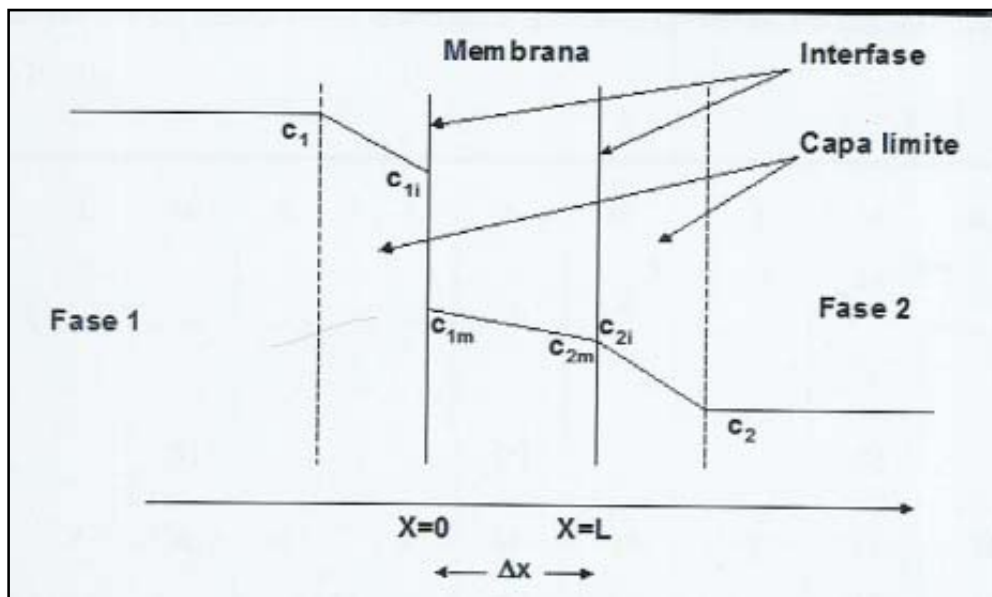


Figura 5.12. Representación esquemática de los perfiles de concentración a través de una membrana líquida.

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 constituyen 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. (figura 5.13. a).

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 máster, 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. (Figura 5.13 b).

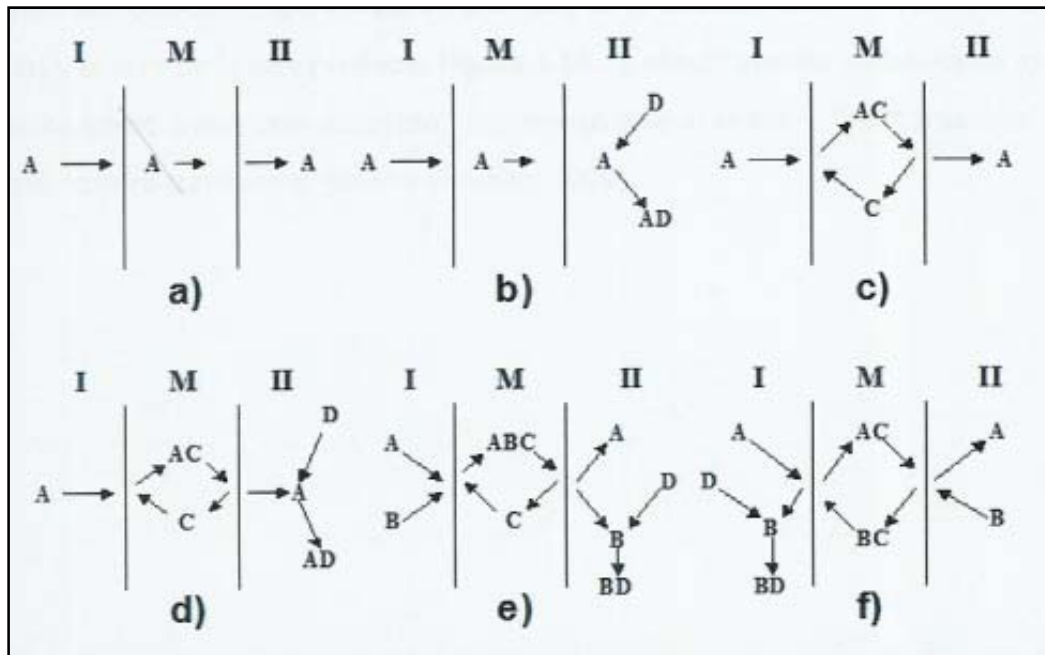


Figura 5.13. Mecanismos de transporte a través de las membranas líquidas en emulsión.

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. De esta 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. (Figura 5.13 c). 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. (Figura 5.13 d).

Puede darse el caso de que sean dos los componentes transportados, bien los dos de la fase alimentación (figura 5.13 e), bien uno de la fase alimentación (componente a separar) y el otro de la fase producto (figura 5.13 f), constituyendo ambos casos lo que se conoce como transporte acoplado, denominándose al primero “co-transporte” y al segundo “contra-transporte”. [García. E., 2009].

6. APLICACIÓN DE LAS MEMBRANAS LÍQUIDAS EN EMULSIÓN A LA ELIMINACIÓN DEL CONTENIDO EN P-NITROANILINA DE DISOLUCIONES ACUOSAS

6.1. DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

6.1.1. INTRODUCCIÓN

Como se indicaba en el apartado “Introducción y Objetivos”, se realiza el estudio de la estabilidad de la membrana y de la búsqueda de las condiciones experimentales óptimas para la eliminación de p-nitroanilina de sus disoluciones acuosas.

6.1.2. MATERIALES

- ✓ P-nitroanilina ($O_2NC_6H_4NH_2$), peso molecular 138,13 g/mol , pureza mínima 98%.
- ✓ Ácido clorhídrico (HCl), peso molecular 36,45 g/l.
- ✓ Span 80: Monooleato de sorbitan ($C_{24}H_{44}O_6$), peso molecular 428,62 g/l.
- ✓ Parafina.

6.1.3. MÉTODO DE ANÁLISIS DE P-NITROANILINA

La p-nitroanilina se ha determinado mediante la técnica de análisis de espectrofotometría ultravioleta. El aparato utilizado ha sido el espectrofotómetro “Unicam UV/VIS Spectrometer” modelo UV2 (Figura 6.1). Se han empleado cubetas de cuarzo de 3 ml de capacidad y con un ancho de paso óptico de 1cm.



Figura 6.1. Espectrofotómetro “Unicam UV/VIS Spectrometer” modelo UV2.

Dada la baja solubilidad en agua de la p-nitroanilina, se utilizó una disolución madre de 0,05 g/l de la misma en agua.

Se registró el espectro de absorción de la p-nitroanilina 0,05 g/l tanto en el medio ácido como en el medio básico. El cero de absorción en el espectrofotómetro se ajustaba con un blanco formado por 1 ml de agua destilada y 2 ml de disolución bien de HCl 1M, bien NaOH 1M, y la muestra de p-nitroanilina a la que se registraba el espectro estaba formada por 1ml de p-nitroanilina 0,05 g/l a la que se adicionaba 2 ml de disolución bien de HCl 1M, bien NaOH 1M. La banda de absorción más significativa se obtenía en el medio ácido a una longitud de onda de 243 nm. Por lo tanto, este fue el medio y la longitud de onda utilizados en todos los análisis.

A partir de la disolución madre de p-nitroanilina, se prepararon disoluciones de distinta concentración de la misma en el rango comprendido entre 0,005 g/l y 0,05 g/l. Siguiendo el método descrito en el párrafo anterior, se midió la absorbancia de estas disoluciones al objeto de obtener la correspondiente recta de calibrado que permitiera relacionar absorción /concentración en las disoluciones de p-nitroanilina. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.1 y en la figura 6.2.

Tabla 6.1. Medidas de absorbancia a $\lambda = 243$ nm para las distintas concentraciones de p-nitroanilina.

Concentración (g/l)	Absorbancia (A)
0,005	0,075
0,01	0,145
0,025	0,365
0,05	0,737

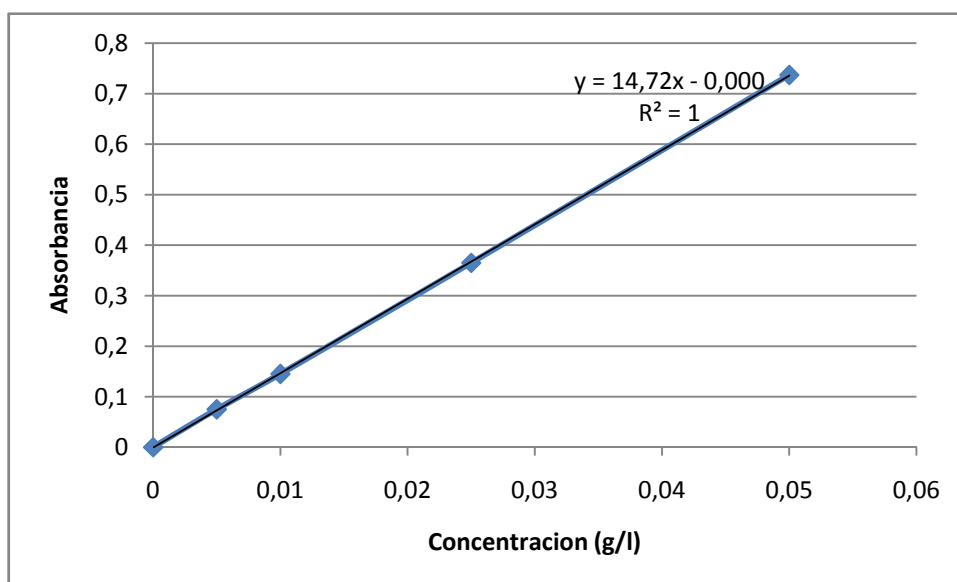


Figura 6.2. Recta de calibrado de la p-nitroanilina

Se puede observar que en un intervalo de 0,005 y 0,05 g/l se cumple la ley de Lambert-Beer con una perfecta linealidad de coeficiente de correlación $R^2=1$.

Por lo tanto, la ecuación de la recta de calibrado para el análisis de la p-nitroanilina es

$$y=14,726 \cdot x - 0,0007$$

$$R^2 = 1$$

6.1.4. MÉTODO OPERATIVO

Los experimentos se iniciaron utilizando las condiciones experimentales óptimas obtenidas para la eliminación de fenol en un proyecto fin de carrera anterior [García. E., 2009].

➤ Estabilidad de la membrana

La fase membrana está formada por una disolución de span al 5% en parafina. En el emulsionador "Omni Mixer Homogeneizer" se introducen 25 ml de HCl 1M y 25 ml de la fase membrana y se agita a 2700 rpm durante 5 minutos, obteniéndose la emulsión primaria.

