



UNIVERSIDAD
NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

MEMORIAS DEL CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS



MEMORIAS DEL CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, Año 1, No. 1, junio de 2014, es una publicación anual editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México, D.F., a través del Instituto de Investigaciones en Materiales, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México, D. F., Tel 56224500, <http://www.smcytm.org.mx>, smcytm@gmail.com, <http://www.smcytm.org.mx/revista/4cn2014.pdf>

Editor responsable: Dr. Alfredo Maciel Cerda. Reserva de Derechos al uso Exclusivo No. 04 – 2014 – 100211565900 – 203, otorgado por el Instituto Nacional del Derecho de Autor, ISSN: 2395-8650 Responsable de la última actualización de este número, Instituto de Investigaciones en Materiales, Dr. Alfredo Maciel Cerda, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México, D. F., fecha de la última modificación, 11 de marzo de 2015. La responsabilidad de los textos publicados en esta revista recae exclusivamente en los autores y su contenido no refleja necesariamente el criterio de la institución. Se autoriza la reproducción total o parcial de los artículos aquí presentados, siempre y cuando se cite la fuente completa y su dirección electrónica.

Directorio

Dr. José Narro Robles
Rector

Dr. Eduardo Bárzana García
Secretario General

Dr. Carlos Arámburo de la Hoz
Coordinador de la Investigación Científica

Dra. Ana María Martínez Vázquez
Directora de Instituto de Investigaciones en Materiales

Editores Responsables

Dr. Alfredo Maciel Cerda
Dra. Ana Lilia Ocampo Flores

Comité Editorial

M. en C. Sonia Esperanza Reyes Gómez
I. Q. Marissa Daniela Morales Moctezuma
Q. Rodolfo Jesús Romero Aragón

Diseño

L.D.G Paola Marfil Lara





COMITÉ NACIONAL

Dr. Alfredo Maciel Cerda
Dr. Javier Guzmán Pantoja
Dr. Joel Vargas Ortega
Dra. Ana Lilia Ocampo Flores
Dr. Ernesto López Chávez
Dr. Joaquín Palacios Alquisira

COMITÉ LOCAL

Dr. Manuel Aguilar Vega
Dr. José Luis Santiago García
M.C. María Isabel Loría Bastarrachea

El IV Congreso Nacional de Membranas: Ciencia, Tecnología y Aplicaciones
fue auspiciado por las siguientes Instituciones:



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



**UNIVERSIDAD
NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

PRESENTACIÓN

La revista “Memorias del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas” busca contribuir a la promoción y difusión del conocimiento mediante la publicación de los trabajos realizados tanto en el país como en el extranjero, enfocados a desarrollar nuevos materiales y métodos para preparar y caracterizar membranas, así como para la evaluación de su desempeño en las más diversas aplicaciones. Esta nueva revista especializada en membranas resulta del esfuerzo de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas para difundir contribuciones en el área de membranas, que incluyen poliméricas, cerámicas, o biológicas, sin restricciones en los temas. Aunque inicialmente esta revista fue establecida para divulgar los trabajos presentados en los congresos anuales, se espera que evolucione con el tiempo para adecuarse a la comunidad científica a la que se debe y sea consultada por estudiantes y profesionales en el área.

El contenido de este volumen comprende los artículos de las conferencias plenarias y los artículos del resto de los conferencistas. En el artículo del Dr. Kamallesh Sirkar se puede encontrar una descripción de los sistemas de separación por membranas que se han desarrollado recientemente, para aplicaciones como son la separación de gases como el CO₂ de entre varios gases o de un líquido, desoxigenación de agua ultra pura, concentración de gases combustible a partir de biomasa, separación de n-butanol, etanol o acetona de agua por pervaporación, o la separación fraccionada de proteínas por ultrafiltración. Otro aspecto importante que cubre este trabajo es la liberación de fármacos a través de membranas en forma de parches. El artículo del Dr. Timothy Merkel, aunque en resumen, trata sobre membranas para purificación de gas natural.

Los 54 artículos restantes, algunos en resumen y en extenso o solo en resumen, incluyen la síntesis de polímeros para la elaboración de membranas, así como el uso de diversos polímeros para preparar membranas. Hay artículos sobre membranas para nanofiltración y microfiltración, remoción de metales o elementos contaminantes de aguas residuales o de mantos freáticos como manganeso, boro, plomo, cadmio, cromo, para separación de gases, endulzamiento de hidrocarburos, para alimentos, así como para ósmosis inversa y pervaporación, entre otras.

PRESENTACIÓN

Esperamos que este primer volumen sea de su agrado y también esperamos poder contar con su colaboración en el próximo número.

Los editores.

ÍNDICE DE TRABAJOS

RP: Resúmenes plenarias, EP: Extenso plenaria, RO: Resúmenes orales,
RC: Resúmenes cartel, EO: Extensos orales, EC: Extensos cartel

ARTÍCULO	PÁGINA
Novel membrane-based processes, novel membranes and engineered membrane surfaces. Kamalesh K. Sirkar.	RP1, EP1
Membranes for natural gas treatment: current and emerging applications. Tim Merkel.	RP3
Preparación de membranas en un sólo paso a partir de un dianhidrido más diamina aromática. Reacción activada por MW. Marisol Olivares Sánchez, Joaquín Palacios Alquisira.	RO1
Síntesis y propiedades de transporte de gases de poliimidaz aromáticas a base del dianhidrido-3,8-difenilpireno-4,5,9,10-tetracarboxílico. José Luis Santiago-García, Manuel Aguilar-Vega, José G. de la Campa, Cristina Álvarez, Javier de Abajo.	RO2
Obtención y caracterización de fibras mediante la técnica de electrohilado, a partir de soluciones tipo sol-gel basadas PDMS y diferentes precursores. R. Padilla Hernández, C. Shimizu Durán, A. Medina Ramírez, A. Ávila Ortega, C. Carrera Figueiras, Y. Pérez Padilla, D. Muñoz Rodríguez.	RO3, EO1
Fabricación de membranas cerámicas bicapa meso/macroporosas por impregnación electroforética de una plantilla polimérica. Rodrigo Mayén Mondragón, Juan Genescá Llongueras.	RO4, EO12
Preparación de membranas compuestas a partir de 2-metil m-fenilendiamina, 2,4,6-trimetil m-fenilendiamina y cloruro de trimesoilo para su aplicación en ósmosis inversa. Jesús Álvarez Sánchez, Bianca Araceli Faz Romero, Elix Emilio Carrasco Alduenda, Beatriz Guadalupe González González, Nidia Josefina Rios Vázquez, Germán Eduardo Dévora Isiordia, Rodrigo González Enríquez y Sergio Pérez Sicairos.	RO6
Síntesis de resinas fenólicas para la formación de membranas tipo CSM. Juana Deisy Santamaría Juárez, José Alberto Galicia Aguilar, Zully Vargas Galarza, Julio García Torres.	RO8, EO21
Chemical cross-linking modification of 6FDA thin film membranes. José Alberto Galicia Aguilar, Gabriel Hernández Rodríguez, Georgette Rebollar Pérez, Gerardo Cedillo Valverde, Salvador López Morales.	RO9
Polímeros biodegradables a base del polinorborneno industrial (Norsorex®), modificado con aceites naturales Araceli Martínez, Ricardo Clark-Tapia, Selena Gutiérrez, Mikhail A. Tlenkopatchev.	RO10, EO30
Síntesis y permeabilidad de gases en polímeros hidrogenados a base de polinorbornen dicarboximidaz fluoradas. Jorge A. Cruz-Morales, Joel Vargas, Arlette A. Santiago, Mikhail A. Tlenkopatchev.	RO11, EO38

Preparación de electrolitos base ceria/zirconia para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).	RO12
Priscila Sifuentes Calvillo, Claudia A. Cortés Escobedo.	
Efecto del grado de entrecruzamiento en la conductividad protónica de membranas híbridas orgánicas-inorgánicas a base de poliestireno y polisiloxanos.	RO13, EO45
Alejandro Gutiérrez Sánchez, Julio César Aguilar Cordero, Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, Ana Lilia Ocampo Flores, Josefina de Gyves Marciniak.	
Desarrollo de membranas poliméricas compositas para intercambio protónico.	RO15, EO54
Javier Guzmán Pantoja, Ana L. Ocampo Flores, Diego J. Guzmán-Lucero, Jorge F. Palomeque.	
Uso del pleurotus ostreatus para la síntesis de una membrana híbrida sintético-natural y remoción de manganeso.	RO16, EO61
Rosa Esperanza Moran Osorio, Verónica Saucedo Rivalcoba, José Armando Vargas García.	
Scaffolds for biomedical applications (membranas para usos biomédicos).	RO17
Ricardo Vera-Graziano, Federico J. Sabina-Ciscar, Alfredo Maciel-Cerda, Francisco Sánchez- Arevalo, Raúl Montiel-Campos, Nikola Batina, José M. Cornejo-Bravo, Atlántida Raya-Rivera, Filiberto Rivera Torres, Edwin Y Gómez-Pachón, Alida Ospina-Orejarena, Luis J. Villarreal-Gómez, Selene Alcántara- Barrera, Lizeth Ávila Gutiérrez, Rodolfo J, Romero-Aragón, Andrómeda AL Monrroy Brera.	
Tratamiento de efluentes de una industria de laminados utilizando un sistema de filtración con membranas de ultrafiltración.	RO18, EO72
P.S. Zaragoza López, C.R. Muro Urista, M.C. Díaz Nava, R.E. Ortega Aguilar.	
Estrategia de operación y configuración de un biorreactor con membrana para la remoción de micro-contaminantes.	RO19, EO84
Alma C. Chávez Mejía, Diana González Tenorio, Francisco Torner y Blanca Jiménez.	
Potabilización de una fuente no convencional mediante un sistema de membranas de nanofiltración: remoción de contaminantes emergentes y salinidad.	RO21, EO97
Alma Chávez Mejía, Francisco Torner, JE Becerril, JA Barrios, Catalina Maya y Blanca Jiménez.	
Removal of boron from water through soluble polymer based on n-methyl-d-glucamine and regenerated-cellulose membrane	RO24, EO110
Julio Sánchez, Bernabé L. Rivas, Joanna Wolska, Marek Bryjak, Eren Yörükoğlu, Nalan Kabay.	
Remoción de nonilfenoles de un efluente biológico secundario mediante el acoplamiento de los procesos ozono-filtración en membranas (UF).	RO26, EO120
Ignacio Monje-Ramírez, M.T. Orta Ledesma, Raúl Ramírez-Hermenegildo.	
Impacto de la tasa de aireación sobre el funcionamiento de los reactores biológicos con membranas (RBM) aplicados para el tratamiento de aguas residuales: RBM convencional e híbrido.	RO28
José Edgardo Prado Viramontes, Pabel Cervantes-Avilés, Leticia Rodríguez-Hernández, Arodí Bernal-Martínez y Germán Cuevas-Rodríguez.	
Tratamiento de aguas residuales domésticas en un reactor biológico con membranas (RBM): influencia de la carga orgánica.	RO30
Isabel Torres-Chávez, Arodí Bernal-Martínez, Germán Cuevas-Rodríguez.	

Generación de presión transmembrana mediante columna de agua y por vacío: efecto sobre el desempeño de la filtración dinámica de efluente tratado por vía anaerobia.	RO31, EO131
José González-Ortega, Daniel de los Cobos Vasconcelos, Adalberto Noyola Robles.	
Degradación del colorante azul ácido 129 utilizando nanopartículas de TiO₂ soportadas en membranas de microfiltración.	RO32, EO140
Pilar González Muñoz, Fabiola Valeria Arias Ruiz, Gustavo Rangel Porras, Antonio Reyes Aguilera.	
Evaluación de la biodisponibilidad de Cu (II) en medios acuosos a través de dispositivos de membrana líquida soportada (MLS) y dos especies de microalgas (Scenedesmus Acutus y Selenastrum Capricornutum).	RO33, EO147
Erik Alberto Rodríguez Morales, Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, Josefina De Gyves y Marciniak.	
Estudio de la clarificación de hidrolizados de bagazo de caña por ultrafiltración tangencial con membranas cerámicas.	RO34, EO157
Luis David Mendoza Galán, José Armando Vargas García, Verónica Saucedo Rivalcoba, Gerardo Villalva Fragoso.	
Uso de tecnologías de membranas y detoxificación fisicoquímica como estrategias de pretratamiento en hidrolizados de bagazo de caña para la producción de bioetanol.	RO36, EO168
Gerardo Villalva Fragoso, José Armando Vargas García, Verónica Saucedo Rivalcoba.	
Efecto del pH y la fuerza iónica sobre el potencial zeta y el desempeño de membranas cerámicas de microfiltración.	RO38, EO179
Violeta Carpintero-Tepole, Edmundo Brito-De la Fuente, Beatriz Torrestiana-Sánchez.	
Separación de etanol por pervaporación usando una membrana híbrida de PDMS-PI-PET.	RO39
Ma. Elizabeth Delfin-Ruiz, Ma. Guadalupe Aguilar-Uscanga, Patricia G. Mendoza-García, Beatriz Torrestiana Sánchez.	
Efecto de la temperatura de la fase orgánica en un proceso de extracción con disolvente no dispersiva.	RO40
Juan Ernesto Ramírez Juárez, Julián González Trinidad, Hugo Enrique Júnez Ferreira, Héctor Alfredo Martínez Robles, Dagoberto Chávez Carlos.	
Efectos magnetoelásticos y su aplicación en nanocompositos magneto-ferroeléctricos a base de nanoalambres en membranas porosas.	RO41, EO190
Joaquín De La Torre Medina, Gaël Hamoir, Armando Encinas, Etienne Ferain, Alain M. Jonas, Isabelle Huynen, Luc Piraux.	
Producción in situ de nanopartículas de platino en membranas poliméricas de inclusión.	RO42, EO199
Vicente Esquivel Peña, Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, Ana Lilia Ocampo Flores, Josefina de Gyves Marciniak.	
Acoplamiento de un electrodo dinámico de hidrógeno en una membrana compuesta de ZrO₂ - Nafion para su uso en una celda de combustible de intercambio protónico de H₂/ O₂.	RO43
C. Guzmán, S.M. Durón – Torres.	
Análisis técnico-económico del proceso de endulzamiento de gas natural usando tecnología de membranas.	RO44, EO208
Jorge F. Palomeque Santiago, Javier Guzmán Pantoja, Antonio J. Zúñiga Mendiola, Javier Guzmán Lucero.	
Separación por pervaporación de la mezcla etanol/ETBE influencia de: composición, temperatura, capa activa y soporte de la membrana.	RO45
Pedro A. Alonso Dávila, Sonia H. Soriano Pérez.	