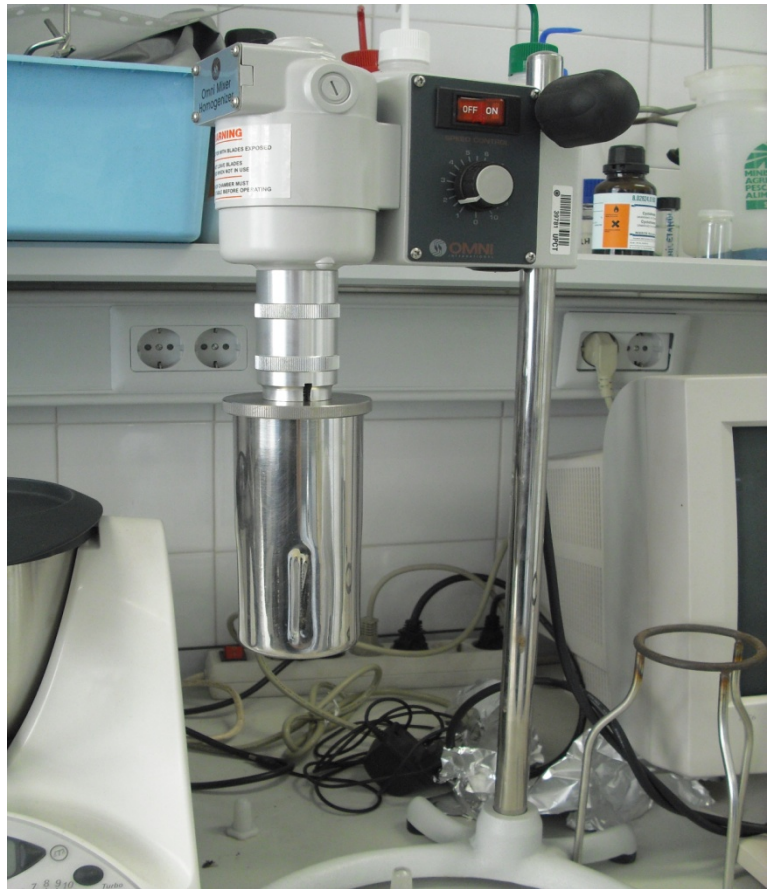


Figura 6.3. Emulsionador “Omni Mixer Homogeneizer”

En un vaso de precipitados de 500ml, con 200 ml de agua (fase alimentación en estos ensayos) se adicionaban los 50 ml de emulsión primaria, obteniéndose la emulsión secundaria (glóbulos de emulsión en el seno de la matriz acuosa), a la que se sometía a agitación de 200 rpm durante 30 minutos con un agitador magnético “AGIMATIC-N”. En el vaso de precipitado se introducía el electrodo de un pH-metro de marca “Eutech Instruments Cyberscan PH 510 phion meter” (calibrado con disoluciones estándar de pH 4 y pH 7) al objeto de medir el pH de la fase alimentación a distintos tiempos (0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20 y 30 minutos)



Figura 6.4. Agitador magnético “AGIMATIC-N”

Este fue el procedimiento experimental seguido para conocer la influencia de las distintas variables estudiadas en la estabilidad de la membrana.

Las variables consideradas fueron:

- Concentración de HCl en la fase receptora: 0,1, 0,5 y 1M.
- Concentración de span en la fase membrana: 1%, 2%, 5% y 10%.
- Velocidad de emulsificación de la fase membrana: 1800, 2700 y 3600 rpm.
- Tiempo de emulsificación de la fase membrana: 5 ,10 y 15 minutos.
- Velocidad de agitación: 100, 200 y 500 rpm.
- Proporción fase receptora - fase membrana: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{1}$ y $\frac{2}{1}$.
- Proporción emulsión primaria – fase alimentación: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{8}$.

- Eliminación de p-nitroanilina en sus disoluciones acuosas.

El procedimiento es el mismo que se ha descrito para estudiar la estabilidad de la membrana con la única diferencia de que se utiliza como fase alimentación disoluciones acuosas de p-nitroanilina de concentraciones 0,01, 0,025, 0,05 g/l. En cada intervalo de tiempo medía el pH y se tomaba una muestra para determinar la concentración de p-nitroanilina.

El resto de las variables estudiadas era el mismo que en el caso del estudio de la estabilidad de la membrana.

En la siguiente figura podemos observar la membrana líquida en emulsión durante un experimento.



Figura 6.5. Experimento de eliminación de p-nitroanilina.

6.1.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1.5.1. ESTABILIDAD DE LA MEMBRANA

Para conocer la estabilidad de la membrana se ha estudiado el porcentaje de ruptura (%B), de acuerdo con la expresión [Sabry y col., 2007]:

$$\%B = \left(\frac{V_e}{V_i} \cdot \left(\frac{C_{H^+te} - C_{H^+oe}}{C_{H^+oi} - C_{H^+te}} \right) \right) \cdot 100$$

siendo:

V_e = Volumen de la fase externa (agua).

V_i = Volumen de la fase interna (HCl).

C_{H^+te} = Concentración de H^+ en la fase externa a tiempo t.

C_{H^+oe} = Concentración de H^+ en la fase externa a tiempo cero.

C_{H^+oi} = Concentración de H^+ en la fase interna a tiempo cero.

A continuación, se muestran los resultados que se han obtenido al modificar cada una de las variables.

6.1.5.1.1. CONCENTRACIÓN DE HCl EN LA FASE RECEPTORA

Tabla 6.2.- Variación del pH con la concentración de HCl 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 $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Tiempo	pH		
	0,1 M	0,5 M	1 M
0	6,07	6,07	6,07
1	4,85	4,51	4,31
2	4,65	4,32	4,15
3	4,59	4,20	4,04
4	4,51	4,11	3,96
5	4,45	4,04	3,90
7	4,35	3,90	3,81
10	4,24	3,80	3,72
15	4,11	3,68	3,61
20	4,02	3,51	3,52
30	3,87	3,32	3,42

Tabla 6.3.- Variación del porcentaje de ruptura con la concentración de HCl 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 $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Tiempo	%B		
	0,1 M	0,5 M	1 M
0	0	0	0
1	0,1062	0,0481	0,0385
2	0,1723	0,0752	0,0560
3	0,1988	0,0996	0,0723
4	0,2404	0,1228	0,0870
5	0,2770	0,1446	0,1000
7	0,3505	0,2001	0,1232
10	0,4535	0,2522	0,1518
15	0,6142	0,3329	0,1957
20	0,7572	0,4931	0,2409
30	1,0724	0,7644	0,3035

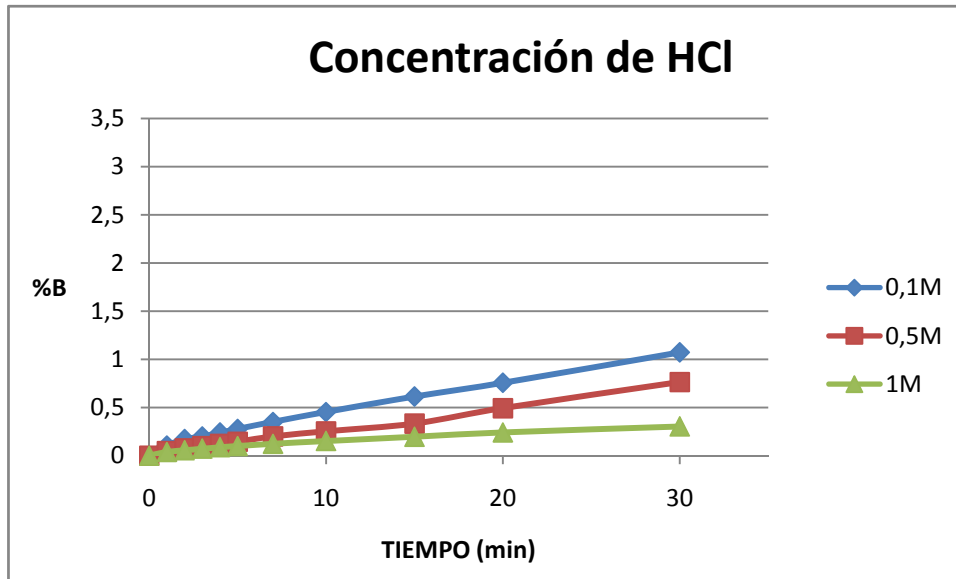


Figura 6.6. Variación del porcentaje de ruptura con la concentración de HCl en la fase membrana.

Se observa que el porcentaje de ruptura disminuye cuando aumenta la concentración de HCl aumentando la diferencia observada al aumentar el tiempo de extracción.

Estas diferencias pueden explicarse teniendo en cuenta que el tamaño de los glóbulos de emulsión aumenta al disminuir la concentración de ácido clorhídrico. Ello trae consigo un incremento de los choques entre los glóbulos de emulsión produciéndose una mayor ruptura de los mismos.

6.1.5.1.2. CONCENTRACIÓN DE SPAN EN LA FASE MEMBRANA

Tabla 6.4.- Variación del pH con la concentración de span en la fase membrana (HCl 1M; velocidad emulsificación 2700 rpm; tiempo de emulsificación 5 minutos; velocidad de agitación 200 rpm; proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Tiempo	pH			
	1%	2%	5%	10%
0	6,07	6,07	6,07	6,07
1	3,35	4,85	4,31	4,27
2	3,19	4,57	4,15	4,06
3	3,04	4,40	4,04	3,90
4	2,99	4,29	3,96	3,84
5	2,94	4,19	3,90	3,77
7	2,86	4,05	3,81	3,68
10	2,78	3,89	3,72	3,58
15	2,67	3,72	3,61	3,46
20	2,58	3,60	3,52	3,35
30	2,43	3,44	3,42	3,19

Tabla 6.5.- Variación del porcentaje de ruptura con la concentración de span en la fase membrana (HCl 1M; velocidad emulsificación 2700 rpm; tiempo de emulsificación 5 minutos; velocidad de agitación 200 rpm; proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Tiempo	%B			
	1%	2%	5%	10%
0	0	0	0	0
1	0,3567	0,0106	0,0385	0,0423
2	0,5158	0,0209	0,0560	0,0690
3	0,7289	0,0312	0,0723	0,1000
4	0,8180	0,0403	0,0870	0,1150
5	0,9178	0,0510	0,1000	0,1352
7	1,1036	0,0706	0,1232	0,1665
10	1,3270	0,1024	0,1518	0,2097
15	1,7097	0,1518	0,1957	0,2767
20	2,1035	0,2003	0,2409	0,3567
30	2,9716	0,2898	0,3035	0,5158

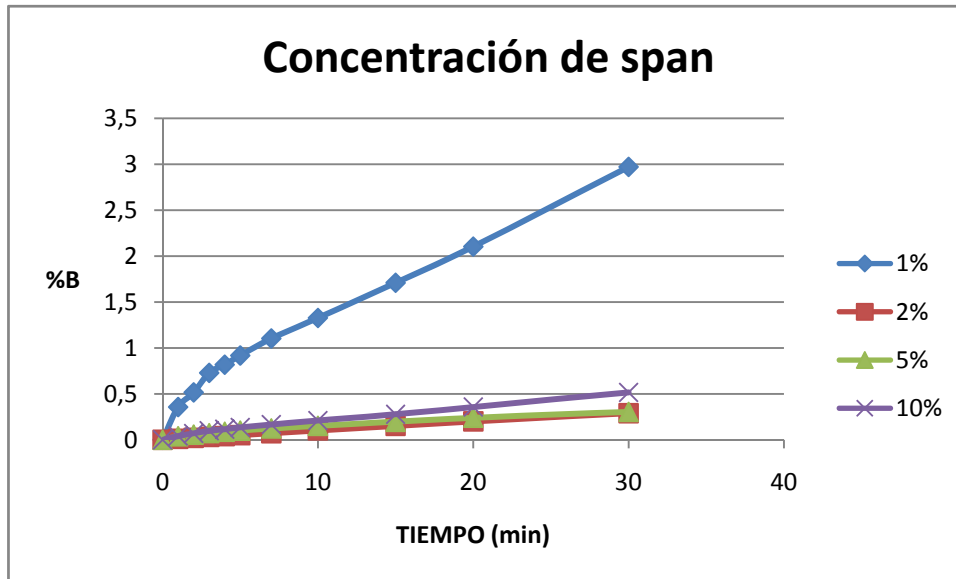


Figura 6.7. Variación del porcentaje de ruptura con la concentración de span en la fase membrana.