Desarrollo y validación de un modelo teórico para evaporación osmótica.	RO46, EO219
J. Camilo Martínez-Alvarado, Alba L. Peñaranda-López, Beatriz Torrestiana-Sánchez, Carlos J. Muvdi-Nova.	
Membranas mixtas basadas en el polímero matrimid y en la carga MG-MOF-74 para la separación de gases.	RC1
Kenya Díaz, Manuel Díaz-García, José Luis Santiago-García, Manuel Sánchez-Sánchez, Manuel Aguilar-Vega, Luis F. del Castillo.	
Síntesis de partículas de plata soportadas en membrana modificada de polipropileno utilizando reductores químicos y naturales.	RC2, EC1
Eduardo González Nieto, Daniel Medina Vera, María Jezabel López Castro, Luis Alberto Ontiveros Padilla, Rosa María Gómez Espinosa.	
Remoción de iones Na⁺ y Ca⁺² utilizando membrana modificada con un compuesto natural.	RC3, EC8
Daniel Medina V., María Jezabel López C., Eduardo González N., Rubén Carlos Pérez C., María Magdalena García F., Rosa María Gómez E.	
Estudio comparativo de la actividad antimicrobiana de las partículas de plata soportadas en membrana de celulosa y de polipropileno modificado con celulosa.	RC4, EC14
Samuel Ermitaño Valdez, Sergio Humberto Pavón Romero, Martha Liliana Palacios Jaimes, Macario Morales Rodríguez, Rosa María Gómez Espinosa.	
Clarificación de extractos de stevia usando filtración tangencial y operando en condiciones quasi-estables de flux.	RC5
Leví Saúl Ortiz-Rubio, Ma. Guadalupe Aguilar-Uscanga, Beatriz Torrestiana-Sanchez.	
Evaluación del transporte de cadmio en presencia de concomitantes mediante membranas poliméricas empleando aminas terciarias y cuaternarias comerciales como acarreadores.	RC6, EC21
Ulrich Briones Guerash Silva, Lucía Mora Tamez, Laila M. Moreno Ostertag, Eduardo Rodríguez de San Miguel, Josefina de Gyves Marciniak.	
Fabricación de andamios tubulares de PGS-PCL para venas y aorta.	RC7
Andrómeda Annie Louz Monroy Brera, Ricardo Vera, Raúl Montiel.	
Membranas de quitosano-poli (alcohol vinílico) para remoción de los metales cadmio, plomo, arsénico y cobalto en aguas residuales de minas.	RC8, EC31
Andrés Noriega Usi, Alfredo Maciel Cerda, Javier Guzmán Pantoja, Ricardo Vera Graziano.	
Diseño y caracterización de membranas electrohiladas de poli(ácido láctico) con nanopartículas de magnetita.	RC9, EC41
Marissa Daniela Morales Moctezuma, Alfredo Maciel Cerda, María del Pilar Gutiérrez Amador, Ricardo Vera Graziano.	
Efecto de la concentración de Eu y la temperatura de calcinación sobre la actividad fotocatalítica de las fibras de TiO₂ en la degradación de rodamina B.	RC11
Nadia Cruz González, Manuel García Hipólito, Martín G. Zapata Torres.	
Evaluación de mesófilos en fresas utilizando membrana modificada de polipropileno como soporte de partículas de plata.	RC12, EC53
Martha Liliana Palacios Jaimes, Fernando Cortés Guzmán, Imelda García Argueta, Rosa María Gómez Espinosa.	
Preparación de membranas poliméricas con nano cristales de zeolita.	RC13
Arianee Sainz Vidal, Alfredo Maciel Cerda, Edilso Reguera Ruíz.	
Síntesis y caracterización de membranas de matriz mixta ULTEM®/ZIF-MIX.	RC14, EC59
Jesús Vega Moreno, Ana A. Lemus Santana, José A. I. Díaz Góngora.	

Pruebas de resistencia al cloro de membranas compuestas preparadas a partir de 2,4,6 trimetil m-fenilendiamina y cloruro de trimesoílo.	RC15
Beatriz Guadalupe González González, Jesús Álvarez Sánchez, Griselda Evelia Romero López, Nidia Josefina Ríos Vázquez, Germán Eduardo Dévora Isiordia, Rodrigo González Enríquez.	
Caracterización de membranas poliméricas de inclusión mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.	RC17
Alejandro Mancilla Rico, Ana Lilia Ocampo Flores, Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero.	
Membranas electrohilados de PLLA/quitosano modificado para mimetizar la matriz extracelular de piel.	RC18, EC65
Rodolfo Jesús Romero Aragón, Ricardo Vera Graziano, Antonio Martínez Richa.	
Synthesis of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl moieties.	RC19, EC74
Jorge A. Cruz-Morales, Arlette A. Santiago, Mikhail A. Tlenkopatchev, Juan M. Sierra, Joel Vargas.	
Fabricación y caracterización de micro fibras de poli(ácido láctico)/hule natural mediante la técnica de electrohilado.	RC20
Sonia Reyes-Gómez, Alida Ospina-Orejarena, M. A. Tlenkopatchev, Alfredo Maciel-Cerda, Ricardo Vera-Graziano.	
Estudio de las variables del proceso de electrohilado sobre la morfología de nanofibras de poli(carbonato-uretano).	RC21
Alida Ospina-Orejarena, Atlántida Margarita Raya-Rivera, Diego Esquiliano-Rendón, Alfredo Maciel-Cerda, Ricardo Vera-Graziano.	

ÍNDICE POR AUTOR

PR: Plenarias resúmenes, PE: Plenaria extenso, RO: Resúmenes orales
RC: Resúmenes cartel, EO: Extensos orales, EC: Extensos cartel

Nombre	Clave
Aguilar Cordero Julio César	RO13, EO45
Aguilar Uscanga María Guadalupe	RO39, RC5
Aguilar Vega Manuel	RO2, RC1
Alcántara Barrera Selene	RO17
Alonso Dávila Pedro A.	RO45
Álvarez Cristina	RO2
Álvarez Sánchez Jesús	RO6, RC15
Arias Ruíz Fabiola Valeria	RO32, EO140
Ávila Gutiérrez Lizeth	RO17
Ávila Ortega A.	RO3, EO1
Barrios J.A.	RO21, EO97
Becerril J.E,	RO21, EO97
Bernal Martínez Arodí	RO28, RO30
Briones Guerash Silva Ulrich	RC6, EC21
Brito de la Fuente Edmundo	RO38, EO179
Bryjak Marek	RO24, EO110
Carpintero Tepole Violeta	RO38, EO179
Carrasco Alduenda Elix Emilio	RO6
Carrera Figueiras C.	RO3, EO1
Cedillo Valverde Gerardo	RO9
Cervantes Avilés Pabel	RO28
Chávez Mejía Alma C.	RO19, RO21, EO84, EO97
Clark Tapia Ricardo	RO10, EO30
Cornejo Bravo José M.	RO17
Cortés Escobedo Claudia A.	RO12
Cortés Guzmán Fernando	RC12, EC53
Cruz González Nadia	RC11
Cruz Morales Jorge A.	RO11, RC19, EO38, EC74
Cuevas Rodríguez Germán	RO28, RO30
Dagoberto Chávez Carlos	RO40
De Abajo Javier	RO2
De Gyves Marciniak Josefina	RO13, RO33, RO42, RC6, EO45, EO147, EO199, EC21
De la Campa José G.	RO2
De la Torre Medina Joaquín	RO41, EO190
De los Cobos Vasconcelos Daniel	RO31, EO131
Del Castillo Luis F.	RC1
Delfin Ruíz María Elizabeth	RO39
Dévora Isiordia Germán Eduardo	RO6, RC15
Díaz Kenya	RC1

Díaz García Manuel	RC1
Díaz Góngora José A. I.	RC14, EC59
Díaz Nava M.C.	RO18, EO72
Durón Torres S. M.	RO43
Encinas Armando	RO41, EO190
Ermitaño Valdez Samuel	RC4, EC14
Esquiliano Rendón Diego	RC21
Esquivel Peña Vicente	RO42, EO199
Faz Romero Bianca Araceli	RO6
Ferain Etienne	RO41, EO190
García Hipólito Manuel	RC11
Galicia Aguilar José Alberto	RO8,RO9, EO21
García Argueta Imelda	RC12, EC53
García F. María Magdalena	RC3, EC8
García Torres Julio	RO8, EO21
Genescá Llongueras Juan	RO4, EO12
Gómez Espinosa Rosa María	RC2, RC3, RC4, RC12, EC1, EC8, EC14, EC53
Gómez Pachón Edwin Y.	RO17
González Enríquez Rodrigo	RO6,RC15
González González Beatriz G.	RO6, RC15
González Muñoz Pilar	RO32, EO140
González Nieto Eduardo	RC2, RC3, EC1, EC8
González Ortega José	RO31, EO131
González Tenorio Diana	RO19, EO84
González Trinidad Julián	RO40
Gutiérrez Selena	RO10, EO30
Gutiérrez Amador María del Pilar	RC9, EC41
Gutiérrez Sánchez Alejandro	RO13, EO45
Guzmán C.	RO43
Guzmán Lucero Diego Javier	RO15, RO44, EO54, EO208
Guzmán Pantoja Javier	RO15, RO44, RC8, EO54, EO208, EC31
Hamoir Gaël	RO41, EO190
Hernández Padilla R.	RO3, EO1
Hernández Rodríguez Gabriel	RO9
Huynen Isabelle	RO41, EO190
Jiménez Blanca	RO19, RO21, EO84, EO97
Jonas Alain M.	RO41, EO190
Júnez Ferreira Hugo Enrique	RO40
Kabay Nalan	RO24, EO110
Lemus Santana Ana A.	RC14, EC59
López Castro María Jerzabel	RC2, RC3, EC1, EC8
López Morales Salvador	RO9
Maciel Cerda Alfredo	RO17,RC8,RC9,RC13,RC20, RC21,EC31, EC41

Mancilla Rico Alejandro	RC17
Martínez Araceli	RO10, EO30
Martínez Alvarado J. Camilo	RO46, EO219
Martínez Richa Antonio	RC18, EC65
Martínez Robles Héctor Alfredo	RO40
Maya Catalina	RO21, EO97
Mayén Mondragón Rodrigo	RO4, EO12
Merkel, Tim	PR3
Medina Ramírez A.	RO3, EO1
Medina Vera Daniel	RC2, RC3, EC1, EC8
Mendoza Galan Luis David	RO34, EO157
Mendoza García Patricia G.	RO39
Monje Ramírez Ignacio	RO26, EO120
Monroy Brera Andrómeda A. L.	RO17, RC7
Montiel Campos Raúl	RO17, RC7
Mora Tamez Lucia	RC6, EC21
Morales Moctezuma Marissa D.	RC9, EC41
Morales Rodríguez Macario	RC4, EC14
Moran Osorio Rosa Esperanza	RO16, EO61
Moreno Ostertag Laila M.	RC6, EC21
Muñoz Rodríguez D.	RO3,EO1
Muro Urista C.R.	RO18,E072
Muvdi Nova Carlos J.	RO46, EO219
Nikola Batina	RO17
Noriega Usi Andrés	RC8, EC31
Noyola Robles Adalberto	RO31, EO131
Ocampo Flores Ana Lilia	RO13, RO15, RO42, RC17, EO45, EO54, EO199
Olivares Sánchez Marisol	RO1
Ontiveros Padilla Luis Alberto	RC2, EC1
Orta Ledesma M.T.	RO26, EO120
Ortega Aguilar R.E.	RO18, EO72
Ortiz-Rubio Leví Saún	RC5
Ospina Orejarena Alida	RO17, RC20, RC21
Padilla Hernández C.	RO3, EO1
Palacios Alquisira Joaquín	RO1
Palacios Jaimes Martha Liliana	RC4, RC12, EC14, EC53
Palomeque Jorge F.	RO15, RO44, EO54, EO208
Pavón Romero Sergio Humberto	RC4, EC14
Peñaranda López Alba L.	RO46, EO219
Pérez C. Rubén Carlos	RC3, EC8
Pérez Padilla Y.	RO3, EO1
Pérez Sicairos Sergio	RO6
Piroux Luc	RO41, EO190
Prado Viramontes José Edgardo	RO28

Ramírez Hermenegildo Raúl	RO26, E0120
Ramírez Juárez Juan Ernesto	RO40
Rangel Porras Gustavo	RO32, E0140
Raya Rivera Atlántida Margarita	RO17, RC21
Rebollar Pérez Georgette	RO9
Reguera Ruíz Edilso	RC13
Reyes Aguilera Antonio	RO32, E0140
Reyes Gómez Sonia	RC20
Rios Vázquez Nidia Josefina	RO6, RC15
Rivas Bernabé L.	RO24, E0110
Rivera Torres Filiberto	RO17
Rodríguez de San Miguel Eduardo	RO13, RO33, RO42, RC6, RC17, E045, E0147, E0199, EC21
Rodríguez Hernández Leticia	RO28
Rodríguez Morales Erik Alberto	RO33, E0147
Romero Aragón Rodolfo Jesús	RO17, RC18, EC65
Romero López Griselda Evelia	RC15
Sabina Ciscar Federico J.	RO17
Sainz Vidal Arianee	RC13
Sánchez Poblete Julio	RO24, E0110
Sánchez Arévalo Francisco	RO17
Sánchez Sánchez Manuel	RC1
Santamaría Juárez Juana Deisy	RO8, E021
Santiago Arlette A.	RO11, RC19, E038, EC74
Santiago García José Luis	RO2, RC1
Saucedo Rivalcoba Verónica	RO16, RO34, RO36, E061, E0157, E0168
Shimizu Durán C.	RO3, E01
Sierra Juan M.	RC19, EC74
Sifuentes Calvillo Priscila	RO12
Sirkar, Kamallesh	PR1, PE1
Soriano Pérez Sonia H.	RO45
Tlenkopatchev Mikhail A.	RO10, RO11, RC19, RC20, E030, E038, EC74
Torner Francisco	RO19, RO21, E084, E097
Torres Chávez Isabel	RO30
Torrestiana Sánchez Beatriz	RO38, RO39, RO46, RC5, E0179, E0152, E0219
Vargas Ortega Joel	RO11, RC19, E038, EC74
Vargas Galarza Zully	RO8, E021
Vargas García José Armando	RO16, RO34, RO36, E061, E0157, E0179
Vega Moreno Jesús	RC14, EC59
Vera Graziano Ricardo	RO17, RC7, RC8, RC9, RC18, RC20, RC21, EC31, EC41, EC65
Villalva Fragoso Gerardo	RO34, RO36, E0157, E0168
Villareal Gómez Luis J.	RO17
Wolska Joanna	RO24, E0110
Yörükoğlu Eren	RO24, E0110

Zapata Torres Martín G.

RC11

Zaragoza López P.S.

RO18, EO72

Zúñiga Mendiola Antonio J.

RO44, EO208

NOVEL MEMBRANE-BASED PROCESSES, NOVEL MEMBRANES AND ENGINEERED MEMBRANE SURFACES

Kamalesh K. Sirkar

Otto York Department of Chemical, Biological and Pharmaceutical Engineering
New Jersey Institute of Technology
Newark, NJ 07102 USA

In conventional membrane separations, two phase interfaces exist on two sides of the membrane, two solid-fluid interfaces for solid membranes. Conventional equilibrium separations however have only one phase interface. This interface in gas-liquid, vapor-liquid, liquid-liquid, subcritical/supercritical fluid-liquid separation systems may be created by immobilization at a membrane pore mouth as in membrane contactor-based nondispersive separations. Such immobilized fluid phase interfaces allow one to simulate also conventional adsorption processes via say, pressure swing membrane absorption. Recreation of conventional membrane separation is achieved by having two fluid-fluid phase interfaces immobilized on two sides of a porous membrane (as in SLM, ILM, SGM, osmotic distillation, membrane distillation) or on two contiguous porous membranes (as in CLM). Membrane emulsification/sparging/degassing leads to dispersion-based creation of mobile phase interfaces and phase contacting. Antisolvent crystallization via dispersion/mixing through membrane pores creates new solid-liquid interfaces. Convective transport through membrane pores provides efficient solid-liquid contacting in membrane chromatography. The membrane pore's large L/D ratio has led to a variety of novel configurations in separations as well as reaction processes.

One is perennially looking for very high selectivity membranes to achieve very efficient separations. For separation of CO₂ from N₂/O₂, a thin immobilized liquid membrane (ILM) of the nonvolatile polyamidoamine dendrimer generation zero (MW, 517) was found to achieve an extremely high selectivity of ~15,000-18,000 for low CO₂ concentrations and 700 for higher CO₂ concentrations up to 25 cm Hg CO₂ partial pressure as long as there was considerable moisture in the gas phase. A thin ILM of the nonvolatile tri-n-octylamine in a porous hydrophobic hollow fiber having a nanoporous fluorosilicone coating achieved a separation factor of ~ 200+ for n-butanol over water in pervaporation-based removal of the biofuel from a dilute fermentation broth. A dense film of a perfluoropolymer resistant to all known solvents except perfluorosolvents achieved selectivities of 1000 to 12,000 for water over aprotic organic solvents during

drying of the latter; such a selectivity level was achieved earlier in dehydration of ethanol by NaA zeolite membranes which however achieve an order of magnitude lower selectivity for the aprotic organic solvents.

Achievement of the performance levels in a number of examples discussed above often require surface engineering of the membranes. The membrane surface engineering utilized plasma polymerization, interfacial polymerization, PEI insolubilization and crosslinking, PP surface hydrophilization etc. The structures created superhydrophobic surfaces, smaller surface pore sizes, composite layers having different hydrophobicities, hydrophilic-hydrophobic membranes and thermosensitive surface grafts.

MEMBRANES FOR NATURAL GAS TREATMENT: CURRENT AND EMERGING APPLICATIONS

Tim Merkel
Director of R&D
Membrane Technology & Research, Inc.

Natural gas is the fastest growing major fuel source, with global demand expected to grow 60% over the next 35 years.¹ In North America, the shale gas revolution, spurred by new drilling and gathering techniques, has produced an abundance of low-cost gas. This gas is having a transformative effect on a number of industries, including energy and chemicals production.

The composition of raw natural gas varies by source, but typically consists of methane, higher hydrocarbons (ethane and C₃+), and impurities including water, CO₂, H₂S, nitrogen, and helium. Before the raw gas can be used, it usually requires treatment to control the amounts of the various components to meet a particular specification (for example, pipeline specification). This treatment involves the use of industrial gas separation technologies at a large scale. For example, the worldwide market for natural gas separation equipment has been estimated at about US\$5 billion/y.²

Over the past 35 years, membrane gas separation technology has emerged as a viable means of treating natural gas streams. Several natural gas separations are practiced commercially today with membranes, including acid gas removal (CO₂ and/or H₂S separation from methane), fuel gas conditioning (primarily C₃+ removal from methane), and inert gas removal (nitrogen or helium separation from methane). Among these applications, membrane CO₂ removal systems are the largest industrial gas separation membrane units in use today.

This presentation will review the membrane processes and materials used for various natural gas separations. Case studies for several membrane natural gas treatment systems installed in Mexico will be presented. Finally, emerging trends and potential areas for research improvements will be discussed.

1. ExxonMobil Corporation. *The outlook for energy: a view to 2040* (2012). Available at http://exxonmobil.com/corporate/files/news_pub_eo2012.pdf

2. Baker R.W., Lokhandwala K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, v47, 2109-2121 (2008).

PREPARACIÓN DE MEMBRANAS EN UN SOLO PASO A PARTIR DE UN DIANHIDRIDO MÁS DIAMINA AROMÁTICA. RECCIÓN ACTIVADA POR MW

Marisol Olivares Sánchez, Joaquín Palacios Alquisira

La policondensación asistida por microondas MW, de los monómeros anhídrido 3,3', 4,4'difenil tetracarboxílico más 4,4'oxidianilina se llevó a cabo en presencia de una cantidad mínima y controlada de disolvente. Se probaron dos disolventes: DMF y DMSO. Las membranas preparadas fueron caracterizadas por medio de espectroscopía FTIR, También por calorimetría diferencial de barrido DSC, densidad. Nuestros resultados muestran que se pueden obtener poli(imidas) en forma de membranas uniformes, las cuales presentan muy buenas propiedades térmicas, con temperatura de descomposición arriba de 490 °C. Se diseñó un molde de vidrio que permite llevar a cabo la reacción con control del espesor de la película.

SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES DE POLIIMIDAS AROMÁTICAS A BASE DEL DIANHÍDRIDO-3,8-DIFENILPIRENO-4,5,9,10-TETRACARBOXÍLICO

José Luis Santiago-García, Manuel Aguilar-Vega, José G. de la Campa, Cristina Álvarez, Javier de Abajo

En el presente trabajo se reporta la elaboración de nuevas membranas de poliimidas aromáticas (PIa) con aplicación en la separación de gases. Las nuevas poliimidas aromáticas fueron sintetizadas a partir del dianhídrido-3,8-difenilpireno-4,5,9,10-tetracarboxílico (DDPTD), que se hizo reaccionar con tres diaminas estructuralmente diferentes; utilizando un método de condensación en un solo paso. Las nuevas PIa fueron caracterizadas por FTIR, 1H-RMN, TGA, DRX y se les determinó su peso molecular, solubilidad, densidad y propiedades mecánicas. Las propiedades de transporte de gases de estas membranas se determinaron por el método de volumen constante, utilizando diferentes gases puros (He, O₂, CO₂, N₂, CH₄). Estas membranas mostraron coeficientes de permeabilidad mayores de 300 Barrer para CO₂ y permeoselectividades al par de gases CO₂/CH₄ mayores de 12.

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO, A PARTIR DE SOLUCIONES TIPO SOL-GEL BASADAS PDMS Y DIFERENTES PRECURSORES

Padilla Hernández, R; Shimizu Durán, C; Medina Ramírez, A; Avila Ortega, A; Carrera Figueiras, C; Pérez Padilla, Y; Muñoz Rodríguez, D.

El electrohilado es una técnica muy utilizada en la actualidad debido a su alcance en la tecnología de desarrollo de fibras con diámetros muy pequeños. El uso del PDMS ha sido ampliamente reportado en sistemas de extracción en fase sólida, mediante el uso de estructuras no fibrilares, partículas, o películas. Este trabajo se enfocó en la obtención y estudio de fibras obtenidas mediante la técnica de electrohilado utilizando soluciones Sol-Gel a partir de polidimetilsiloxano (PDMS) y dos diferentes grupos de agentes entrecruzantes: 3-cianopropiltriétoxissilano (CPTEOS) y 3-aminopropiltriétoxissilano (APTEOS).

El proyecto consistió en la preparación de diferentes soluciones Sol-Gel y la determinación de los tiempos adecuados de envejecimiento de las soluciones para obtener fibras empleando la técnica de electrohilado. Además, se estudiaron los efectos que provocaban la variación de algunos parámetros de proceso, como voltaje y velocidad de flujo, al emplear esta técnica con este tipo de soluciones. Las micrografías obtenidas mediante SEM de las muestras, indican la formación de una red reticulada cuando se emplea el agente entrelazante APTEOS, y mezclas de soluciones Sol-Gel con alcohol polivinílico (PVA). También se determinaron los FT-IR de las soluciones preparadas y el ángulo de contacto a las membranas obtenidas.

FABRICACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS BICAPA MESO/MACROPOROSAS POR IMPREGNACIÓN ELECTROFORÉTICA DE UNA PLANTILLA POLIMÉRICA

Rodrigo Mayén Mondragón, Juan Genescá Llongueras

Las membranas cerámicas pueden implementarse ventajosamente en procesos de filtración bajo condiciones extremas de operación tales como medios fuertemente ácidos o alcalinos, presencia de solventes, alta temperatura, alta presión, etc. Para su aplicación, se ensamblan regularmente en una estructura tipo emparedado que consiste en 2 o 3 capas con diferente nivel de porosidad. Esto demanda su manufactura en secuencias de etapas de conformación y sinterización, resultando en altos costos de fabricación.

Nosotros estamos trabajando en la fabricación en una sola etapa de membranas cerámicas bicapa por una ruta desarrollada en 2010 en la Universidad de Saarland, Alemania. Dicha ruta se basa en la impregnación electroforética de una plantilla polimérica con nanopartículas de zirconia estabilizada con itria (8YSZ) en suspensión acuosa. Las plantillas se ensamblan por sedimentación de microesferas de polimetilmetacrilato polidispersas. Un posterior ataque termo-químico genera “cuellos” que unen cada microesfera con sus vecinas, confiriendo rigidez a la red. Tras la impregnación y pirólisis de la plantilla, los huecos dejados por los cuellos se vuelven canales de interconexión entre los poros esféricos dentro de la membrana cerámica. De esta forma se pueden fabricar estructuras con macroporosidad gradada, con geometría controlada de los poros y de los canales de interconexión de poros, y con una excelente interconectividad. Extendiendo el depósito del cerámico fuera de la plantilla polimérica, se puede conformar una segunda capa que en función de las condiciones de co-sinterización, puede desarrollar mesoporosidad. Otras ventajas de nuestra ruta de fabricación son tiempos rápidos de procesamiento, bajo costo, compatibilidad ambiental y flexibilidad de manufactura de diversas geometrías.

Nuestro objetivo actualmente es alcanzar un mayor grado de impregnación de la plantilla polimérica e incorporar distintos materiales en cada capa. Para esto se requiere un estudio detallado de los fenómenos electrocinéticos involucrados. Se quiere también lograr un mejor control del tamaño de los canales de interconexión de poros y del espesor de la capa mesoporosa. Estamos buscando colaboraciones con

investigadores/grupos que tuvieran interés en implementar nuestras membranas en sus investigaciones. Nos dará gusto conocer sus requerimientos de morfología, discutir los retos de fabricación involucrados y compartir ideas.

PREPARACIÓN DE MEMBRANAS COMPUESTAS A PARTIR DE 2-METIL M-FENILENDIAMINA, 2,4,6 TRIMETIL M-FENILENDIAMINA Y CLORURO DE TRIMESOÍLO PARA SU APLICACIÓN EN ÓSMOSIS INVERSA

Jesús Álvarez Sánchez, Bianca Araceli Faz Romero, Elix Emilio Carrasco Alduenda, Beatriz Guadalupe González González, Nidia Josefina Rios Vázquez, Germán Eduardo Dévora Isiordia, Rodrigo González Enríquez y Sergio Pérez Sicairos

Prieto¹, menciona que la abundancia del agua y su buen uso señalan el nivel de vida y desarrollo de un pueblo, por ello se hace necesario estudiar y resolver el problema del manejo y preservación del agua ante el gasto que viene en aumento, pues el agua dulce en este siglo XXI va hacer el problema ambiental y político más decisivo que enfrentará la humanidad. Aunque tres cuartas partes de la Tierra están cubiertas por agua, 97.5% es salada (formada por mares y océanos) y sólo 2.5% es agua dulce, del cual sólo 0.3% se localiza en lagos y ríos de donde el hombre toma la mayor parte del agua dulce que utiliza, el resto se encuentra en glaciares, casquetes polares en forma de hielo y en depósitos subterráneos. En México, 77% del agua se utiliza en la agricultura; 14%, en el abastecimiento público; 5%, en las termoeléctricas y 4%, en la industria (INEGI²). El estado de Sonora está en la escasez física de agua de acuerdo a lo reportado por el Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas³ (WWAP, 2012) esto a provocado problemas sociales, políticos y pérdidas económicas en la región sur de Sonora. El problema de escasez de agua debe conducir al hombre a estudiar y desarrollar técnicas que permitan manipular el ciclo del agua en la naturaleza, para que la disponibilidad del agua aumente y con ello la calidad de vida de los seres humanos.

La presente investigación consistió en preparar membranas compuestas con distintas concentraciones los monómeros de 2-MMPD, TMMPD y TMC. Por el método de inversión de fase⁴ se elaboraron membranas de polisulfona (soporte) y por el método de polimerización interfacial⁵ se prepararon membranas compuesta a partir de los monómeros 2, 6 Metil m-Fenilendiamina (2-MMPD); 2,4,6 Trimetil m-Fenilendiamina y Cloruro de Trimesoílo (TMC). Las membranas fueron caracterizadas por espectroscopía de infrarrojo. La señales a 1653.62 y 1530 cm^{-1} de amida I y II⁶ respectivamente indican que se efectuó la polimerización interfacial. Las membranas compuestas se aplicaron en el proceso de ósmosis inversa mediante una celda de flujo

cruzado para la eliminación de sales de NaCl y Na₂SO₄ a partir de una solución madre de 100 ppm. La membrana de 2-MMPD0.5%-TMC0.5% fue la que presentó mejores resultados en cuanto a rechazo de NaCl 70 % y flujo de permeado 4.0 L/d. También rechazo 70 % de Na₂SO₄ con un flujo de permeado de 13.3 L/d. La mejor membrana compuesta fue 2-MMPD0.5%-TMC0.5%. En el caso de la membrana hecha a partir de TMMPD, la mejor fue la TMMPD2%-TMC0.5% con un flujo de rechazo de sales del 60% de Na₂SO₄. La finalidad de esta investigación es la de preparar una membrana compuesta capaz de eliminar el 99 % de las sales del agua marina. Se presenta el avance alcanzado hasta la fecha.