Para concentraciones de span iguales o superiores al 2% los porcentajes de ruptura son muy similares y pequeños, no superando el 0,5%. Al disminuir la concentración de span por debajo del 2% se observa un incremento destacable de dicho porcentaje de ruptura, que llega a alcanzar el 3% a los 30 minutos.

Estos resultados apuntan a que la concentración al 2% de span es crítica para la estabilidad de la membrana siendo no significativas las diferencias observadas por encima de esta concentración. Igualmente, la concentración del 2% de span marca un punto crítico en el tamaño de los glóbulos de emulsión, mayores por debajo de esta concentración y de tamaño prácticamente constante a concentraciones de span superiores a la misma.

6.1.5.1.3. VELOCIDAD DE EMULSIFICACIÓN DE LA EMULSIÓN PRIMARIA

Tabla 6.6.- Variación del pH con la velocidad de emulsificación (HCl 1M; span 5 %; tiempo de emulsificación 5 minutos; velocidad de agitación 200 rpm; proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Tiempo	pH		
	1800 rpm	2700 rpm	3600 rpm
0	6,07	6,07	6,07
1	4,27	4,31	4,46
2	4,02	4,15	4,20
3	3,92	4,04	4,05
4	3,82	3,96	3,96
5	3,76	3,90	3,90
7	3,65	3,81	3,79
10	3,51	3,72	3,70
15	3,32	3,61	3,56
20	3,19	3,52	3,43
30	2,97	3,42	3,31

Tabla 6.7.- Variación del porcentaje de ruptura con la velocidad de emulsificación (HCl 1M; span 5 %; tiempo de emulsificación 5 minutos; velocidad de agitación 200 rpm; proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Tiempo	%B		
	1800 rpm	2700 rpm	3600 rpm
0	0	0	0
1	0,0423	0,0385	0,0271
2	0,0757	0,0560	0,0498
3	0,0955	0,0723	0,0706
4	0,1204	0,0870	0,0870
5	0,1383	0,1000	0,1000
7	0,1784	0,1232	0,1291
10	0,2465	0,1518	0,1589
15	0,3822	0,1957	0,2197
20	0,5158	0,2409	0,2965
30	0,8565	0,3035	0,3911

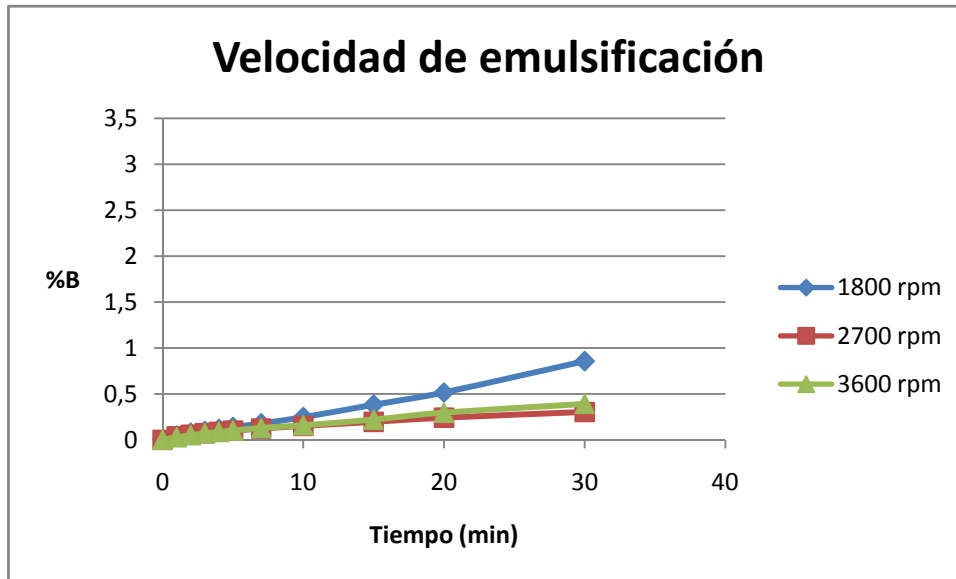


Figura 6.8. Variación del porcentaje de ruptura con la velocidad de emulsificación.

Puede observarse que la influencia de la velocidad de emulsificación en el porcentaje de ruptura es pequeña obteniéndose valores inferiores al 0,5% para velocidades de emulsificación iguales o superiores a 2700 rpm. Igualmente, no se observan diferencias apreciables en el tamaño de los glóbulos de emulsión para las distintas velocidades de emulsificación estudiadas.

6.1.5.1.4. TIEMPO DE EMULSIFICACIÓN DE LA EMULSIÓN PRIMARIA

Tabla 6.8.- Variación del pH con el tiempo de emulsificación (HCl 1M; span 5 %; velocidad de emulsificación 2700 rpm; velocidad de agitación 200 rpm; proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Tiempo	pH		
	5	10	15
0	6,07	6,07	6,07
1	4,31	4,65	4,35
2	4,15	4,38	4,18
3	4,04	4,23	4,07
4	3,96	4,13	3,99
5	3,90	4,06	3,91
7	3,81	3,92	3,80
10	3,72	3,82	3,70
15	3,61	3,69	3,52
20	3,52	3,59	3,37
30	3,42	3,40	3,21

Tabla 6.9.- Variación del porcentaje de ruptura con el tiempo de emulsificación (HCl 1M; span 5 %; velocidad de emulsificación 2700 rpm; velocidad de agitación 200 rpm; proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Tiempo	%B		
	5	10	15
0	0	0	0
1	0,0385	0,0172	0,0351
2	0,0560	0,0327	0,0522
3	0,0723	0,0464	0,0674
4	0,0870	0,0586	0,0812
5	0,1000	0,0690	0,0977
7	0,1232	0,0955	0,1261
10	0,1518	0,1204	0,1589
15	0,1957	0,1627	0,2409
20	0,2409	0,2050	0,3406
30	0,3035	0,3178	0,4926

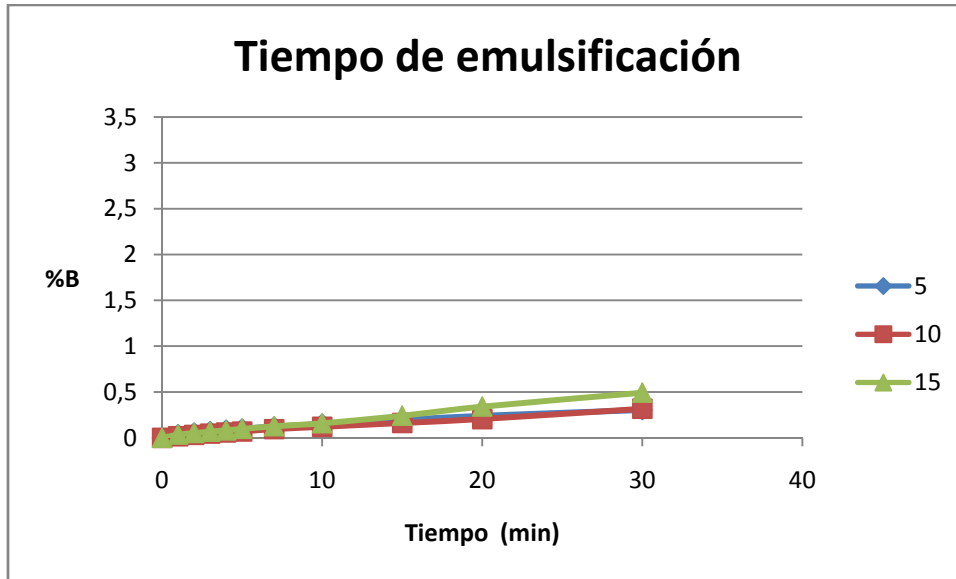


Figura 6.9. Variación del porcentaje de ruptura con el tiempo de emulsificación.

Cuando aumenta el tiempo de emulsificación aumenta el porcentaje de ruptura, pero este aumento es mínimo ya que no es perceptible a simple vista.

Por tanto, al igual que ocurría en el apartado anterior se observa una escasa influencia del tiempo de emulsificación en el porcentaje de ruptura de la membrana y en el tamaño de los glóbulos de emulsión.

6.1.5.1.5. VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Tabla 6.9.- Variación del pH con la velocidad de agitación (HCl 1M; span 5 %; velocidad de emulsificación 2700 rpm; tiempo de emulsificación 5 minutos; proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Tiempo	pH		
	100 rpm	200 rpm	500 rpm
0	6,07	6,07	6,07
1	4,31	4,13	3,70
2	4,15	3,95	3,54
3	4,04	3,84	3,45
4	3,96	3,77	3,40
5	3,90	3,72	3,35
7	3,81	3,64	3,26
10	3,72	3,54	3,19
15	3,61	3,44	3,10
20	3,52	3,36	3,04
30	3,42	3,25	2,94

Tabla 6.10.- Variación del porcentaje de ruptura con la velocidad de agitación (HCl 1M; span 5 %; velocidad de emulsificación 2700 rpm; tiempo de emulsificación 5 minutos; proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Tiempo	%B		
	100 rpm	200 rpm	500 rpm
0	0	0	0
1	0,0385	0,0586	0,1589
2	0,0560	0,0891	0,2300
3	0,0723	0,1150	0,2832
4	0,0870	0,1352	0,3178
5	0,1000	0,1518	0,3567
7	0,1232	0,1826	0,4390
10	0,1518	0,2300	0,5158
15	0,1957	0,2898	0,6348
20	0,2409	0,3485	0,7289
30	0,3035	0,4492	0,9178

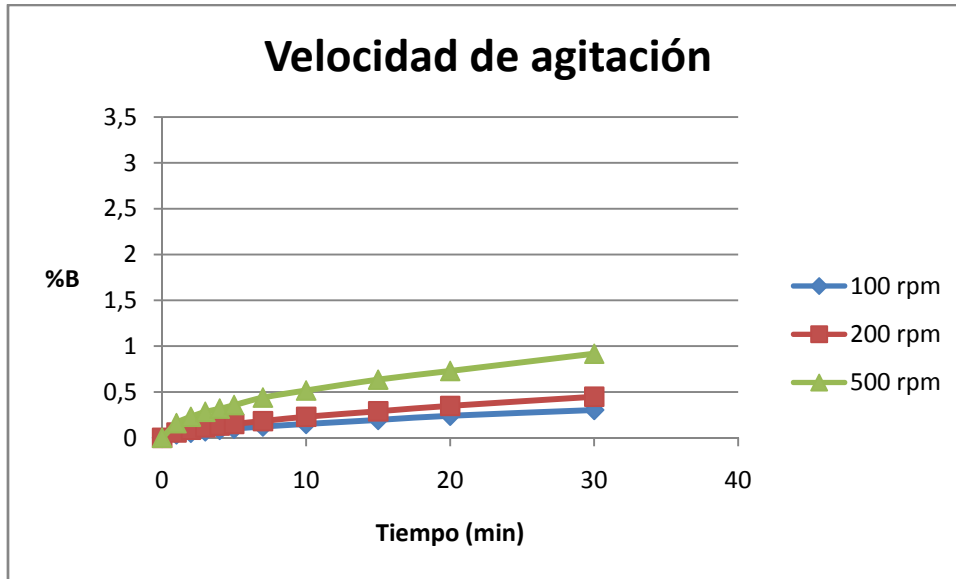


Figura 6.10. Variación del porcentaje de ruptura con la velocidad de agitación.