- 1. Prieto, C. (2004). EL AGUA. Sus formas, efectos, abastecimientos, usos, daños, control y conservación. BOGOTÁ: ECOE EDICIONES.*
- 2. INEGI. (2014). Cuéntame... Territorio, población y economía de México. Recuperado el 27 de febrero de 2014, de cuéntame... Territorio, población y economía de México*
- 3. Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas (WWAP, 2012), rescatado el 20 de Mayo de 2014 en http://www.zaragoza.es/ciudad/medioambiente/onu/es/detallePer_Onu?id=71*
- 4. Sundet, S.A. Patente EEUU 4,520,044; 1985.*
- 5. Yu, S.; Liu, M.; Lu, Z.; Zhou, Y.; Gao, C. Aromatic-cycloaliphatic polyamide thin-film composite membrane with improved chlorine resistance prepared from m-phenylenediamine-4-methyl and cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride. Journal of Membrane Science 2009, 344, 155-164.*
- 6. Bou-Serra, J. Síntesis y caracterización de poliamidas derivadas del ácido tartárico. Tesis de doctorado en el Departamento de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, España. 1994, 86-91.*

SÍNTESIS DE RESINAS FENÓLICAS PARA LA FORMACIÓN DE MEMBRANAS TIPO CSM

Juana Deisy Santamaría Juárez, José Alberto Galicia Aguilar, Zully Vargas Galarza, Julio García Torres

Realizamos la síntesis de una serie de resinas fenólicas a partir de formaldehído / fenol variando la relación estequiométrica de los componentes de la reacción en las siguientes proporciones: 1/1, 1/0.7 y 1/0.5. Lo anterior con objeto de evitar la reticulación química del polímero y obtener un producto en forma de resina. Las síntesis de las resinas se llevaron a cabo en un reactor por lotes, a temperatura de 60 °C, con agitación mecánica de 200 rpm. El pH se mantuvo básico para garantizar la formación de la resina sin polimerizarse. Las resinas sintetizadas son líquidos altamente viscosos de color marrón rojizo con un pH que oscila entre 7.66 y 8. La viscosidad del producto es un factor clave en la variedad de aplicaciones potenciales de las resinas sintetizadas. Las resinas fueron únicamente miscibles en DMSO, y presentaron índices de refracción de 1.531– 1.498 a 24.6 °C.

Las resinas sintetizadas fueron secadas con bórax y caolín, los cuales se adicionaron a diferentes relaciones másicas para determinar el efecto de estos componentes sobre el tamaño de los sólidos formados. Finalmente, los sólidos fueron lavados con metanol en repetidas ocasiones y caracterizados mediante técnicas espectroscópicas de FT-IR-ATR, 1H RMN. Las resinas fenólicas pueden ser usadas en la preparación de membranas de carbón.

CHEMICAL CROSS-LINKING MODIFICATION OF 6FDA THIN FILM MEMBRANES

José Alberto Galicia Aguilar, Gabriel Hernández Rodríguez, Georgette Rebollar Pérez, Gerardo Cedillo Valverde, Salvador López Morales

A series of membranes were synthesized from 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA) and diamine components, varying the composition of the latter. The membranes were formed using synthesized polyimides prepared by polycondensation with equimolar amounts of the dianhydride and diamines. Different molar concentrations of the diamine monomers were investigated during the polyimide polymerization reaction. The molar ratios for the diamine components were as follows, 90:10, 80:20 and 70:30. The diamine components used were poly(hexafluoro dianhydride 4,4'-hexafluoro diamine) (6FPA), diaminopyridine (DAP) and diamino benzoic acid (DABA). The synthesized polyimides were thus prepared according to the following nominal composition 6FDA:6FPA:DAP and 6FDA:6FPA:DABA.

The polyimides obtained were characterized by nuclear magnetic resonance, FTIR, glass transition temperature using a DSC, and by molecular weight. The membranes were prepared by the evaporative-casting process. The chemical cross-linking modification was performed by immersing the 6FDA thin films in a 1,5-pentane diamine (PD) solution. The free fraction volume of the casted membranes was calculated by determining their density, and using the Bondi group contribution method. Gas permeation properties of initially casted and chemically modified polyimide membranes will be studied in a future.

BIODEGRADABLE POLYMERS BASED ON INDUSTRIAL POLYNORBORNENE (NORSOREX®), MODIFIED WITH NATURAL OILS

Araceli Martínez, Ricardo Clark-Tapia, Selena Gutiérrez, Mikhail A. Tlenkopatchev

New biodegradable polymers were synthesized by the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene (PNB) modified with vegetable oils, using bis(tricyclohexylphosphine)benzylidene ruthenium (IV) dichloride as catalyst. These polymers with addition 15% (PNB-15), 5% (PNB-5) and 4% (PNB-4) of natural oils showed yield ranges from 89 to 90% with molecular weights around $M_n \times 10^4$ and molecular weight distribution close to 2. Compared to polynorbornene, the biodegradable polymers showed improved mechanical properties.

On the other hand, biodegradation tests of polynorbornene, PNB-4, PNB-5 and PNB-15 were carried out using domestic waste compost. The PNB-4, PNB-5 and PNB-15 polymers showed significant weight loss, while the initial polynorbornene did not display detectable degradation.

The biodegradable polymers can be used in gas transport membranes. Gas permeability, diffusion and solubility coefficients of PNB-15 for He, O₂, N₂, CO₂ and CH₄ gases were studied.

SYNTHESIS AND GAS PERMEABILITY OF HIDROGENATED FLUORINE CONTAINING POLYNORBORNENE DICARBOXIMIDES

Jorge A. Cruz-Morales, Joel Vargas, Arlette A. Santiago, Mikhail A. Tlenkopatchev

In the last two decades, the use of engineering polymer membranes for the separation of gases and liquids has received a widespread attention[1], in this sense, polynorbornene derivatives with different substituents have been studied and their gas transport properties reported[2,3]. In particular, it is well known that materials such as polynorbornene dicarboximide with fluorine moieties show good permeability and gas separation factor as well as thermal and mechanical properties [4]. In this study we report the synthesis and ring opening metathesis polymerization (ROMP) of N-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-7exo-endo-norbornene-5,6-dicarboximide (1), using a Ru-alkylidene catalyst. Furthermore, we reduced the double bonds in the backbone of the resultant polymer 2 and report a comparative study of the gas permeability in membranes based on the unsaturated (2) and saturated (3) polymers, respectively. The gases studied were H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ and C₃H₆. It is seen that the hydrogenation of the polymer main chain in 2 decreases the free volume and therefore a small decrease in the gas permeability of polymer 3 is observed. In contrast, the gas permselectivity and the thermooxidative stability were considerably improved in the latter polymer.

[1] S. A. Stern, *J. Membrane Sci.* 1994, 94, 1.

[2] Y. P. Yampol'skii, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1993, 31, 1273.

[3] A. P. Contreras, M. A. Tlenkopatchev, et. al., *Polym. J.* 2002, 34, 49.

[4] A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, et. al., *J. Membrane Sci.* 2010, 361, 78.

PREPARACIÓN DE ELECTROLITOS BASE CERIA/ZIRCONIA PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Priscila Sifuentes Calvillo, Claudia A. Cortés Escobedo

Desde años atrás, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) han sido utilizadas para la generación de energía eléctrica, como una alternativa más de producir este servicio, sin la emisión de contaminantes tóxicos como NOX, SOX, COX etc.

Por esta razón, en este estudio de investigación se ha desarrollado la preparación de un electrolito con una solución sólida entre óxido de cerio y óxido de zirconio, los polvos se sintetizaron mediante el proceso sol-gel usando como precursores hexanitrito de cerio y propóxido de zirconio. Posteriormente se llevo a cabo la sinterización por arco eléctrico usando parámetros específicos hasta lograr un electrolito denso, obtener buenas densificaciones ayuda a que no haya una interconexión entre los gases de oxígeno y de hidrógeno al estar operando en una SOFC.

La caracterización estructural de los electrolitos se evaluó mediante difracción de rayos X, por otra parte las propiedades morfológicas se obtuvieron por microscopía electrónica de barrido y la evaluación de conducción iónica se midió a partir de espectroscopia de impedancia electroquímica.

EFECTO DEL GRADO DE ENTRECruzAMIENTO EN LA CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA DE MEMBRANAS HÍBRIDAS ORGÁNICAS-INORGÁNICAS A BASE DE POLIESTIRENO Y POLISILOXANOS

Gutiérrez Sánchez Alejandro, Mendoza Reyes León Guillermo, Aguilar Cordero Julio César, Rodríguez de San Miguel Guerrero Eduardo, Ocampo Flores Ana Lilia, De Gyves Marciniak Josefina

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico para hidrógeno y metanol constituyen una forma alterna de obtención de energía amigable con el medio ambiente. Uno de los componentes clave del ensamble de la celda es la membrana de intercambio protónico (PEM). Actualmente, el producto comercial más utilizado es el Nafion®, que es un polímero conductor de cadena perfluorinada hidrofóbica funcionalizada con grupos ácido sulfónico hidrofílicos. El Nafion presenta una alta conductividad a temperaturas bajas con humedades relativas altas, así como una buena estabilidad térmica, mecánica y química. Sin embargo, los elevados costos de producción y su baja conductividad a temperaturas altas impiden su comercialización masiva. Esto ha resultado en investigaciones sobre nuevos materiales con propiedades similares al Nafion pero con un menor costo de producción entre los cuales se encuentran los polímeros a base de hidrocarburos aromáticos sulfonados [1]. En estos polímeros se observa que en general la conductividad aumenta al incrementar el número de grupos sulfónicos, pero también aumenta la hidratación de la membrana y el hinchamiento de la misma provocando una disminución de sus propiedades mecánicas. Para controlar estos efectos se ha propuesto aumentar el entrecruzamiento dentro de la matriz del polímero [2].

En este trabajo se reporta la síntesis de membranas híbridas semi-interpenetrantes a base de poliestireno sulfonado y una fase orgánica-inorgánica de polisiloxanos con objeto de incrementar la estabilidad mecánica del polímero. El poliestireno sulfonado se obtuvo con distintos grados de sulfonación y se utilizó como la matriz orgánica para la incorporación de una red de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) comercial sólo y entrecruzado con feniltrimetoxisilano (FTMS) ó tetraetilortosilicato (TEOS) en diversas proporciones molares de PDMS:entrecruzante. Las membranas se caracterizaron utilizando diversas técnicas analíticas: FTIR, calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría, microscopía electroquímica de barrido y conductividad a distintas temperaturas y humedades relativas.

- [1]. S. M. Zaidi, S. Mikhailenko, G. Robertson, M. Guiver, S. Kaliaguine, *Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications*, *J. Membrane Sci.* 173 (2000) 17–34.
- [2]. A. K. Mishra, S. Bose, T. Kuila, N. H. Kim, J. H. Lee, *Silicate-based polymer-nanocomposite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells*, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 842–869.

DESARROLLO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMPOSITAS PARA INTERCAMBIO PROTÓNICO

Javier Guzmán Pantoja, Ana L. Ocampo Flores, Diego J. Guzmán-Lucero, Jorge F. Palomeque

Se realizó un estudio sobre la síntesis de membranas poliméricas de poli(éter imida), con relleno inorgánico de montmorillonita modificada con una sal cuaternaria de amonio e impregnadas con líquido iónico y ácido fosfórico. Los resultados preliminares muestran que la naturaleza del agente impregnante es determinante en el valor de conductividad protónica.

USO DEL PLEUROTUS OSTREATUS PARA LA SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA HÍBRIDA SINTÉTICO-NATURAL Y REMOCIÓN DE MANGANESO

Rosa Esperanza Moran Osorio, Verónica Saucedo Rivalcoba, José Armando Vargas
García

El proyecto está enfocado al estudio de los grupos funcionales que actúan como sitios activos de unión con el manganeso, en un polímero híbrido sintetizado a partir de una matriz de poliuretano injertado con aminoácidos provenientes del hongo Pleurotus ostreatus.

SCAFFOLDS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS (MEMBRANAS PARA USOS BIOMÉDICOS)

Ricardo Vera–Graziano, Federico J. Sabina–Ciscar, Alfredo Maciel–Cerde, Francisco Sánchez- Arevalo, Raúl Montiel-Campos, Nikola Batina, José M. Cornejo-Bravo, Atlantida Raya-Rivera, Filiberto Rivera Torres, Edwin Y Gómez–Pachón, Alida Ospina-Orejarena, Luis J. Villarreal-Gómez, Selene Alcántara-Barrera, Lizeth Ávila Gutiérrez, Rodolfo J. Romero-Aragón, Andrómeda AL Monrroy Brera

Nanofiber scaffolds made by electrospinning have useful characteristics in regenerative medicine such as physical properties; nanometric diameters; high surface/volume ratio close to those of living tissues; adhesion and growth of living cells. Several biocompatible polymers based on poly(L-lactic acid), Poli(ε-caprolactone), poly(carbonate-urethane), poly(glycol sebacate), poly(polyphosphazene), Quitosan, and collagen type-1, have been studied as scaffolds for tissue engineering due to their physicochemical and biological properties as well as simple processing. However, the electrospinning processing conditions to make the scaffolds induce important changes in morphology, properties and performance. Characterization and properties of the pure and functionalized polymers and the scaffolds were analyzed by GPC, MALLS, FTIR, NMR, XRD, SAX, AFM, SEM, HRTEM, DSC, DMA, and micro-mechanical tests. The scaffolds may present a hierarchical structure (depending on composition and processing) thus affecting their properties and performance. The effect of main processing parameters, scaffold geometry and nanofibers orientation on both morphology and properties, including biocompatibility, are discussed. Models for the prediction of the elastic properties of the materials are also presented.

[1] EY Gómez-Pachón, FM Sánchez-Arévalo, FJ Sabina-Ciscar, A Maciel-Cerde, R Montiel-Campos, N. Batina, I Morales Reyes, R Vera-Graziano, *Journal of Materials Science* 48 (2013) 8308–8319.

[2] E.C. Martínez-Ceballos 1, G. Martínez-Barrera 2, O. Olea-Mejía 3, R. Vera-Graziano, *Int. J. Polym. Sci. Vol. 2013, (2013) 1-7.*

[3] R. Vera-Graziano, A. Maciel-Cerde, EV Moreno-Rondon, A Ospina-Orejarena, EY Gomez-Pachon. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1373 (2012) imrc 11.1376-s11-09.*

TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE UNA INDUSTRIA DE LAMINADOS UTILIZANDO UN SISTEMA DE FILTRACIÓN CON MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

Zaragoza López P.S, Muro Urista C.R, Díaz Nava M.C, Ortega Aguilar R.E.

Dentro de los contaminantes de origen industrial, y que son prioritarios para su tratamiento debido a su grado de toxicidad, se encuentran las especies fenólicas. Estos compuestos poseen una alta estabilidad en el medio que las contiene, son de pequeño peso molecular y son difíciles de remover porque generalmente se hallan asociadas a otros compuestos. En los efluentes industriales se encuentran formando soluciones polares y apolares por su uso en la fabricación de resinas, plásticos, textiles y fibras de nylon y sintéticas. También son utilizadas como agente precursor para la obtención de alquilfenoles y polifenoles, para refinar petróleo, fabricar colorantes, taninos sintéticos y hormonas vegetales, entre otros. Además constituye la materia prima para la fabricación de jabones, inmunizantes para madera, quitaesmaltes, lacas, caucho, tinta y perfumes, causando serios impactos ambientales por su amplia aplicación.

En este trabajo se muestran los resultados del tratamiento de efluentes provenientes de la manufactura de resinas para laminados, los cuales presentan un alto contenido de compuestos fenólicos derivados de su uso en el tratamiento de la madera. El tratamiento consistió en un sistema de filtración continua con membranas tubulares de ultrafiltración, en el que se comparó el grado de depuración del efluente y la eficiencia de permeación de una membrana cerámica y otra polimérica con semejante umbral de corte.

ESTRATEGIA DE OPERACIÓN Y CONFIGURACIÓN DE UN BIORREACTOR CON MEMBRANA PARA LA REMOCIÓN DE MICRO-CONTAMINANTES

Alma C. Chávez Mejía, Diana González Tenorio, Francisco Torner y Blanca Jiménez

La presente investigación tuvo por objeto determinar la remoción de micro-contaminantes orgánicos, ello mediante el proceso de tratamiento basado en la tecnología de un biorreactor con nanofiltración. Este trabajo se enfocó a dos aspectos: en el primero, se estableció una estrategia de operación, experimentando con las condiciones hidrodinámicas del sistema de filtración y de la limpieza de este mismo. El segundo se estudio los fenómenos que predominan en la remoción de los micro-contaminantes: ácido salicílico, ibuprofeno, diclofenaco, estrona, nonilfenoles y triclosán en el proceso biológico y la operación de nanofiltración.

El estudio se realizó a nivel laboratorio, empleando agua residual, proveniente de la planta de tratamiento. Para un mejor entendimiento se evaluó por separado cada proceso que comprendió el tren de tratamiento. Primero para el biorreactor aerobio, se realizó una aclimatación por medio de un sistema en lote y en continuo. Una vez que se tuvo el sistema en continuo operando de forma adecuada se procedió a evaluar las condiciones hidrodinámicas de operación de la membrana, en específico el flux crítico, el flux sostenible y la presión transmembra. Posteriormente, se conjuntaron el proceso biológico y la operación unitaria nanofiltración para operar como un proceso de biorreactor con membrana externa (MBR) y se evaluaron diversas técnicas de limpieza con la finalidad de prolongar el uso de la membrana. Elegidas las condiciones de operación y de limpieza, se evaluó el desempeño de un biorreactor aerobio acoplado a una sedimentación secundaria y una nanofiltración como proceso terciario (PT) y se realizó una comparación del permeado de ambos procesos, el cual se pretende emplear para recargar el acuífero de la Cidudad de México.

El desempeño del cada proceso se evaluó mediante la remoción lograda de los SST, turbiedad, DQO, el COT y el contenido de nitrógeno amoniacal, entre otros. Para la segunda etapa del estudio se determinaron los micro-contaminantes orgánicos en las fases acuosas, en la biomasa del biorreactor y en la membrana. Simultáneamente se realizaron los balances de masas y se determinó la fracción adsorbida y la fracción biodegradada en cada sistema (biorreactor biológico continuo, MBR y PT).

Con base en los resultados se determinó que el proceso debe operar con un intervalo de flux sustentable entre 1.69 a 2.53 bars y por debajo de la presión transmembrana a la que ocurre el flux crítico (3.2 bars), además, la limpieza utilizar la limpieza de aire a co-corriente permanente, para prolongar el tiempo de la vida de la membrana en 24 días en el MBR y 32 en el PT. Bajo estas condiciones se genera un permeado con 14,5 mg/L de COT, 11.9 mg/L de DQO y 0.11 mg/L de NH_4^+ para el primer caso y de 6.0 mg/L de COT, 9.8 mg/L de DQO y 0.02 mg/L de NH_4^+ para el segundo.

Respecto a los micro-contaminantes orgánicos la remoción obtenida en el proceso MBR es para el ácido salicílico 96.7%, diclofenaco 76.1%, triclosán 96.1 %, nonilfenoles 93.3 %, ibuprofeno 98.7% y estrona 98.1%. En el caso de la configuración de PT la eficiencia fue la siguiente: ácido salicílico 97.9%, diclofenaco 93.2%, triclosán 98.7 %, nonilfenoles 98.4%, ibuprofeno 100% y estrona 95.9%. En ambos casos (MBR y PT) para los primeros cuatro compuestos el proceso que predomina en la remoción es la biodegradación y para los últimos dos la sorción juega un papel importante para que ocurra la biodegradación.

POTABILIZACIÓN DE UNA FUENTE NO CONVENCIONAL MEDIANTE UN SISTEMA DE MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN: REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y SALINIDAD

Alma Chávez Mejía, Francisco Torner, JE Becerril, JA Barrios, Catalina Maya y Blanca Jiménez

El objetivo del trabajo fue establecer la efectividad del tren de tratamiento a base de membranas de nanotecnología para producir un agua potable segura en términos del contenido de contaminantes orgánicos; ácido salicílico, carbamazepina, ibuprofeno, gemfibrozil, triclosán, mezcla de nonilfenoles, bisfenol A y dietilhexil ftalato; materia orgánica medida como Carbono Orgánico Total (COT) y Demanda Química de Oxígeno (COD), la Dureza total y los Sólidos Disueltos Totales (SDT). El sistema se alimentó con el agua de un acuífero que se recarga con aguas residuales sin tratamiento, la importancia del estudio radica que en un futuro dicha fuente se pretende utilizar como suministro a la Ciudad de México. Considerando que las necesidades de aprovisionamiento de agua potable para los habitantes de la ZMCM siguen en aumento, se ha planteado las necesidades de uso de fuentes alternas de abastecimiento aledañas a la Ciudad. Dentro de éstas, destaca el empleo del agua del acuífero del valle de Tula, ubicando a 85 km al norte de la Ciudad, este acuífero tiene la particularidad de haberse formado mediante la recarga artificial incidental con las aguas residuales sin tratamiento que se descargan de la Ciudad de México que se emplean para riego agrícola en la región desde hace más de 120 años.

La planta piloto evaluada fue instalada en un manantial del valle de Tula y que sirve como fuente de abastecimiento para la población local y de acuerdo con diversos estudios (Gibson 2007 y Chavez 2011) presenta trazas de contaminantes orgánicos emergentes (COE). El esquema de tratamiento se constituye por el sistema de bombeo, el prefiltrado (poli bicarbonato de 5 μm de tamaño de poro), la suavización (30,000 granos de resina de intercambio iónico) y el módulo de membranas [NF270, de Poliamida con permeado alto de iones monovalentes (Na^+ , K^+ , Cl^-), medio para dureza (Ca^{2+} y Mg^{2+}) de la marca Dow Chemical Company]. Además, el piloto contó con una válvula de control de la presión de operación y la instrumentación para la

medición de flujos, pH, SDT y la presión en distintos puntos del sistema. El piloto fue se trabajó con una presión operativa de 170 psi a lo largo del experimento.

Como parte del desempeño del sistema piloto, diversos parámetros convencionales se siguieron a lo largo del tiempo de 800 horas de operación, a saber la conductividad, la dureza, la (DQO), el COT, los SDT, el pH y la absorbancia UV a 254 nm. Así mismo, se determinó la concentración de los COE mediante la técnica de extracción en fase sólida y detección de gases acoplado a un detector de espectrometría de masas marca Agilent®. Todos los reactivos utilizados para extracción y procesamiento de las muestras del reactor fueron grado analítico y, en el caso de los solventes, grado HPLC. El desempeño del tren de tratamiento se evaluó en un periodo de 800 horas de operación, se incluye además, la calidad del agua de rechazo generado. En lo que respecta a la dureza, se observa que en el sistema se ha eliminado prácticamente todo el contenido original del manantial (488 mg/L), en mayor grado este se eliminó durante la suavización (92% de remoción). En relación a la materia orgánica se determinó que pese a la gran variabilidad del contenido de la DQO, esta se redujo en un 82%, mientras el COT lo hizo en un 92%, para este último parámetro hubo un incremento en la concentración durante la etapa de suavización como resultado de una decoloración de monómeros, colorantes y plastificantes en la resina, asimismo, se observó que en el manantial presentó una gran variabilidad de ambos parámetros a lo largo del día, como resultado de la presencia de algas en la fuente, alterando con ello las características organolépticas. En lo que se refiere a los contaminantes emergentes, en la fuente (manantial) no se detectó la presencia de hormonas como el naproxeno, diclofenaco, y butilbencil ftalato. Durante la etapa de tratamiento, la nanofiltración (membrana NF-270) fue posible remover totalmente (100%) la carbamazepina, triclosán, la mezcla de nonilfenoles e ibuprofeno y de manera parcial el bisfenol A, el gemfibrozil y el ácido salicílico (en ese orden).

Adicionalmente, para el rechazo (solución acuosa con salinidad y contenido orgánico altos) se exploró la posibilidad de tratamiento mediante un sistema de fotodegradación con Luz UV 254 nm (1180 THz), con los resultados obtenidos se establece que con el método empleado se producen remociones marginales del contenido de materia orgánica entre la entrada y la salida del fotorreactor, lo que implica una mineralización casi nula para todas las condiciones operacionales estudiadas

(diferentes tiempos de retención), pero se promueve la remoción total de los contaminantes emergentes (datos no presentados).

Con base en los resultados se establece que el tren probado a base de nanofiltración mostró una gran efectividad para la remoción de contaminantes, reflejándose en la reducción en los valores de diversos parámetros convencionales, así como en la remoción de algunos de los contaminantes emergentes teniendo la siguiente selectividad: Carbamazepina, Triclosán, Ibuprofeno y Mezcla de nonilfenoles, > Bisfenol A (88%) y Gemfibrozil (74%) y una selectividad marginal al Ácido Salicílico (37%). Así mismo se alcanzan remociones el 92% del COT, 60% del SDT, 91% de la alcalinidad y 75% de conductividad, remociones que aseguran que el agua filtrada cumpla con la norma tanto de agua potable (NOM 127 SSA1 1994) como de inyección al acuífero (NOM-014-CONAGUA-2003).

El rechazo de la nanofiltración contendrá es una mezcla básica con alta salinidad y alto contenido de contaminantes emergentes por lo que su manejo deberá estar contemplado dentro del tratamiento integral de la fuente no convencional para la producción de un agua segura.

REMOCIÓN SELECTIVA DE BORO DESDE AGUA DEL NORTE DE CHILE A TRAVÉS DE POLÍMEROS BASADOS EN GRUPOS N-METIL-D-GLUCAMINA Y MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

Julio Sánchez¹, Bernabé L. Rivas¹, Joanna Wolska², Marek Bryjak²,
Eren Yörükoğlu³, Nalan Kabay³

¹: Departamento de Polímeros, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile.

²: Wroclaw University of Technology
e-mail: juliosanchez@udec.cl

El boro se encuentra ampliamente distribuido en el medio ambiente y la presencia de este elemento preocupa a la comunidad científica, debido a su efecto en organismos vivos, especialmente en el caso de las plantas. Una baja concentración de boro es necesaria para el crecimiento de las plantas, mientras que su cantidad excesiva puede ser tóxica. El boro es un elemento esencial en la dieta humana, pero la función bioquímica específica aún no se identifica.

En este trabajo se realizó la remoción selectiva de boro desde agua simulada y natural del norte de Chile mediante la técnica ultrafiltración asistida por polímero, utilizando el método lavado y de enriquecimiento. El material extractante de boro es el polímero soluble en agua que contiene grupos funcionales de N-metil-D-glucamina (NMG). Este polímero fue sintetizado y caracterizado en el laboratorio. El agua utilizada en este estudio fue el agua potable de las ciudades de Calama y Tocopilla, que contienen boro (5 mg/L), arsénico (5 µg/L) y altas concentraciones de cloruros (250 – 300 mg/L). Los experimentos de remoción de boro se llevaron a cabo a través de membranas de ultrafiltración de celulosa a 1 bar de presión. Mediante el método del lavado se estudió la influencia del pH, relación molar polímero: boro y la presencia de iones interferentes.

Los resultados mostraron una mayor capacidad de retención de boro (60%) a pH 9.5 con el polímero basado en NMG. La relación molar óptima polímero:boro fue de 40:1. Los experimentos de selectividad mostraron que la presencia de iones interferentes no afectó a la capacidad de remoción de boro.

La capacidad máxima de retención de boro se determinó por el método de enriquecimiento, se obtuvo un valor entre 2 a 4 mg de boro retenido por gramo de polímero para el agua potable de Calama y Tocopilla.

Finalmente, se realizó el estudio de sorción-desorción, variando el pH. Los resultados mostraron que el polímero es capaz de liberar el boro retenido a pH ácido y recuperar su capacidad extractante en un segundo ciclo de remoción a pH básico.

Agradecimientos: Los autores agradecen a Marie Curie Actions –CHILTURPOL2, FONDECYT (N° 1110079), PIA (Anillo ACT-130). JS agradece a FONDECYT (postdoctoral 3120048) y CIPA.

REMOCIÓN DE NONILFENOLES DE UN EFLUENTE BIOLÓGICO SECUNDARIO MEDIANTE EL ACOPLAMIENTO DE LOS PROCESOS OZONO-FILTRACIÓN EN MEMBRANAS (UF)

Ignacio Monje-Ramírez, M.T. Orta Ledesma, Raúl Ramírez-Hermenegildo

Dadas las afectaciones que causan en el ambiente y en la salud pública, existe un interés creciente en los denominados contaminantes emergentes presentes en aguas residuales, en especial aquellos compuestos con efecto disruptor endocrino como los nonilfenoles (alquilfenoles). Su presencia en el ambiente (aguas superficiales, acuíferos, aguas residuales, suelos) obedece en parte a la limitada efectividad del tratamiento convencional que reciben las aguas residuales. Estudios realizados en plantas del Distrito Federal, indican que los procesos de depuración aplicados, logran remover sólo parcialmente este tipo de compuestos (Molina y Buitrón 2008). La Agencia de Protección al Medio Ambiente de los Estados Unidos (USEPA, 2005) ha reconocido los riesgos que representa los nonilfenoles en ambientes acuáticos y recomienda concentraciones en agua superficial $< 6.6 \mu\text{g/L}$. El propósito de esta investigación fue estudiar la remoción de nonilfenoles de un efluente biológico secundario acoplando la oxidación con ozono al proceso de ultrafiltración (UF) con membrana. Las pruebas se realizaron en una membrana comercial de fibra hueca escala laboratorio (ZeeWeed-1, Bench Test Unit) y, el acoplamiento al proceso de oxidación fue evaluado mediante un diseño de experimentos factorial (3k) aplicando dos factores de diseño; la dosis de ozono como etapa de pre-tratamiento y el flujo de agua en el proceso de filtración, cada factor con tres niveles respectivamente. La identificación y cuantificación de nonilfenoles fue realizada por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), encontrándose en el efluente secundario concentraciones del orden de $105 \mu\text{g/L}$. Entre los resultados más sobresalientes destaca lo siguiente. El proceso de ultrafiltración por sí solo es capaz de remover la concentración inicial de nonilfenoles hasta en un 51% después de las tres horas de operación, jugando un papel importante la adsorción de surfactantes en primer lugar sobre la concentración de polarización y con el paso del tiempo en la torta o gel, suceso asociado al ensuciamiento de membranas (Bing-zhi et al., 2007). Sin embargo, durante el proceso de filtración y producto del taponamiento de la

membrana, la presión de membrana aumenta linealmente en función de tiempo, alcanzando el valor máximo recomendado por el fabricante (65kPa) a las 10.8 h de operación. En este sentido la aplicación de bajas dosis de ozono como etapa de pre-tratamiento, mejora el desempeño de membrana, incrementando significativamente el tiempo de operación hasta 34.2 horas y la eficiencia de remoción de los contaminantes. Con el acoplamiento ozono-UF la remoción de nonilfenoles se incrementa al 57% así como también se tienen beneficios adicionales en la calidad de efluente tratado, obteniendo remociones del 82% en color, 87% de turbiedad y 42% DQO. Adicionalmente se valoró el efecto del ozono como ayuda en la mejora de la biodegradabilidad del rechazo de filtración, los resultados muestran que es posible aumentar la relación DBO5/DQO de 0.08 en el concentrado a valores de DBO/DQO de 0.4 con dosis de ozono de 60mg/L.