Como puede observarse al aumentar la velocidad de agitación se produce un ligero aumento del porcentaje de ruptura, con velocidades de agitación de 100 y 200 rpm se obtiene un porcentaje de ruptura de 0,5%, ligeramente mayor cuando se utiliza una velocidad de agitación de 500 rpm cuyo porcentaje de ruptura es de 1%.

Este aumento es esperable ya que al aumentar la velocidad con que son agitados los glóbulos de emulsión deben aumentar los choques entre los mismos y su posibilidad de ruptura.

6.1.5.1.6. PROPORCIÓN EMULSIÓN PRIMARIA – FASE ALIMENTACIÓN

Tabla 6.11.- Variación del pH con la proporción emulsión primaria – fase alimentación (HCl 1M; span 5 %; velocidad de emulsificación 2700 rpm; tiempo de emulsificación 5 minutos; velocidad de agitación 200 rpm; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Tiempo	pH		
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$
0	6,07	6,07	6,07
1	4,05	4,31	4,59
2	3,87	4,15	4,49
3	3,77	4,04	4,32
4	3,69	3,96	4,25
5	3,63	3,90	4,19
7	3,53	3,81	4,11
10	3,43	3,72	4,02
15	3,31	3,61	3,92
20	3,23	3,52	3,84
30	3,13	3,42	3,76

Tabla 6.12.- Variación del porcentaje de ruptura con la proporción emulsión primaria – fase alimentación (HCl 1M; span 5 %; velocidad de emulsificación 2700 rpm; tiempo de emulsificación 5 minutos; velocidad de agitación 200 rpm; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Tiempo	%B		
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$
0	0	0	0
1	0,0353	0,0385	0,0398
2	0,0536	0,0560	0,0504
3	0,0676	0,0723	0,0752
4	0,0813	0,0870	0,0866
5	0,0934	0,1000	0,1019
7	0,1177	0,1232	0,1228
10	0,1483	0,1518	0,1514
15	0,1956	0,1957	0,1910
20	0,2352	0,2409	0,2299
30	0,2962	0,3035	0,2767

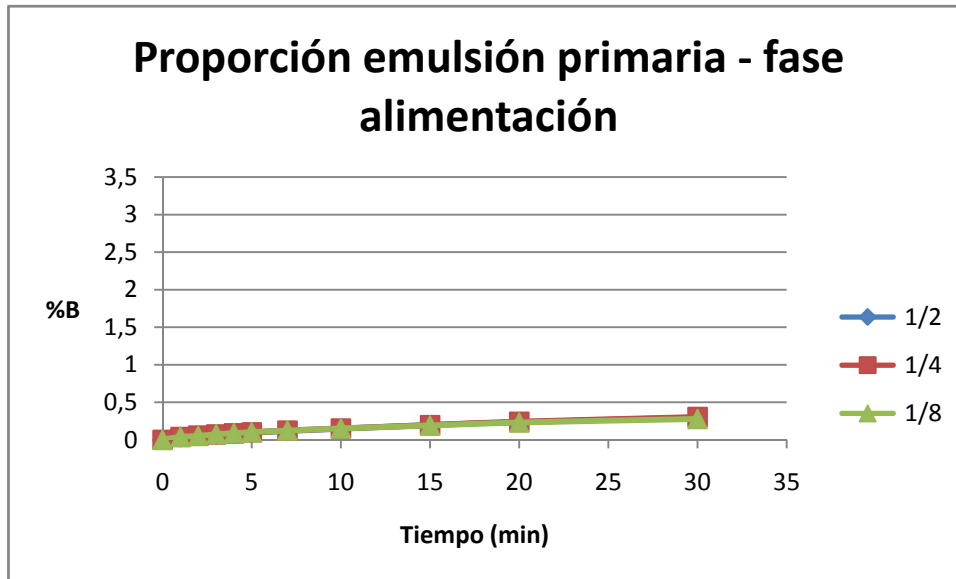


Figura 6.11. Variación del porcentaje de ruptura con la proporción emulsión primaria – fase alimentación.

Como puede observarse en las tablas y en la figura 6.11 no existe una influencia significativa en el porcentaje de ruptura de la proporción emulsión primaria – fase alimentación. Los porcentajes de ruptura son del 0,3%. De la misma forma, no se observa tampoco influencia en el tamaño de los glóbulos de emulsión.

6.1.5.1.7. PROPORCIÓN FASE RECEPTORA – FASE MEMBRANA

Tabla 6.13.- Variación del pH con la proporción fase receptora – fase membrana (HCl 1M; span 5 %; velocidad de emulsificación 2700 rpm; tiempo de emulsificación 5 minutos; velocidad de agitación 200 rpm; proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$).

Tiempo	pH		
	(1-1)	(1-2)	(2-1)
0	6,07	6,07	6,07
1	4,31	4,24	3,65
2	4,15	4,07	3,54
3	4,04	4,00	3,47
4	3,96	3,93	3,43
5	3,90	3,89	3,40
7	3,81	3,80	3,31
10	3,72	3,73	3,25
15	3,61	3,65	3,15
20	3,52	3,58	3,06
30	3,42	3,50	2,91

Tabla 6.14.- Variación del porcentaje de ruptura con la proporción fase receptora – fase membrana (HCl 1M; span 5 %; velocidad de emulsificación 2700 rpm; tiempo de emulsificación 5 minutos; velocidad de agitación 200 rpm; proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$).

Tiempo	%B		
	(1-1)	(1-2)	(2-1)
0	0	0	0
1	0,0385	0,0227	0,1784
2	0,0560	0,0337	0,2300
3	0,0723	0,0397	0,2704
4	0,0870	0,0467	0,2965
5	0,1000	0,0512	0,3178
7	0,1232	0,0631	0,3911
10	0,1518	0,0741	0,4492
15	0,1957	0,0892	0,5657
20	0,2409	0,1049	0,6961
30	0,3035	0,1262	0,9835

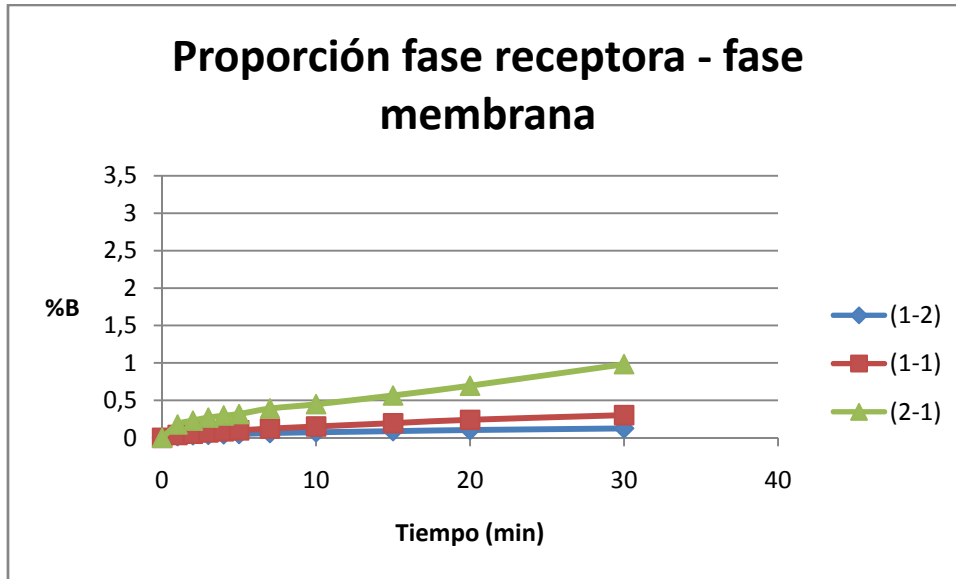


Figura 6.12. Variación del porcentaje de ruptura con la proporción fase receptora – fase membrana.

Aunque la diferencia es pequeña, puede observarse que la estabilidad de la membrana aumenta al disminuir la proporción fase receptora-fase membrana como consecuencia de la mayor cantidad de span existente en la emulsión primaria.

6.1.5.2. ELIMINACIÓN DE P-NITROANILINA

Inicialmente se ha estudiado la influencia de la concentración de ácido clorhídrico en la fase receptora en la eliminación de p-nitroanilina de distintas concentraciones.

Los resultados obtenidos son:

6.1.5.2.1. CONCENTRACIÓN DE P-NITROANILINA DE 0,05 g/l

Tabla 6.15. Variación con el tiempo de la absorbancia variando la concentración de HCl (p-nitroanilina 0,05 g/l; span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$, proporción emulsión – fase alimentación $\frac{1}{4}$.)

Tiempo	Absorbancia			
	HCl 0,1 M	HCl 0,5 M	HCl 1 M	HCl 2 M
0	0,732	0,732	0,732	0,732
1	0,521	0,441	0,327	0,321
2	0,517	0,435	0,310	0,297
3	0,515	0,410	0,272	0,265
4	0,512	0,393	0,273	0,259
5	0,5	0,382	0,275	0,243
7	0,499	0,385	0,282	0,247
10	0,498	0,389	0,291	0,251
15	0,511	0,397	0,298	0,267
20	0,513	0,403	0,299	0,269
30	0,517	0,410	0,316	0,273

Tabla 6.16. Variación con el tiempo de la concentración de p-nitroanilina variando la concentración de HCl (p-nitroanilina 0,05 g/l; span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$, proporción emulsión – fase alimentación $\frac{1}{4}$.)

Tiempo	Concentración			
	HCl 0,1 M	HCl 0,5 M	HCl 1 M	HCl 2 M
0	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500
1	0,0354	0,0300	0,0223	0,0218
2	0,0352	0,0296	0,0211	0,0202
3	0,0350	0,0279	0,0185	0,0180
4	0,0348	0,0267	0,0186	0,0176
5	0,0340	0,0260	0,0187	0,0165
7	0,0339	0,0262	0,0192	0,0168
10	0,0339	0,0265	0,0198	0,0171
15	0,0347	0,0270	0,0203	0,0182
20	0,0349	0,0274	0,0204	0,0183
30	0,0352	0,0279	0,0215	0,0186

Tabla 6.17. Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitroanilina variando la concentración de HCl (p-nitroanilina 0,05 g/l; span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$, proporción emulsión – fase alimentación $\frac{1}{4}$.)