Referencias:

- Bing-zhi D, Lin W, Nai-yun G. (2008). The removal of bisphenol A by ultrafiltration. *Desalination*. 221, 312–317.
- Molina D, Buitrón G. (2008). Evaluación de la remoción de nonilfenol en 4 plantas de tratamiento de aguas residuales del D.F. *Memorias XVI congreso nacional de ingeniería sanitaria y ciencias ambientales, Ciudad de México, 21-26 de abril 2008*.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2005) *Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Nonylphenol – FINAL*. CAS Registry Number 84852-15-3; CAS Registry Number 25154-52-3.

IMPACTO DE LA TASA DE AIRECIÓN SOBRE EL FUNCIONAMIENTO DE LOS REACTORES BIOLÓGICOS CON MEMBRANAS (RBM) APLICADOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES: RBM CONVENCIONAL E HÍBRIDO

José Edgardo Prado Viramontes, Pabel Cervantes-Avilés, Leticia Rodríguez-Hernández,
Arodí Bernal-Martínez y Germán Cuevas-Rodríguez*

Los reactores biológicos de membrana (RBM) son una de las tecnologías más prometedoras para el tratamiento y reúso de las aguas residuales tratadas. Actualmente, el número de aplicaciones de los RBM se ha ido extendiendo a nivel mundial. Esto se debe a que se obtienen efluentes o permeados de muy alta calidad, los cuales están en función del tipo de membrana utilizada en el bioreactor, así como de las condiciones de operación manejadas en el sistema. Sin embargo, actualmente una de las principales desventajas de los RBMs es el alto consumo energético, causado principalmente por los grandes caudales de aire que hay que suministrar para disminuir el taponamiento de los poros de las membranas y proporcionar el oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica presente en reactor. Aunado a todo esto, los costos que hay que pagar por las membranas, factor que se ha visto disminuido por la entrada de China al mercado de las membranas. Algunas investigaciones realizada recomienda tasas de aireación específica (SAD) para los RBM menores a 1 m³/m².h (0.2-0.8) para no tener problemas de taponamiento de las membranas, sin embargo esto no se ha aplicado en todos los estudios. Por lo que es necesario conocer cómo afecta la SAD sobre el funcionamiento de los RBM. El objetivo de esta investigación fue evaluar cuál es el efecto de la demanda de aireación específica sobre el funcionamiento de RBM, RBM convencional y RBM híbrido. El experimento se realizó seleccionando tres valores de flujo de aire (2L/min, 4 L/min, 6 L/min), equivalentes a una demanda específica de aire por área de membrana (SAD) de 3.10 L/m².h (2 L/min), 6.2 L/m².h (4 L/min) y 9.34 L/m².h (6 L/min), respectivamente. El experimento se realizó en dos reactores biológicos con membranas (RBM), un RBM convencional y un RBM híbrido. Ambos con un módulo con membranas de microfiltración. Ambos reactores fueron operados con un valor de carga orgánica de 1 KgDQO/m³•d. La experimentación se llevó a cabo con agua residual sintética y los parámetros que se midieron fueron: DQO, DBO, SST, NT, Amonio, Nitratos, Oxígeno Disuelto, Turbidez, así como la PTM

Resistencia, Permeado. Los resultados obtenidos muestran que existe una relación directa entre el SAD y el taponamiento de las membranas, disminuyendo este taponamiento al incrementar la tasa de aireación. Respecto a la eliminación de los contaminantes se pudo observar que los porcentajes de eliminación de materia orgánica medida como DQO permanecieron estable durante los tres SAD experimentados. La aplicación de SAD bajos dificulta llevar a cabo una buena remoción de los compuestos de nitrógeno, además de afectar la hidrodinámica en el reactor.

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS EN UN REACTOR BIOLÓGICO CON MEMBRANAS (RBM): INFLUENCIA DE LA CARGA ORGÁNICA

Torres-Chávez Isabel, Bernal-Martínez Arodí, Cuevas-Rodríguez Germán

En este estudio se investigó el efecto que tiene la carga orgánica aplicada sobre el ensuciamiento de la membranas y la calidad del permeado obtenido a partir del RBM convencional (lodos activados y módulo con membranas sumergidas) trabajando con diferentes valores de carga orgánica. El estudio se llevó a cabo en un RBM a nivel laboratorio durante un tiempo de 300 días de experimentación continua. Durante este tiempo, el sistema se operó con tres diferentes valores de carga orgánica (CO) 0.51, 0.97, 2.07 kgDQO/m³d. El TRH manejado en el reactor fue de 5 días para los tres valores de carga. Los sistemas se alimentaron con agua residual sintética. La permeabilidad (K), así como los porcentajes de remoción de los macronutrientes (DQO y nitrógeno total) fueron los principales parámetros analizados para evaluar el funcionamiento del RBM. Los resultados obtenidos muestran un efecto muy marcado de la carga orgánica sobre la permeabilidad de las membranas siendo está mucho mejor trabajando con la COII y COIII. Se pudo observar que la K inicial en la etapa COI fue de 74.65 L/m²•h•bar y disminuyó hasta 43.37 L/m²•h•bar, que representa una disminución en la permeabilidad del 41.9%, la K inicial en la etapa COII fue de 110.87 L/m²•h•bar y aumentó hasta 213.77 L/m²•h•bar, que representa un aumento de 92% en la permeabilidad y la K inicial en la etapa COIII fue de 157.86 L/m²•h•bar y disminuyó hasta 83.63 L/m²•h•bar que representa una pérdida de permeabilidad de 47%. Respecto a la remoción de los nutrientes se observó que La DQO se redujo en un 98.66% en promedio tras la exposición a las tres cargas orgánicas. La nitrificación fue completa y hasta el 90, 95 y 65% del nitrógeno total pudo ser desnitrificado en cada etapa respectivamente. Lo cual indica que el mejor valor de CO para trabajar en un RBM convencional que se utiliza para el tratamiento de aguas residuales puede ser operado con un valor de carga orgánica aplicada de 0.97 kgDQO/m³d.

GENERACIÓN DE PRESIÓN TRANSMEMBRANA MEDIANTE COLUMNA DE AGUA Y POR VACÍO: EFECTO SOBRE EL DESEMPEÑO DE LA FILTRACIÓN DINÁMICA DE EFLUENTE TRATADO POR VÍA ANAEROBIA

José González-Ortega, Daniel de los Cobos Vasconcelos, Adalberto Noyola Robles

El uso de biorreactores anaerobios de membrana en tratamiento de agua residual ha sido limitado debido al problema del taponamiento de la membrana. La filtración dinámica convierte esta desventaja en ventaja y aprovecha la capa taponante formada como una membrana secundaria, pero su reto consiste en identificar las condiciones apropiadas para su formación y operación.

Se presentan los resultados de la operación de dos módulos de filtración dinámica anaerobia mismos que trataron agua residual real pretratada por un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB). Un módulo operó con una presión transmembrana (PTM) constante de 12 kPa generada por una columna hidrostática dentro de un reactor UASB y el otro con una PTM comparable pero generada por succión mediante una bomba peristáltica.

Los propósitos del estudio fueron conocer la influencia de la forma de generar la PTM en la operación de la membrana dinámica y evaluar su alcance en términos de flux y remoción de turbiedad. Los resultados sugieren que la presión por succión permite mayores valores de flux pero incrementa el paso de sólidos hasta el permeado menguando la calidad del mismo; en contraste la PTM generada por columna de agua logra mayor remoción a expensas de un menor flux.

DEGRADACIÓN DEL COLORANTE AZUL ÁCIDO 129 UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 SOPORTADAS EN MEMBRANAS DE MICROFILTRACIÓN

Pilar González Muñoz, Fabiola Valeria Arias Ruiz, Gustavo Rangel Porras,
Antonio Reyes Aguilera

El TiO_2 es un fotocatalizador muy conocido, químicamente y biológicamente inerte. La velocidad de degradación de TiO_2 en la fotocatálisis heterogénea depende de la capacidad de adsorción, que está asociada con la superficie específica. Sin embargo, hay algunas restricciones utilizando las nanopartículas de TiO_2 , tales como inmovilización, dispersión de las nanopartículas y problemas de reciclaje. Estos problemas se han resuelto mediante el apoyo de partículas nanométricas de TiO_2 incorporadas a materiales mesoporosos. Las membranas de microfiltración pueden hacer el papel de material mesoporoso, depositando las nanopartículas de TiO_2 sobre las mismas, logrando que el área superficial del catalizador sea mayor y por lo tanto incrementa su efecto catalítico.

El objetivo de este trabajo es soportar nanopartículas de TiO_2 , en membranas de Microfiltración, y probar su eficiencia en la degradación del colorante azul ácido 129. Se estudiaron diversos factores que afectan la eficiencia de la degradación tales como el polímero que compone la membrana, pH y concentración del colorante en solución. Determinando que el uso de una membrana de poliétersulfona, un pH de 1.5 y una concentración de 10 ppm, proporciona un mejor desempeño de la membrana en la degradación del colorante.

EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE CU (II) EN MEDIOS ACUOSOS A TRAVÉS DE DISPOSITIVOS DE MEMBRANA LÍQUIDA SOPORTADA (MLS) Y DOS ESPECIES DE MICROALGAS (SCENEDESMUS ACUTUS Y SELENASTRUM CAPRICORNUTUM)

Erik Alberto Rodríguez Morales, Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, Josefina De Gyves y Marciniak

En la actualidad son pocas las técnicas analíticas empleadas para evaluar la biodisponibilidad de metales tóxicos en ambientes acuosos (como gradientes difusivos en películas delgadas, DGT, y voltamperometrías de redisolución anódica, VRA, principalmente); sin embargo se ha demostrado que los sistemas de membranas líquidas soportadas (MLS) pueden ser utilizados para emular la extracción de metales por organismos biológicos. En este trabajo se evaluó y comparó la biodisponibilidad de Cu (II) bajo la influencia de diversos factores (pH, Calcio, Ácidos húmicos y Citrato) empleando dispositivos de membrana líquida soportada de fibra hueca (MLSFH) y dos especies de microalgas (Scenedesmus acutus y Selenastrum capricornutum) como sistemas biológicos de referencia. Los resultados obtenidos demuestran que la biodisponibilidad de Cu (II) decrece conforme el pH de la disolución acuosa aumenta (5.5 a 9.0) y también con la presencia de los ligantes orgánicos (ácido húmico y citratos) en los sistemas químicos y biológicos evaluados; sin embargo la presencia de Calcio, que contribuye en la dureza del agua, no tuvo un efecto significativo en la biodisponibilidad del metal tanto en los dispositivos de MLSFH como en las microalgas. Estos resultados demuestran que los dispositivos de MLSFH empleando como agente extractante al Kelex-100 pueden ser utilizados para evaluar la biodisponibilidad de Cu (II) en ambientes acuosos.

ESTUDIO DE LA CLARIFICACIÓN DE HIDROLIZADOS DE BAGAZO DE CAÑA POR ULTRAFILTRACIÓN TANGENCIAL CON MEMBRANAS CERÁMICAS

Luis David Mendoza Galán, José Armando Vargas García, Verónica Saucedo Rivalcoba, Gerardo Villalva Fragoso

El uso de tecnologías de membranas y detoxificación fisicoquímica como estrategias de pretratamiento en hidrolizados de bagazo de caña para la producción de bioetanol ha sido estudiado previamente por parte de este grupo de trabajo. En este sentido, el pretratamiento secuencial permitió obtener una reducción de color y de los agentes inhibitorios mayor al 90% (97.16, 91.46, 98.5 y 99.0% para color, ácido acético, fenoles y furanos respectivamente) y con una mínima pérdida de azúcares (3.9%) utilizando membranas poliméricas de Polietersulfona (PES) de 150 kDa. Sin embargo una problemática con el uso de membranas poliméricas es que debido a su estructura son fácilmente deformables a elevados flujos de alimentación, temperaturas y presión transmembrana, y son susceptibles a lavados químicos. En comparación con las membranas poliméricas, las membranas inorgánicas (cerámica y mineral) presentan una mayor estabilidad física y química, y su estructura granular e indeformable permite su aplicación en mayores rangos de condiciones de operación. Debido a lo anterior, en este proyecto se evaluó la clarificación de hidrolizados de bagazo de caña por ultrafiltración tangencial con membranas cerámicas. El BC fue hidrolizado con H₂SO₄ al 2% (S/L 1:6). Posteriormente el BHC se detoxificó por ajuste del pH con Ca(OH)₂ a 5.5 y consecutivamente por contacto con carbón activado (2%) durante 30 min. Para la clarificación del BHC, se utilizó una membrana cerámica tubular membralox (TiO₂) de Ultrafiltración (UF) con D_p=200 kDa a presión transmembrana de 5, 10 y 15 PSI, y flujo de alimentación de 500, 750 y 1000 mlmin⁻¹, utilizando un sistema tubular tangencial Membralox 1T1-70. El desempeño de las membranas cerámicas durante la clarificación de los hidrolizados se evaluó en términos de flux de permeado, resistencia de la membrana al transporte y calidad del clarificado (reducción de color, concentración de azúcares y reducción de agentes inhibitorios). El flux de permeado se determinó por la evolución en peso del permeado con el programa Windwedge (ver 3.0, TAL Technologies Inc.). Las propiedades de transporte durante la UF con las membranas cerámicas se determinaron utilizando el Modelo de Resistencias en Serie

(MRS). La calidad del clarificado se determinó por la evolución de ácido acético, color, azúcares reductores, fenoles y furanos mediante el método de volumetría ácido base y por los métodos espectrofotométricos ICUMSA ($\lambda=420$ nm), DNS ($\lambda=540$ nm), azul de prusiano ($\lambda=700$ nm) y furanos en hidrolizados ácidos ($\lambda=284, 320$ nm). Los resultados de flux de permeado y MRS permitieron sugerir que los valores de flux de permeado más altos y la menor resistencia de la membrana al transporte se presentó con un flujo de alimentación de $1000 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y a presión transmembrana de 15 PSI. Los resultados también mostraron que la detoxificación preliminar, no sólo mejoró significativamente el flux de permeado y la reducción de la capa de polarización durante la clarificación, sino también la remoción de sólidos y la calidad del hidrolizado clarificado. En este sentido, la aplicación de la membrana cerámica en la clarificación del BHC permitió obtener una reducción de color y de los agentes inhibitorios mayor al 95% (99.54, 95.07, 99.25 y 99.35% para color, ácido acético, fenoles y furanos respectivamente) y con una mínima pérdida de azúcares (3.05%). La aplicación de membranas cerámicas como estrategia de pretratamiento mejoró los resultados obtenidos con membranas poliméricas en este grupo de trabajo, con la ventaja adicional de su resistencia química y mecánica, permitiendo obtener un BHC clarificado, que podría reducir significativamente el ensuciamiento y la formación de sedimentos durante la etapa de concentración de azúcares fermentables para su aprovechamiento en la producción de bioetanol.

USO DE TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS Y DETOXIFICACIÓN FÍSICOQUÍMICA COMO ESTRATEGIAS DE PRETRATAMIENTO EN HIDROLIZADOS DE BAGAZO DE CAÑA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL

Gerardo Villalva Fragoso, José Armando Vargas García, Verónica Saucedo Rivalcoba

El bagazo de caña (BC) es una alternativa atractiva para la producción de bioetanol de segunda generación. Sin embargo, su aplicación en el proceso fermentativo esta condicionada a la remoción de agentes inhibitorios (furanos, fenoles y ácido acético) producto de la hidrólisis química, así como a la concentración de los azúcares fermentables. La remoción de sólidos suspendidos en hidrolizados de bagazo de caña (BHC) por métodos convencionales (detoxificación química y evaporación térmica), presenta formación de floculos y sedimentos; generando bajos rendimientos en azúcares fermentables y remoción de inhibidores. En este sentido los procesos de membranas permiten la remoción selectiva de componentes, a condiciones normales y no presentan cambio de fase por efecto térmico. La combinación de estos procesos con agentes detoxificantes y de adsorción como el carbón activado es una estrategia secuencial que se ha utilizado exitosamente en la clarificación de jugos de fruta, que no se ha evaluado en BHC y que podría garantizar la calidad del clarificado de BHC. En este proyecto se evaluó el uso de tecnologías de membranas y detoxificación fisicoquímica como estrategias de pretratamiento en hidrolizados de bagazo de caña para la producción de bioetanol. La hidrólisis del BC se realizó por hidrólisis ácida con H_2SO_4 al 2% (S/L 1:6) y la detoxificación fisicoquímica del BHC por ajuste del pH con $Ca(OH)_2$ a 5.5. Posteriormente, se puso en contacto con carbón activado al 2% durante 30 min. Para la clarificación del BHC, se utilizaron membranas poliméricas planas de Ultrafiltración (UF) de Polieter sulfona (PES) con $D_p = 150, 100$ y 50 kDa a presión transmembrana de 5, 10 y 15 PSI, utilizando un sistema de flujo pistón Amicon Millipore. El efecto del pretratamiento secuencial (tecnología de membrana-detoxificación fisicoquímica) en BHC se evaluó en términos de flux de permeado y resistencia de la membrana al transporte, calidad del clarificado (reducción de color), concentración de azúcares y reducción de agentes inhibitorios. Las determinaciones de ácido acético, color, azúcares reductores, fenoles y furanos se determinaron por el método volumetría ácido base y por los métodos espectrofotométricos ICUMSA ($\lambda = 420$

nm), DNS ($\lambda=540$ nm), azul de prusiano ($\lambda=700$ nm) y furanos en hidrolizados ácidos ($\lambda=284, 320$ nm), en cada etapa de la detoxificación fisicoquímica y la clarificación con UF. El flux de permeado se obtuvo por la evolución en la ganancia de peso del permeado mediante el programa Windwedge (ver 3.0, TAL Technologies Inc.). Las propiedades de transporte en la UF se determinaron utilizando el Modelo de Resistencias en Serie. Los resultados obtenidos mostraron que los valores de flux de permeado más altos y la menor resistencia de la membrana al transporte se presentó con la membrana de 150 kDa y a presión transmembrana de 15 PSI. Por otra parte, los resultados de los análisis realizados permitieron sugerir que la detoxificación fisicoquímica previo a la UF, no sólo mejoró el flux de permeado, sino también la remoción de sólidos y la calidad del hidrolizado clarificado. En este sentido, el pretratamiento secuencial permitió obtener una reducción de color y de los agentes inhibitorios mayor al 90% (97.16, 91.46, 98.5 y 99.0% para color, ácido acético, fenoles y furanos respectivamente) y con una mínima pérdida de azúcares (3.9%). Los resultados de este trabajo permiten sugerir que la estrategia de pretratamiento propuesta (UF-detoxificación fisicoquímica) es una alternativa atractiva que permite obtener un BHC clarificado, que podría reducir significativamente el ensuciamiento y la formación de sedimentos durante la etapa de concentración de azúcares fermentables, y facilitar el uso de materias primas de segunda generación en la producción biotecnológica de etanol.

EFFECTO DEL PH Y LA FUERZA IÓNICA SOBRE EL POTENCIAL ZETA Y EL DESEMPEÑO DE MEMBRANAS CERÁMICAS DE MICROFILTRACIÓN

Violeta Carpintero-Tepole, Edmundo Brito-De la Fuente, Beatriz Torrestiana-Sánchez

Las membranas cerámicas de microfiltración (MF) de nueva generación (TiO_2/ZrO_2) proporcionan mayor permeabilidad y selectividad por el comportamiento anfotérico que presentan. Su desempeño depende fuertemente del tipo de interacciones soluto-membrana, particularmente cuando las soluciones o mezclas a procesar contienen solutos que poseen carga. El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto del pH (5.0 - 8.0) y la fuerza iónica (NaCl: 0.001- 0.03 M) sobre el potencial zeta (ζ) y el desempeño (flux y selectividad) de membranas cerámicas de MF (0.2 y 0.8 μm). El potencial ζ de las membranas se determinó empleando el método electroviscoso. Los resultados de este trabajo permitieron identificar el punto isoeléctrico de las membranas y explicar los cambios observados en el flux y la selectividad de éstas, en función del pH y de la fuerza iónica de las soluciones. Se demostró además que el comportamiento de membranas cerámicas de microfiltración puede ser descrito usando el principio de exclusión de Donnan.

SEPARACIÓN DE ETANOL POR PERVAPORACIÓN USANDO UNA MEMBRANA HÍBRIDA DE PDMS-PI-PET

Ma. Elizabeth Delfin-Ruíz, Ma. Guadalupe Aguilar-Uscanga, Patricia G. Mendoza-García, Beatriz Torrestiana Sánchez

La Pervaporación (PV) representa una alternativa para la remoción selectiva de etanol en un proceso acoplado fermentación-recuperación, eliminando la inhibición por producto e incrementando la productividad del proceso. En este trabajo se evaluó la efectividad de una membrana de PV híbrida de polidimetilsiloxano-poliimida-poliétertereftalato (PDMS-PI-PET) de espiral enrollado, en la separación de etanol. Se determinó la influencia de la concentración de etanol en la solución de alimentación, la temperatura, el pH y los componentes del medio de cultivo obtenidos al final de la fermentación, sobre el flux de permeado y la selectividad de la membrana. Los experimentos se llevaron a cabo empleando soluciones modelo etanol-agua y del medio de cultivo, para separar el efecto de los componentes de los caldos reales de fermentación. Los resultados obtenidos con las soluciones modelo señalaron que la variable que tuvo mayor efecto en el flux de permeado fue la concentración de etanol, mientras que la selectividad fue principalmente afectada por la temperatura. Por otro lado, los componentes del medio de cultivo y el cambio de pH en la solución, afectaron tanto la selectividad como el flux de permeado.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE LA FASE ORGÁNICA EN UN PROCESO DE EXTRACCIÓN CON DISOLVENTE NO DISPERSIVA

Juan Ernesto Ramírez Juárez, Julián González Trinidad, Hugo Enrique Júnez Ferreira, Héctor Alfredo Martínez Robles, Dagoberto Chávez Carlos

En este trabajo se estudia el efecto de la temperatura de la fase orgánica sobre la remoción de zinc de una solución acuosa en el proceso de extracción con disolvente no dispersiva (NDSX). Este proceso de NDSX incluye como soporte una membrana tubular hidrofóbica de marca ACCUREL PP V8/2HF de polipropileno, con un diámetro interno de 5550 μm y un espesor de 1550 μm . La membrana está instalada en la parte interna de un reactor tubular de media pulgada de diámetro. Por la parte interna de la membrana circula la solución acuosa con Zn(II) , y por el lado de la coraza en contracorriente a la fase acuosa fluye la solución orgánica encargada de la extracción, cuya composición es de ácido bis-(2-etilhexil) fosfórico, mejor conocido como D2EHPA, disuelto en queroseno. En estudios anteriores de este reactor, se evaluó el efecto de la concentración de D2EHPA en la fase orgánica, y el pH de la fase acuosa, donde se observó que a menor concentración de D2EHPA en la fase orgánica, se obtiene una mayor extracción del ión metálico. Varios autores coinciden en que este comportamiento es debido al efecto del aumento de la viscosidad de la fase orgánica al incrementarse la concentración de D2EHPA, lo que dificulta la difusión de los iones de zinc en ésta fase. De acuerdo a lo anterior, el objetivo de este estudio es determinar el efecto de la temperatura como modificador de la viscosidad de la fase orgánica, y así determinar la influencia de la viscosidad sobre la extracción de zinc de una solución acuosa sintética de 20 ppm.

EFFECTOS MAGNETOELASTICOS Y SU APLICACIÓN EN NANOCOMPOSITOS MAGNETO-FERROELÉCTRICOS A BASE DE NANOALAMBRES EN MEMBRANAS POROSAS

Joaquín De La Torre Medina, Gaël Hamoir, Armando Encinas, Etienne Ferain, Alain M. Jonas, Isabelle Huynen, Luc Piraux

Entre la gran variedad de medios nanoporosos, las membranas nanoporosas dieléctricas han sido ampliamente utilizadas para la fabricación de nanocompositos a base de nanopartículas, nanoalambres y nanotubos, entre otros. Las membranas nanoporosas poliméricas y de aluminio anodizado con trazas rectas han permitido la síntesis de arreglos de nanoalambres y nanotubos metálicos que presentan propiedades magnéticas, ópticas, mecánicas y eléctricas, los cuales encuentran aplicación en sistemas para la absorción de microondas, luminiscencia a base de emisión de campo eléctrico, el cultivo de energías limpias y en espintrónica. En lo que se refiere a los nanocompositos hechos a base de arreglos de nanoalambres embebidos en membranas de policarbonato y de aluminio anodizado, estos han sido usados para la fabricación de dispositivos de microondas como desfasadores, aisladores y circuladores. Particularmente, el control de las propiedades de nanoalambres magnéticos a través de su interacción con la membrana que los contiene es de un interés considerable dado que puede ser aprovechado para modular la frecuencia de operación de dispositivos de microondas fabricados a partir de este tipo de nanocompositos. En la presente contribución se discutirán resultados acerca de las propiedades magnetoelásticas de arreglos de nanoalambres magnetostrictivos como resultado de la discordancia de los coeficientes de expansión térmica entre diferentes tipos de membranas nanoporosas y los nanoalambres embebidos en estas. Por su parte, estos efectos han sido aprovechados para el control de las propiedades de dispositivos de microondas ágiles en frecuencia operando a temperatura ambiente, los cuales a su vez consisten en nanocompositos multiferroicos cuyo principio de operación se basa en un efecto magnetoeléctrico resultante del acoplamiento mecánico entre una fase piezoeléctrica y otra magnetostrictiva.

PRODUCCIÓN IN SITU DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINO EN MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN

Esquivel Peña Vicente, Rodríguez de San Miguel Guerrero Eduardo, Ocampo Flores Ana Lilia, de Gyves Marciniak Josefina

Recientemente el estudio de los materiales a escala nanométrica ha cobrado gran importancia, especialmente en campos como la catálisis. Las propiedades de estos materiales difieren sustancialmente con respecto al material en bulto. Una limitación en el empleo de nanopartículas (NPs) es su baja estabilidad y tendencia a formar agregados, lo cual frecuentemente se contrarresta mediante el uso de estabilizantes. Sin embargo, esto generalmente dificulta su futura aplicación. La síntesis de NPs en una matriz polimérica es una de las soluciones más prometedoras para el problema de estabilidad. En este trabajo se reporta la producción in situ y caracterización de NPs de platino, usando membranas poliméricas de inclusión (PIMs) como medio de estabilización. Las membranas fueron preparadas usando triacetato de celulosa (CTA) como soporte polimérico, 2-nitrofeniloctiléter (2-NPOE) como plastificante y ADOGEN® 364 (mezcla equimolar de alquil-aminas terciarias C8-C10) como acarreador. Posteriormente, el platino contenido en la membrana fue reducido con borohidruro de sodio. Las NPs así obtenidas fueron caracterizadas por microscopía electrónica, DRX y FTIR. Se determinó que el platino presenta una distribución homogénea a lo largo de la sección transversal de la PIM, y un tamaño promedio de partícula de 1.74 nm.

ACOPLAMIENTO DE UN ELECTRODO DINÁMICO DE HIDRÓGENO EN UNA MEMBRANA COMPOSITA DE ZrO_2 - NAFION PARA SU USO EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE INTERCAMBIO PROTÓNICO DE H_2 / O_2

C. Guzmán, S.M. Durón - Torres

En el presente trabajo se muestran resultados de la integración de un electrodo dinámico de hidrógeno (DHE) en una membrana compuesta de ZrO_2 dentro de una PEMFC operada con H_2 y O_2 a condiciones extremas de operación ($T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ y $HR = 23\%$). Se realizó el electrodo de referencia siguiendo la metodología reportada por Ivez y Janz [1], obteniendo un depósito de platino negro sobre la superficie. El electrodo de referencia presentó mayor estabilidad cuando se acopló el sistema según Khun [2], obteniendo un voltaje de $-25.9 \pm 1.5\text{ mV}$. El electrodo una vez incorporado dentro del sistema mostró buena estabilidad, y se logró separar las reacciones anódicas y catódicas, obteniendo los parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno, comprobando la hipótesis de que la cinética de reacción aumenta con el aumento de la temperatura.