Tiempo	Ct/Co			
	HCl 0,1 M	HCl 0,5 M	HCl 1M	HCl 2M
0	1	1	1	1
1	0,7120	0,6037	0,4479	0,4385
2	0,7066	0,5955	0,4246	0,4058
3	0,7038	0,5613	0,3727	0,3621
4	0,6997	0,5381	0,3741	0,3540
5	0,6834	0,5230	0,3768	0,3322
7	0,6820	0,5271	0,3864	0,3376
10	0,6806	0,5326	0,3987	0,3431
15	0,6984	0,5435	0,4082	0,3649
20	0,7011	0,5517	0,4096	0,3676
30	0,7066	0,5613	0,4328	0,3730

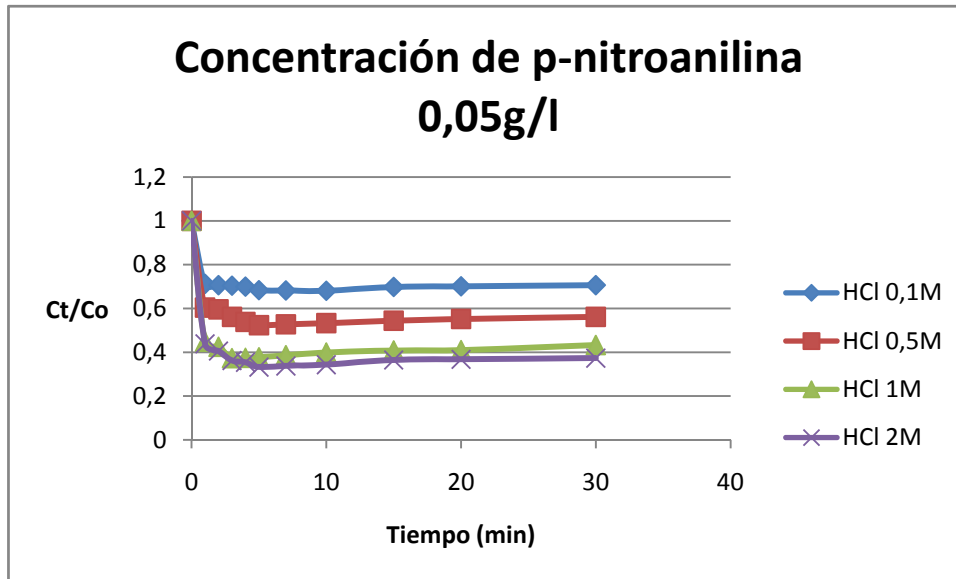


Figura 6.13. Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitroanilina variando la concentración de HCl.

Al estudiar el resto de concentraciones de p-nitroanilina (0,025 y 0,01 g/l) se emplearon concentraciones de HCl en la fase receptora 0,5 M y 1M ya que eran las que permitían apreciar con mayor claridad la influencia de todos los demás parámetros en la eliminación de la p-nitroanilina.

6.1.5.2.2. CONCENTRACIÓN DE P-NITROANILINA DE 0,025 g/l

Tabla 6.18. Variación con el tiempo de la absorbancia variando la concentración de HCl (p-nitroanilina 0,025 g/l; span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$, proporción emulsión – fase alimentación $\frac{1}{4}$.)

Tiempo	Absorbancia	
	HCl 0,5 M	HCl 1 M
0	0,370	0,370
1	0,252	0,182
2	0,248	0,165
3	0,242	0,148
4	0,240	0,150
5	0,238	0,151
7	0,231	0,152
10	0,232	0,150
15	0,249	0,155
20	0,243	0,166
30	0,25	0,175

Tabla 6.19. Variación con el tiempo de la concentración de p-nitroanilina variando la concentración de HCl (p-nitroanilina 0,025 g/l; span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$, proporción emulsión – fase alimentación $\frac{1}{4}$.)

Tiempo	Concentración	
	HCl 0,5 M	HCl 1 M
0	0,025	0,025
1	0,0172	0,0124
2	0,0169	0,0113
3	0,0165	0,0101
4	0,0163	0,0102
5	0,0162	0,0103
7	0,0157	0,0104
10	0,0158	0,0102
15	0,0169	0,0106
20	0,0165	0,0112
30	0,0170	0,0119

Tabla 6.20. Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitroanilina variando la concentración de HCl (p-nitroanilina 0,025 g/l; span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$, proporción emulsión – fase alimentación $\frac{1}{4}$.)

Tiempo	Ct/Co	
	HCl 0,5 M	HCl 1 M
0	1	1
1	0,6435	0,4929
2	0,6333	0,4470
3	0,6180	0,4011
4	0,6129	0,4065
5	0,6078	0,4092
7	0,5900	0,4119
10	0,5926	0,4065
15	0,6359	0,4200
20	0,6206	0,4497
30	0,6384	0,4740

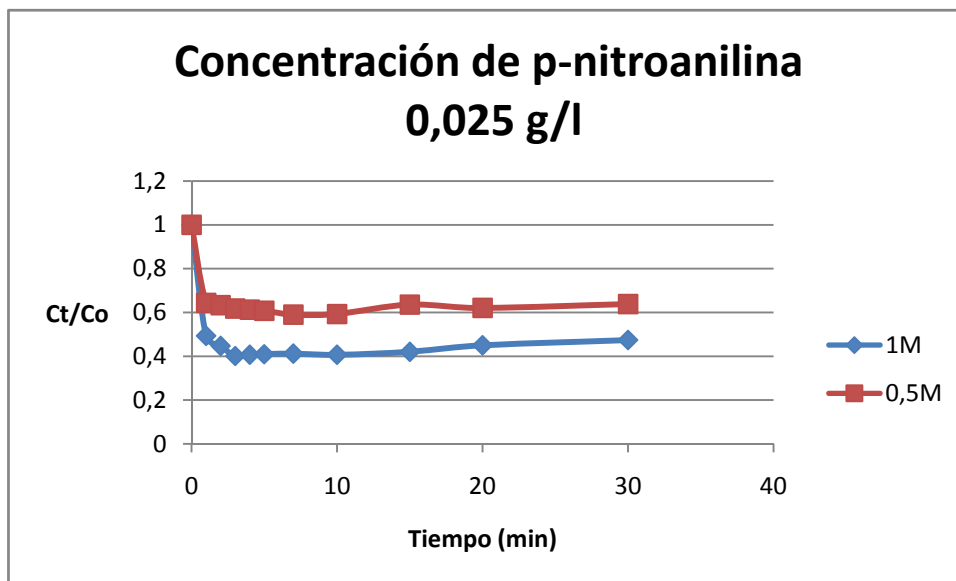


Figura 6.14. Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitroanilina variando la concentración de HCl.

6.1.5.2.3. CONCENTRACIÓN DE P-NITROANILINA DE 0,01 g/l

Tabla 6.21. Variación con el tiempo de la absorbancia variando la concentración de HCl (p-nitroanilina 0,01 g/l; span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$, proporción emulsión – fase alimentación $\frac{1}{4}$.)

Tiempo	Absorbancia	
	HCl 0,5 M	HCl 1 M
0	0,142	0,142
1	0,094	0,079
2	0,091	0,073
3	0,090	0,071
4	0,091	0,071
5	0,092	0,070
7	0,094	0,073
10	0,096	0,074
15	0,108	0,077
20	0,099	0,089
30	0,112	0,131

Tabla 6.22. Variación con el tiempo de la concentración de p-nitroanilina variando la concentración de HCl (p-nitroanilina 0,01 g/l; span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$, proporción emulsión – fase alimentación $\frac{1}{4}$.)

Tiempo	Concentración	
	HCl 0,5 M	HCl 1 M
0	0,0100	0,0100
1	0,0064	0,0054
2	0,0062	0,0050
3	0,0062	0,0049
4	0,0062	0,0049
5	0,0063	0,0048
7	0,0064	0,0050
10	0,0066	0,0051
15	0,0074	0,0053
20	0,0068	0,0061
30	0,0077	0,0089

Tabla 6.23. Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitroanilina variando la concentración de HCl (p-nitroanilina 0,01 g/l; span 5%, velocidad de emulsificación 2700 rpm, tiempo de emulsificación 5 minutos, velocidad de agitación 200 rpm, proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$, proporción emulsión – fase alimentación $\frac{1}{4}$.)

Tiempo	Ct/Co	
	HCl 0,5 M	HCl 1 M
0	1	1
1	0,6369	0,5585
2	0,6167	0,5165
3	0,6100	0,5025
4	0,6167	0,5025
5	0,6234	0,4954
7	0,6369	0,5165
10	0,6503	0,5235
15	0,7310	0,5445
20	0,6705	0,6286
30	0,7579	0,9229

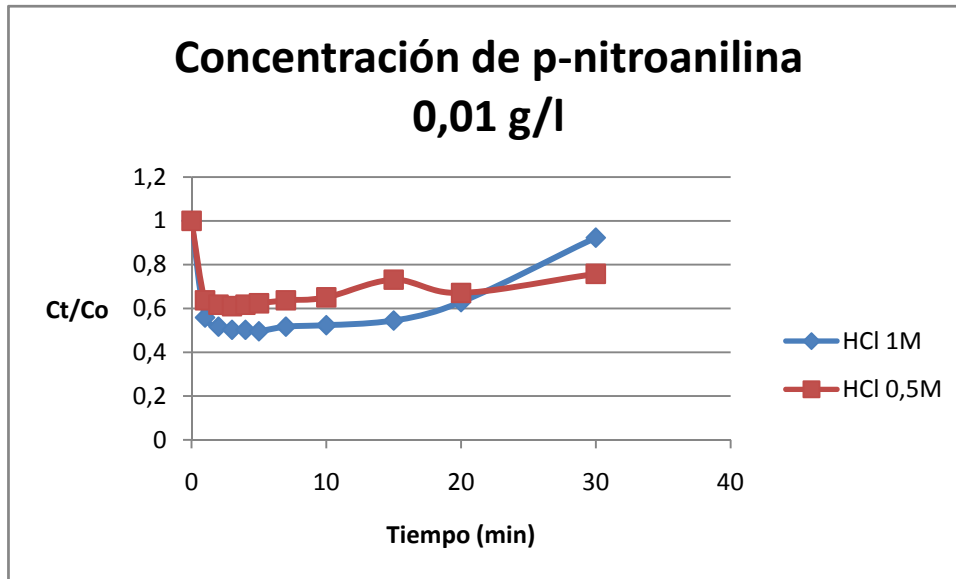


Figura 6.15. Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitroanilina variando la concentración de HCl.

Se puede observar que en todos los casos al aumentar la concentración de HCl se produce una mayor eliminación de p-nitroanilina de la fase alimentación. Estos resultados son lógicos, ya que al aumentar la cantidad de ácido clorhídrico en la fase receptora, aumentara la cantidad de p-nitroanilina que es extraída por la misma por lo que disminuirá la cantidad de aquella remanente en la fase alimentación.

De acuerdo con los resultados obtenidos y al objeto de poder apreciar mejor la influencia del resto de los parámetros en estudio, se selecciono una concentración de p-nitroanilina en la fase de alimentación de 0,05 g/l y una concentración de ácido clorhídrico en la fase receptora de 1M.

6.1.5.2.4. CONCENTRACIÓN DE SPAN EN LA FASE MEMBRANA

Condiciones:

- Velocidad de emulsificación de la fase membrana 2700 rpm
- Tiempo de emulsificación de la fase membrana 5 minutos
- Velocidad de agitación 200 rpm
- Proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$
- Proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$

□ *Concentración de span 1%*

Tabla 6.24. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando span 1%.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,732	0,0500	1
1	0,643	0,0437	0,8363
2	0,596	0,0405	0,7752
3	0,528	0,0359	0,6869
4	0,474	0,0322	0,6167
5	0,453	0,0308	0,5895
7	0,395	0,0269	0,5141
10	0,375	0,0255	0,4881
15	0,348	0,0237	0,4530
20	0,346	0,0235	0,4504
30	0,358	0,0244	0,4660

☐ *Concentración de span 2%*

Tabla 6.25. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando span 2%.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,759	0,0516	1
1	0,324	0,0220	0,4274
2	0,288	0,0196	0,3800
3	0,286	0,0195	0,3774
4	0,283	0,0193	0,3734
5	0,292	0,0199	0,3853
7	0,299	0,0204	0,3945
10	0,304	0,0207	0,4011
15	0,311	0,0212	0,4103
20	0,312	0,0212	0,4116
30	0,330	0,0225	0,4513

☐ *Concentración de span 5%*

Tabla 6.26. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando span 5%.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,735	0,0500	1
1	0,329	0,0224	0,4481
2	0,280	0,0191	0,3815
3	0,273	0,0186	0,3720
4	0,280	0,0191	0,3815
5	0,283	0,0193	0,3856
7	0,279	0,0190	0,3802
10	0,289	0,0197	0,3938
15	0,306	0,0208	0,4169
20	0,312	0,0212	0,4250
30	0,318	0,0216	0,4332

□ *Concentración de span 10%*

Tabla 6.27. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando span 10%.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,732	0,0500	1
1	0,599	0,0407	0,7623
2	0,472	0,0321	0,6009
3	0,427	0,0290	0,5437
4	0,375	0,0255	0,4776
5	0,366	0,0249	0,4661
7	0,359	0,0244	0,4572
10	0,364	0,0248	0,4636
15	0,361	0,0246	0,4598
20	0,366	0,0249	0,4661
30	0,375	0,0255	0,4776

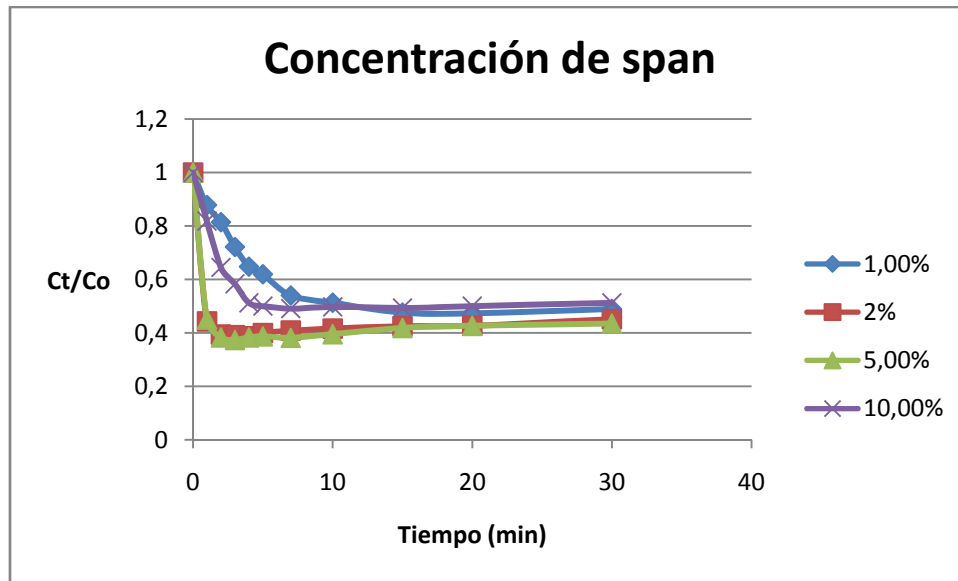


Figura 6.16. Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitroanilina en la alimentación para distintas concentraciones de span en la fase membrana (p-nitroanilina 0,05 g/l; HCl 1M; velocidad emulsificación 2700 rpm; tiempo de emulsificación 5 minutos; velocidad de agitación 200 rpm; proporción emulsión primaria- fase alimentación $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Se obtienen una mayor eliminación de p-nitroanilina cuando se trabaja con span al 5%, muy ligeramente mayor que cuando se utiliza span al 2%. Cuando se emplea span al 1% o span al 10% los resultados son peores, al ser la eliminación más lenta y algo menores. Estos resultados pueden explicarse admitiendo que utilizando concentraciones intermedias de span (2%-5%) la emulsión primaria ofrece una superficie de transferencia de materia algo mayor.

6.1.5.2.5. VELOCIDAD DE EMULSIFICACIÓN DE LA EMULSIÓN PRIMARIA

Condiciones:

- Concentración de span 5%
- Tiempo de emulsificación de la fase membrana 5 minutos
- Velocidad de agitación 200 rpm
- Proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$
- Proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$

□ *Velocidad de emulsificación de 1800 rpm*

Tabla 6.28. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando una velocidad de emulsificación de 1800 rpm.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,717	0,0487	1
1	0,312	0,0212	0,4357
2	0,275	0,0187	0,3841
3	0,277	0,0189	0,3869
4	0,274	0,0187	0,3828
5	0,291	0,0198	0,4064
7	0,290	0,0197	0,4050
10	0,296	0,0201	0,4134
15	0,304	0,0207	0,4246
20	0,329	0,0224	0,4594
30	0,331	0,0225	0,4622

□ *Velocidad de emulsificación de 2700 rpm*

Tabla 6.29. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando una velocidad de emulsificación de 2700 rpm.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,735	0,0500	1
1	0,329	0,0224	0,4481
2	0,280	0,0191	0,3815
3	0,273	0,0186	0,3720
4	0,280	0,0191	0,3815
5	0,283	0,0193	0,3856
7	0,279	0,0190	0,3802
10	0,289	0,0197	0,3938
15	0,306	0,0208	0,4169
20	0,312	0,0212	0,4250
30	0,318	0,0216	0,4332

□ *Velocidad de emulsificación de 3600 rpm*

Tabla 6.30. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando una velocidad de emulsificación de 3600 rpm.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,775	0,0527	1
1	0,336	0,0229	0,4341
2	0,307	0,0209	0,3967
3	0,299	0,0204	0,3864
4	0,300	0,0204	0,3876
5	0,306	0,0208	0,3954
7	0,311	0,0212	0,4018
10	0,323	0,0220	0,4173
15	0,330	0,0225	0,4263
20	0,332	0,0226	0,4289
30	0,348	0,0237	0,4495

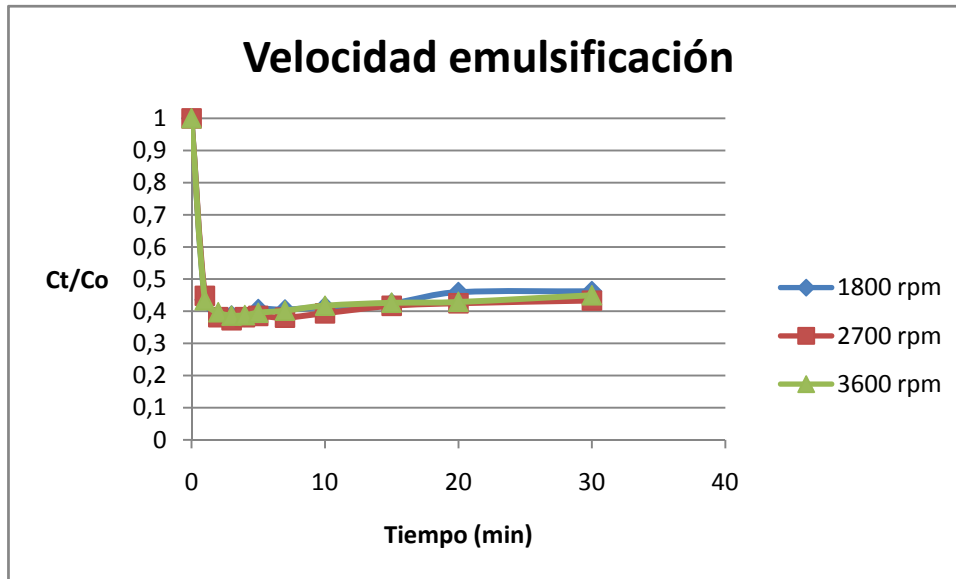


Figura 6.17. Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitroanilina en la alimentación para distintas velocidades de emulsificación (p-nitroanilina 0,05 g/l; HCl 1M; span 5%; tiempo de emulsificación 5 minutos; velocidad de agitación 200 rpm; proporción emulsión primaria- fase alimentación $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Los resultados obtenidos muestran que la velocidad de emulsificación no tiene una influencia importante en la eliminación de p-nitroanilina. Con respecto al tamaño de los glóbulos de emulsificación no se obtiene diferencias significativas, ya que, se obtienen resultados muy parecidos al modificar la velocidad de emulsificación.

6.1.5.2.6. TIEMPO DE EMULSIFICACIÓN DE LA EMULSIÓN PRIMARIA

Condiciones:

- Concentración de span 5%
- Velocidad de emulsificación 2700 rpm
- Velocidad de agitación 200 rpm
- Proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$
- Proporción emulsión primaria– fase alimentación $\frac{1}{4}$

□ *Tiempo de emulsificación 5 minutos.*

Tabla 6.31. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando un tiempo de emulsificación de 5 minutos.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,732	0,0500	1
1	0,329	0,0224	0,4481
2	0,280	0,0191	0,3815
3	0,273	0,0186	0,3720
4	0,280	0,0191	0,3815
5	0,283	0,0193	0,3856
7	0,279	0,0190	0,3802
10	0,289	0,0197	0,3938
15	0,306	0,0208	0,4169
20	0,312	0,0212	0,4250
30	0,318	0,0216	0,4332

□ *Tiempo de emulsificación 10 minutos.*

Tabla 6.32. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando un tiempo de emulsificación de 10 minutos.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,732	0,0500	1
1	0,420	0,0286	0,5604
2	0,361	0,0246	0,4818
3	0,359	0,0244	0,4792
4	0,353	0,0240	0,4712
5	0,354	0,0241	0,4725
7	0,364	0,0248	0,4858
10	0,361	0,0246	0,4818
15	0,370	0,0252	0,4938
20	0,379	0,0258	0,5058
30	0,382	0,0260	0,5098

□ *Tiempo de emulsificación 15 minutos.*

Tabla 6.33. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando un tiempo de emulsificación de 15 minutos.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,732	0,0500	1
1	0,529	0,0360	0,7122
2	0,510	0,0347	0,6867
3	0,450	0,0306	0,6060
4	0,421	0,0286	0,5670
5	0,417	0,0284	0,5617
7	0,401	0,0273	0,5401
10	0,389	0,0265	0,5240
15	0,385	0,0262	0,5186
20	0,391	0,0266	0,5267
30	0,397	0,0270	0,5348

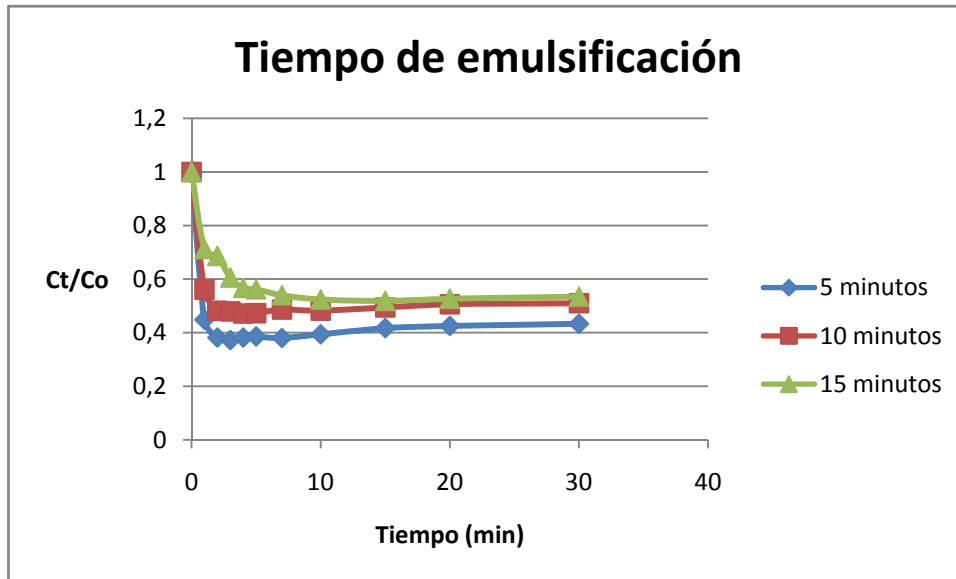


Figura 6.18. Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitroanilina en la alimentación variando el tiempo de emulsificación (p-nitroanilina 0,05 g/l; HCl 1M; span 5%; velocidad de emulsificación 2700 rpm; velocidad de agitación 200 rpm; proporción emulsión primaria- fase alimentación $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

En la figura 6.18, se puede observar que se obtiene una mayor eliminación de p-nitroanilina de la fase alimentación cuando se trabaja con un tiempo de emulsificación de 5 minutos, eliminándose el 60% de p-nitroanilina mientras que los porcentajes de eliminación disminuyen al aumentar el tiempo de emulsificación 50% para 10 minutos y 47% para los 15 minutos. Igualmente, puede observarse que la velocidad de eliminación disminuye al aumentar el tiempo de emulsificación.

6.1.5.2.7. VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Condiciones:

- Concentración de span 5%
- Velocidad de emulsificación 2700 rpm
- Tiempo de emulsificación 5 minutos
- Proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$
- Proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$

□ *Velocidad de agitación de 100 rpm.*

Tabla 6.34. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando una velocidad de agitación de 100 rpm.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,731	0,0497	1
1	0,405	0,0275	0,5545
2	0,345	0,0235	0,4725
3	0,334	0,0227	0,4574
4	0,342	0,0233	0,4684
5	0,338	0,0230	0,4629
7	0,339	0,0231	0,4643
10	0,360	0,0245	0,4930
15	0,359	0,0244	0,4916
20	0,377	0,0256	0,5162
30	0,405	0,0275	0,5545

□ *Velocidad de agitación de 200 rpm.*

Tabla 6.35. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando una velocidad de agitación de 200 rpm.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,735	0,0500	1
1	0,329	0,0224	0,4481
2	0,280	0,0191	0,3815
3	0,273	0,0186	0,3720
4	0,280	0,0191	0,3815
5	0,283	0,0193	0,3856
7	0,279	0,0190	0,3802
10	0,289	0,0197	0,3938
15	0,306	0,0208	0,4169
20	0,312	0,0212	0,4250
30	0,318	0,0216	0,4332

□ *Velocidad de agitación de 500 rpm.*

Tabla 6.36. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando una velocidad de agitación de 500 rpm.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,755	0,0513	1
1	0,425	0,0289	0,5633
2	0,416	0,0283	0,5514
3	0,413	0,0281	0,5474
4	0,411	0,0280	0,5448
5	0,428	0,0291	0,5673
7	0,444	0,0302	0,5885
10	0,451	0,0307	0,5977
15	0,484	0,0329	0,6414
20			
30			

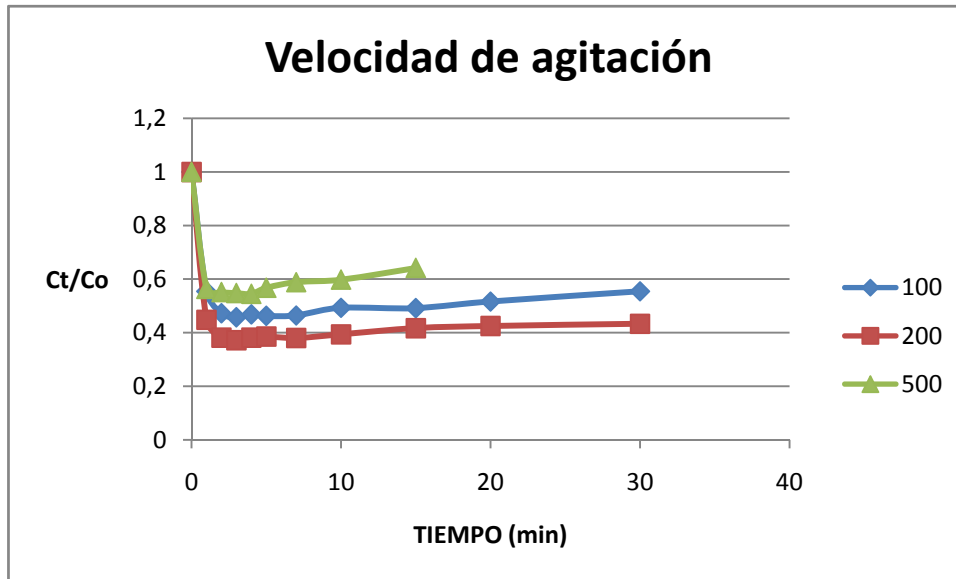


Figura 6.19. Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitroanilina en la alimentación variando la velocidad de agitación (p-nitroanilina 0,05 g/l; HCl 1M; span 5%; velocidad de emulsificación 2700 rpm; tiempo de emulsificación 5 minutos; proporción emulsión primaria- fase alimentación $\frac{1}{4}$; proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$).

Cuando se trabaja con velocidades de agitación de 500 rpm se produce una compactación de la membrana a los 15 minutos de experimento por lo que es imposible seguir tomando muestras.

Por lo que se refiere a las velocidades de 100 y 200 rpm, los mejores resultados se obtienen con 200 rpm, velocidad a la que se produce una mejor dispersión de la emulsión primaria en la emulsión secundaria.

6.1.5.2.8. PROPORCIÓN EMULSIÓN PRIMARIA– FASE ALIMENTACIÓN

Condiciones:

- Concentración de span 5%
- Velocidad de emulsificación 2700 rpm
- Tiempo de emulsificación 5 minutos
- Velocidad de agitación 200 rpm
- Proporción fase receptora – fase membrana $\frac{1}{1}$

□ *Proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{2}$*

Tabla 6.37. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando una proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{2}$.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,763	0,0519	1
1	0,283	0,0193	0,3715
2	0,274	0,0187	0,3597
3	0,271	0,0185	0,3558
4			
5			
7			
10			
15			
20			
30			

□ *Proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$*

Tabla 6.38. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando una proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,735	0,0500	1
1	0,329	0,0224	0,4481
2	0,280	0,0191	0,3815
3	0,273	0,0186	0,3720
4	0,280	0,0191	0,3815
5	0,283	0,0193	0,3856
7	0,279	0,0190	0,3802
10	0,289	0,0197	0,3938
15	0,306	0,0208	0,4169
20	0,312	0,0212	0,4250
30	0,318	0,0216	0,4332

□ *Proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{8}$*

Tabla 6.39. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando una proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{8}$.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,742	0,0504	1
1	0,601	0,0409	0,8102
2	0,582	0,0396	0,7846
3	0,579	0,0394	0,7805
4	0,557	0,0379	0,7509
5	0,521	0,0354	0,7024
7	0,534	0,0363	0,7199
10	0,541	0,0368	0,7294
15	0,549	0,0373	0,7401
20	0,555	0,0377	0,7482
30	0,567	0,0386	0,7644

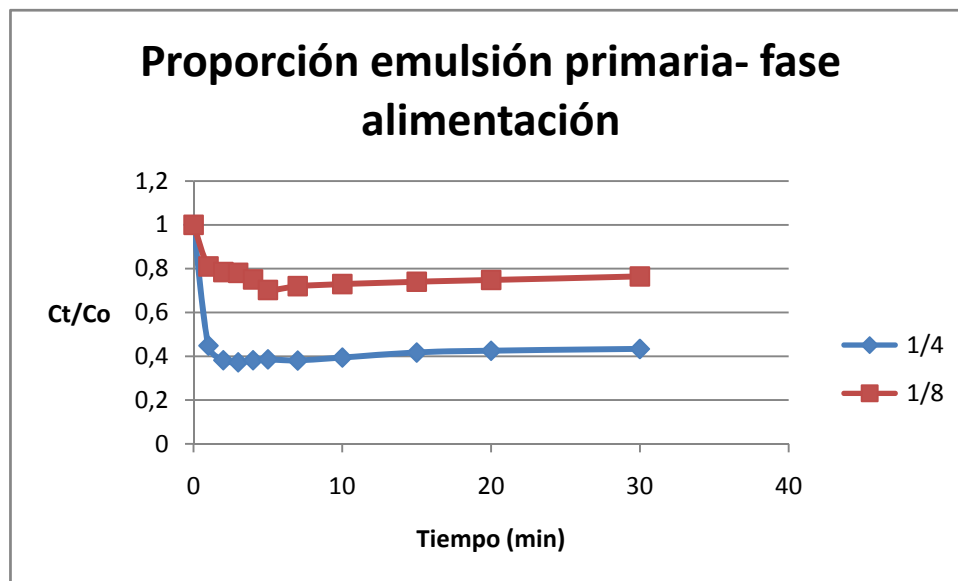


Figura 6.20. Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitroanilina en la alimentación para distintas proporciones emulsión primaria – fase alimentación (p-nitroanilina 0,05 g/l; HCl 1M; span 5%; velocidad de emulsificación 2700 rpm; tiempo de emulsificación 5 minutos; velocidad de agitación 200 rpm proporción fase receptora- fase membrana $\frac{1}{1}$).

Cuando se utiliza una proporción emulsión primaria – fase alimentación de $\frac{1}{2}$ se produce una compactación de la membrana en el minuto 4. Por lo tanto, a partir de este momento no se pueden seguir tomando muestras.

La mejor eliminación de p-nitroanilina en la fase alimentación se obtiene cuando utilizamos una proporción emulsión primaria – fase alimentación de $\frac{1}{4}$ (60% de eliminación) cuando se utiliza una proporción de $\frac{1}{8}$, la eliminación disminuye al 30%.

Estos resultados son lógicos ya que al aumentar la cantidad de fase alimentación (aumento de la cantidad de p-nitroanilina) sin aumentar la cantidad de fase receptora la proporción de p-nitroanilina eliminada tiene que ser necesariamente menor.

6.1.5.2.9. PROPORCIÓN FASE RECEPTORA – FASE MEMBRANA

Condiciones:

- Concentración de span 5%
 - Velocidad de emulsificación 2700 rpm
 - Tiempo de emulsificación 5 minutos
 - Velocidad de agitación 200 rpm
 - Proporción emulsión primaria – fase alimentación $\frac{1}{4}$
- *Proporción fase receptora – fase membrana 1 - 2*

Tabla 6.40. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando una proporción fase receptora - fase membrana $\frac{1}{2}$.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,771	0,0524	1
1	0,400	0,0272	0,5192
2	0,384	0,0261	0,4985
3	0,382	0,0260	0,4959
4	0,374	0,0254	0,4856
5	0,369	0,0251	0,4791
7	0,375	0,0255	0,4868
10	0,396	0,0269	0,5141
15	0,401	0,0273	0,5205
20	0,406	0,0276	0,5270
30	0,439	0,0299	0,5698

□ *Proporción fase receptora – fase membrana 1 - 1*

Tabla 6.41. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando una proporción fase receptora - fase membrana $\frac{1}{1}$.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,735	0,0500	1
1	0,329	0,0224	0,4481
2	0,280	0,0191	0,3815
3	0,273	0,0186	0,3720
4	0,280	0,0191	0,3815
5	0,283	0,0193	0,3856
7	0,279	0,0190	0,3802
10	0,289	0,0197	0,3938
15	0,306	0,0208	0,4169
20	0,312	0,0212	0,4250
30	0,318	0,0216	0,4332

□ *Proporción fase receptora – fase membrana 2 - 1*

Tabla 6.42. Variación de la absorbancia, concentración y concentración reducida con el tiempo utilizando una proporción fase receptora - fase membrana $\frac{2}{1}$.

Tiempo	Absorbancia	Ct	Ct/Co
0	0,757	0,0515	1
1	0,463	0,0315	0,6120
2	0,338	0,0230	0,4470
3	0,304	0,0207	0,4021
4	0,284	0,0193	0,3757
5	0,272	0,0185	0,3599
7	0,273	0,0186	0,3612
10	0,281	0,0191	0,3718
15	0,283	0,0193	0,3744
20	0,287	0,0195	0,3797
30	0,304	0,0207	0,4021

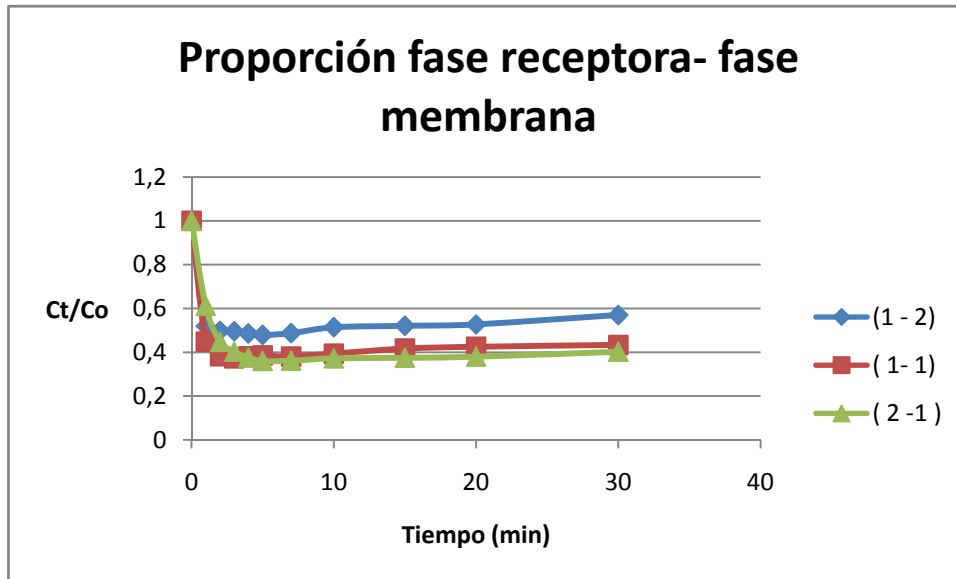


Figura 6.21. Variación con el tiempo de la concentración reducida de p-nitroanilina en la alimentación para distintas proporciones fase receptora – fase membrana (p-nitroanilina 0,05 g/l; HCl 1M; span 5%; velocidad de emulsificación 2700 rpm; tiempo de emulsificación 5 minutos; velocidad de agitación 200 rpm proporción emulsión primaria- fase alimentación $\frac{1}{4}$).

En la figura 6.21 puede observarse que al disminuir la proporción fase receptora – fase membrana disminuye la eliminación de p-nitroanilina. La explicación es la misma que la del apartado anterior, si hay menos fase receptora, habrá menos ácido clorhídrico y será menor la posibilidad de extraer la p-nitroanilina.

7. CONCLUSIONES

1. Se ha llevado a cabo un estudio de los distintos procesos industriales que generan efluentes líquidos que contienen compuestos anilínicos.
2. Se ha analizado el efecto nocivo que la presencia de compuestos anilínicos en disoluciones acuosas tiene para el medio ambiente y para el ser humano, realizando un detallado 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-nitroanilina 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-nitroanilina 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 disminuir la concentración de HCl en la fase interna y al aumentar la velocidad de agitación del conjunto fase alimentación/fase membrana, disminuye de manera importante cuando la concentración de span en la fase membrana es menor del 2% y se ve muy poco afectada por la velocidad y el tiempo de emulsificación y por la proporción emulsión primaria/fase alimentación.

6. Igualmente se ha estudiado la influencia de las diferentes variables de operación en la eliminación de p-nitroanilina. La eliminación de p-nitroanilina es máxima a concentraciones de span comprendidas entre 2 y 5% siendo más estable la emulsión obtenida con ésta última, a velocidades de agitación de 200rpm y para una proporción 1/4 emulsión primaria/fase alimentación, aumenta al aumentar la concentración de ácido clorhídrico en la fase receptora y la proporción fase receptora/fase membrana, no se ve afectada por la velocidad de emulsificación y disminuye ligeramente al aumentar el tiempo de emulsificación.

7. Del estudio realizado puede concluirse que las condiciones óptimas de eliminación de p-nitroanilina (en concentraciones iguales o inferiores a 0,05g/l) de sus disoluciones acuosas mediante membranas líquidas en emulsión, utilizando un mecanismo de transporte facilitado tipo I, con HCl en la fase receptora, son:

Concentración de HCl en la fase receptora	1 M
Concentración de span en la fase membrana	5%
Velocidad de formación de la emulsión primaria	2700rpm
Tiempo de formación de la emulsión primaria	5 minutos
Velocidad de agitación de la emulsión secundaria	200 rpm
Proporción emulsión primaria – fase alimentación	1/4
Proporción fase receptora – fase membrana	1/1

8. BIBLIOGRAFÍA

- Anilina. Definición del producto, propiedades y características. Disponible en internet: http://mx.geocities.com/gunnm_dream/evproy.html. Visitado: 07/08/09.

- Anilina. Disponible en internet: <http://es.wikipedia.org/wiki/Anilina>. Visitado 05/09/09.

- Bódalo. A ; Gómez. J.L; Gómez. M; Gómez. E; Hidalgo. A.M ; Murcia. M^aD. “Eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales: Tratamientos físicos y biológicos”.(2006) .Ingeniería química.

- Brasquet. C; Cloriec. P. “Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments” Carbon 35 (1997) 1307–1313.

- Ficha de seguridad de p-nitroanilina de Panreac. Disponible en internet: <http://www.panreac.com/new/esp/fds/ESP/X15A922.htm>. Visitado: 11/09/09.

- García. E. “Disminución del contenido en fenol de disoluciones acuosas mediante membranas líquidas en emulsión utilizando un mecanismo de transporte facilitado tipo I”.(2009).

- Kyriakopoulos.G; Doulia.D. “Adsorption of pesticides on carbonaceous and polymeric materials from aqueous solutions”. Separation and Purification Technology. 35 (2006) 97–191.

- Lee.D.S; Park. K.S ; Nam.Y.W; Kim. Y.C; Lee. C.H. “Hydrothermal decomposition and oxidation of p-nitroaniline in supercritical water”. Journal of Hazardous Materials 56 (1997) 247-256

- León .G ; Miguel . B. “Técnicas avanzadas de separación”. Asignatura de “Máster Oficial en Ingeniería Ambiental y de Procesos Químicos y Biotecnológicos”. Universidad Politécnica de Cartagena.(2009).

- Li. K, Zheng Z; Feng. J; Zhang. J; Luo. X; Zhao. G; Huang. X. “Adsorption of p-nitroaniline from aqueous solutions onto activated carbon fiber prepared from cotton stalk”. Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 1180–1185

- Mulder . M , “Basic principales of membrane technology”. Kuwler Academic Publishers. Dordrecht ,Netherland (1992) 547.

- Osmosis Inversa. Disponible en internet:
<http://www.scribd.com/doc/6992127/Resumen-OsmosisInversa>. Visitado:
15/09/09

- P-nitroanilina, síntesis, usos, toxicidad, características. Disponible en:
<http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/es/4-Nitroaniline>. Visitado: 02/09/09.

- Qureshi. A; Verma. V; Kapley. A ; Hemant J-P “Degradation of 4-nitroaniline by Stenotrophomonas strain HPC 135”. International Biodeterioration & Biodegradation 60 (2007) 215–218

- Salazar. C. “Reducción de disruptores endocrino, microcontaminantes y modificación de características organolépticas de las aguas residuales utilizando técnicas de filtración avanzadas”(2006).

- Sabry. R; Hafez. A ; Khedr. M; El-Hassanin. A ; “ Removal of lead by an emulsion liquid membrane”.(2007).

- Síntesis de *p*-nitroanilina. Disponible en internet:
<http://www.ugr.es/~quiorred/doc/p20>. Visitado: 10/09/09.

- Sun. J.-H ; Sun. S-P; Fan. M-H; Guo. H-Q ; Qiao. L-P; R-X. Sun. R-X, “A kinetic study on the degradation of *p*-nitroaniline by Fenton oxidation process,” Journal of Hazardous Material . 148 (2007) 172–177.

- Sun. J-H; Sun. S-P; Fan. M-H; Guo. H-Q; Lee. Y-F; Sun R-X. “Oxidative decomposition of *p*-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process”. Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 187–193

- Suzuki. M. “Activated carbon fiber: fundamentals and applications”, Carbon 32.(1994) 577-586.

- Tecnología de membrana. Disponible en internet:
<http://www.lenntech.es/tecnologia-de-membrana.htm>. Visitado: 12/09/09.

- Zheng. K ; Pan. B.C.; Zhang. Q.J. "Enhanced adsorption of *p*-nitroaniline from water by a carboxylated polymeric adsorbent". Separation and Purification Technology 57 (2007) 250–256