SIMULACIÓN DEL PROCESO DE GAS NATURAL CON TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

Jorge F. Palomeque Santiago; Javier Guzmán Pantoja; Antonio J. Zúñiga Mendiola;
Javier Guzmán Lucero

En este estudio se analizó la economía del proceso de endulzamiento de gas natural con tecnología de membranas. Se sintetizó una membrana poliimida y fue probada para la eliminación de gases ácidos. Se utilizó el software comercial ProII para simular el proceso con tres configuraciones diferentes: a) etapa simple, b) doble etapa con recirculación de permeado y c) triple etapa con recirculación de retenido, utilizando como una mezcla ternaria $CH_4/CO_2/H_2S$ con diferentes composiciones. Costo de procesamiento de gas (GPC) se ve afectado principalmente por tres parámetros: inversión total de la planta (TPI), el costo anual de mantenimiento (VOM) y costo anual de metano perdido en el permeado (CH_4LS); se examinaron los efectos de la composición de la alimentación, el flujo de alimentación y la presión de alimentación sobre cada parámetro. El análisis económico se realizó tomando la configuración de etapa simple como referencia en relación con configuraciones múltiples; esto es porque cuando los parámetros económicos se fijan, las relaciones de cada parámetro son constantes. Para tener una mayor recuperación de metano, se requiere de mayor inversión en la planta en configuraciones de etapas múltiples, así como en costos de compresión, provocando un aumento en los costos de procesamiento de gas. Se obtienen costos de procesamiento de gas altos: 1) a mayores contenidos de CO_2 en la alimentación, 2) a flujos de alimentación bajos y 3) a bajas presiones de alimentación.

SEPARACIÓN POR PERVAPORACIÓN DE LA MEZCLA ETANOL/ETBE INFLUENCIA DE: COMPOSICIÓN, TEMPERATURA, CAPA ACTIVA Y SOPORTE DE LA MEMBRANA

Pedro A. Alonso Dávila, Sonia H. Soriano Pérez

La pervaporación es una alternativa de separación de mezclas orgánicas, cuando se dispone de una membrana apropiada. Aquí se utiliza la membrana PERVAP 2256 de Sulzer Chemtech para separar la mezcla etanol/ETBE. Se analizó experimentalmente la influencia de las variables de operación y las capas de la membrana sobre la selectividad de la membrana para separar la mezcla etanol/ETBE. El rango de temperaturas fue 40-60°C y la concentración 5-50%. Se demostró que el soporte macroporoso no tiene efecto sobre el flujo de permeado y la selectividad del alcohol. Se observó un cambio del mecanismo de sorción/pervaporación a (20 % de alcohol), asociado a interacciones moleculares en la capa activa. Se demostró que el etanol se absorbe preferentemente en la membrana densa PERVAP 2256 y el flujo del permeado depende de los procesos activados de difusión y adsorción en la membrana.

DESARROLLO DE UN MODELO TEÓRICO PARA EVAPORACIÓN OSMÓTICA

J. Camilo Martínez-Alvarado, Alba L. Peñaranda-López, Beatriz Torrestiana-Sánchez,
Carlos J. Muvdi-Nova

La evaporación osmótica (EO) es una tecnología emergente de membranas que opera en condiciones moderadas y ha sido usada para concentrar soluciones de azúcares o jugos hasta 60 °Brix; por lo que representa una alternativa para la concentración de jarabes como los hidrolizados de almidón de yuca. En este trabajo, se desarrolló un modelo matemático que describe la transferencia de masa y de energía en el proceso de evaporación osmótica. El modelo fue validado para la concentración de soluciones glucosa-agua hasta 40 °Brix y diferentes condiciones experimentales de velocidad de solución de alimentación y de salmuera: 0.5 - 1 L.min⁻¹, temperatura: 30, 40 °C y concentración de salmuera: 35, 45 % w/w. Los experimentos se llevaron a cabo usando un módulo de fibras huecas de polipropileno con diámetro de poro de 0.3 μm y una superficie 0.58 m². Los resultados mostraron que el modelo describió adecuadamente los perfiles de flux y de concentración de glucosa en el proceso de EO de soluciones modelo. Sin embargo, presentó desviaciones con datos experimentales de EO de soluciones reales de jarabes, como los hidrolizados de almidón de yuca; indicando que para soluciones complejas deben considerarse fenómenos adicionales de transferencia y las propiedades fisicoquímicas de la solución.

MEMBRANAS MIXTAS BASADAS EN EL POLÍMERO MATRIMID Y EN LA CARGA MG-MOF-74 PARA LA SEPARACIÓN DE GASES

Kenya Díaz, Manuel Díaz-García, José Luis Santiago-García, Manuel Sánchez-Sánchez, Manuel Aguilar-Vega, Luis F. del Castillo

El MOF-74 es uno de los materiales porosos metalo-orgánicos que más interés despierta porque combina la presencia de centros metálicos expuestos e insaturados, una alta estabilidad en presencia de agua y una alta versatilidad en composición química. Además, en el ámbito de la adsorción de gases, el Mg-MOF-74 presenta algunos de los mayores calores de adsorción entre los MOFs conocidos¹. Por estos motivos, es previsible que la incorporación de partículas del Mg-MOF-74 como carga en membranas poliméricas origine composites con alta eficiencia en la separación de gases².

En este trabajo se describe la síntesis a temperatura ambiente del material microporoso Mg-MOF-74 nanocrystalino, el cual se incorporó en una matriz polimérica comercial, Matrimid, por el método de casting con el fin de obtener membranas mixtas, con aplicación en la separación de mezclas gaseosas. Se estudiaron propiedades de transporte de los gases puros H₂, O₂, CO₂, N₂, CH₄ a 2 atm y 35°C sobre esas membranas composites por el método de volumen constante. Los resultados obtenidos con las membranas mixtas Matrimid/Mg-MOF-74-10% muestran un incremento del 50% en la selectividad de los diferentes gases respecto al Matrimid, a la vez que el coeficiente de permeabilidad disminuye, debido a que las partículas de Mg-MOF-74 impiden la difusión de los gases a través de la matriz polimérica al incrementar la turtuosidad³. Los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad son discutidos en este trabajo, así como sus cambios debidos a la presencia del Mg-MOF-74.

Referencias:

1. K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. H. Bae, J. R. Long, *Chem Rev* 2012, 112, 724; . P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D. W. Lim, *Chem Rev* 2012, 112, 782.
2. K. Diaz K., L. Garrido L., M. Lopez-Gonzalez M., L.F. del Castillo, E. Riande, *Macromolecules* 2010, 43, 316.
3. J.P. DeRocher, J. Wang, E.E. Nuxoll, E.I. Cussler. *J. Membr. Sci.* 2005, 254, 21-30.

SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS EN MEMBRANA MODIFICADA DE POLIPROPILENO UTILIZANDO REDUCTORES QUÍMICOS Y NATURALES

González Nieto Eduardo; Medina Vera Daniel; López Castro María Jezabel; Ontiveros Padilla Luis Alberto; Rosa María Gómez Espinosa.

El presente trabajo muestra la síntesis de partículas metálicas de plata soportadas sobre una membrana de polipropileno modificada con almidón de papa, por el método de impregnación-reducción. Se realizó un estudio comparativo utilizando reductores químicos (NaBH_4) y naturales (extractos de la raíz de jengibre y té negro); se observó que la reducción fue lenta con los agentes naturales en comparación con el NaBH_4 . Se evaluó la cantidad de polifenoles totales de cada extracto con el reactivo de Folin-Ciocalteu con el fin de conocer cual extracto tendría mayor capacidad reductora, se interpoló en una curva estándar de ácido gálico para conocer la concentración de polifenoles, los resultados mostraron que el jengibre tenía mayor concentración de ellos. Se caracterizó la modificación de la membrana mediante espectroscopia FTIR-ATR, mientras que la morfología y las partículas de plata se analizaron por microscopia electrónica de barrido acoplada a MEB-EDS. El EDS dio una mayor concentración de partículas de plata cuando se utiliza el jengibre, en cambio el MEB mostró menor distribución de las partículas metálicas. El té negro presentó una menor concentración de plata y la microscopia mostró un menor tamaño de partícula y una mayor distribución de las mismas en el material.

REMOCIÓN DE IONES Na^+ Y Ca^{+2} UTILIZANDO MEMBRANA MODIFICADA CON UN COMPUESTO NATURAL

Medina V. Daniel, López C. María Jezabel; González N. Eduardo; Pérez C. Rubén Carlos; García F. María Magdalena; Gómez E. Rosa María.

El quitosano es un biopolímero no tóxico producido por la desacetilación de la quitina; estudios recientes han demostrado que las membranas modificadas han sido utilizadas en la remoción de iones metálicos, y en base a los criterios de Pearson se predice una coordinación entre los grupos amino del quitosano con los metales del grupo I y II, esta teoría describe la habilidad de los iones para interactuar con ligantes involucrando el tamaño del ion y su carga.

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio preliminar de la coordinación del quitosano con iones sodio (Na^{+1}), calcio (Ca^{+2}) utilizando agua de mar y de pozo, filtrando en membranas modificadas a diferentes concentraciones de quitosano (0.5, 1 y 2%).

Los resultados mostraron que la membrana con 2% de quitosano removió un 39% de iones calcio presentes en agua de mar y la membrana con 0.5% de quitosano removió un 24% del ion. Por otro lado, el sodio fue evaluado en agua de pozo y los resultados obtenidos al filtrar utilizando membrana modificada con 2% de quitosano fueron del 71%, observándose resultados similares en las otras concentraciones evaluadas.

La cuantificación se llevó a cabo utilizando un flamómetro y la caracterización de las membranas se realizó mediante FTIR-ATR y MEB-EDS.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE LAS PARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS EN MEMBRANA DE CELULOSA Y DE POLIPROPILENO MODIFICADO CON CELULOSA

Samuel Ermitaño Valdez, Sergio Humberto Pavón Romero, Martha Liliana Palacios
Jaimes, Macario Morales Rodríguez, Rosa María Gómez Espinosa

Estudio comparativo de la actividad antimicrobiana de las partículas de plata soportadas en membrana de celulosa y de polipropileno modificado con celulosa.

*En el presente trabajo, se llevo a cabo un estudio comparativo de la actividad antimicrobiana de las partículas de plata soportadas en membrana de celulosa y de polipropileno modificado con celulosa. La membrana de celulosa se obtuvo de la hidrólisis de membrana de acetato de celulosa. La membrana modificada de polipropileno con celulosa se llevo a cabo utilizando una reacción de polimerización por injerto. Posteriormente, se llevo a cabo la síntesis de las partículas de plata soportadas en las diferentes membranas, utilizando el método de impregnación de iones metálicos y su posterior reducción. Una vez con las partículas de plata soportadas se procedió a llevar a cabo su evaluación bactericida utilizando las cepas de *Escherichia coli* ATCC 22952, *Escherichia coli* ATCC 11922, *Salmonella thyphimurium* ATCC 19228, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Klebsiella pneumoniae* β lactamasa y *Staphylococcus aureus* ATCC 89213. Con este estudio se observó que las cepas de *Escherichia coli* ATCC 22952, *Salmonella thyphimurium* ATCC 19228 y *Staphylococcus aureus* ATCC 89213, fueron mejor inhibidas por las partículas de plata soportadas en membrana de polipropileno modificado con celulosa en comparación con las partículas de plata soportadas en membranas de celulosa.*

CLARIFICACIÓN DE EXTRACTOS DE STEVIA USANDO FILTRACIÓN TANGENCIAL Y OPERANDO EN CONDICIONES QUASI-ESTABLES DE FLUX

Leví Saúl Ortiz-Rubio, Ma. Guadalupe Aguilar-Uscanga, Beatriz Torrestiana-Sanchez

La clarificación es la primera etapa en el proceso de purificación de glucósidos de stevia. Extractos acuosos de hojas de stevia fueron clarificados usando membranas cerámicas de microfiltración (0.2 μm) y ultrafiltración (150 kDa). El desempeño de las membranas fué evaluado en términos del flux y su estabilidad durante el proceso, la velocidad de taponamiento de las membranas, la recuperación de los glucósidos (rebaudiósido-A y steviósido) y la calidad del extracto clarificado (turbidez, color, sólidos totales). Se establecieron las condiciones hidrodinámicas para mantener el flux quasi-estable con cada una de las membranas, variando la presión transmembrana (ΔPTM), la velocidad tangencial y la presión del permeado. Esto permitió identificar las condiciones de operación donde el flux fue quasi-estable en función del tiempo, para cada una de las membranas en experimentos de recirculación. Bajo estas condiciones el desempeño de la membrana de MF, en términos de flux y de recuperación de glucósidos, fue mejor que la de UF, pero la velocidad de taponamiento de la membrana de MF fue mayor que la observada con la membrana de UF.

EVALUACIÓN DEL TRANSPORTE DE CADMIO EN PRESENCIA DE CONCOMITANTES MEDIANTE MEMBRANAS POLIMÉRICAS EMPLEANDO AMINAS TERCIARIAS Y CUATERNARIAS COMERCIALES COMO ACARREADORES

Ulrich Briones Guerash Silva, Lucía Mora Tamez, Laila M. Moreno Ostertag,
Eduardo Rodríguez de San Miguel, Josefina de Gyves Marciniak

El cadmio es un metal tóxico que se encuentra en las descargas de aguas residuales de numerosas industrias, tales como las de manufactura de baterías cadmio-níquel, fertilizantes fosfatados, aleaciones, etc. y, por tanto, tiene un fuerte impacto ambiental. Para el tratamiento de aguas residuales que contienen cadmio se han aplicado diversos métodos, a saber, el uso de materiales de intercambio iónico y extracción líquido-líquido, entre otros. Sin embargo, debido a la contaminación secundaria que generan éstos métodos, en la actualidad ha adquirido gran atención el uso de membranas, en particular el de membranas poliméricas e híbridas, pues permite desarrollar procesos con bajo consumo de productos químicos, energéticamente más económicos y simples de poner en operación, además de su mayor estabilidad frente a otros tipos de membranas.

En este trabajo se presentan resultados de un estudio comparativo sobre la eficiencia del transporte de cadmio en presencia de diferentes metales concomitantes como lo son: cobre, hierro, níquel, plomo y zinc, empleando dos tipos diferentes de membranas: membranas poliméricas de inclusión y membranas híbridas semi-interpenetrantes, utilizando como agentes acarreadores una amina terciaria (ADOGEN 364) y una amina cuaternaria (ALQUAT 336), con miras a aplicarlas a una separación eficiente de cadmio presente en aguas residuales.

FABRICACIÓN DE ANDAMIOS TUBULARES DE PGS-PCL PARA VENAS Y AORTA

Andrómeda Annie Louz Monroy Brera, Dr. Ricardo Vera, Dr. Raúl Montiel

El poliglicerol sebacato se sintetiza a partir del glicerol y el ácido sebásico (Fig. 1). Los grupos OH primarios en los dos extremos de monómeros de poliálcool reaccionan primero con los grupos de ácido carboxílico, formando cadenas de polímero en la primera etapa de polimerización (Fig. 2a). En etapas posteriores hay una deficiencia de grupos de alcohol primario en el sistema de reacción de modo que los grupos OH secundarios (hacia el centro de los monómeros de glicerol), entonces reaccionan con los grupos COOH para formar enlaces éster y eventualmente enlaces cruzados entre las cadenas de polímero (Fig. 2b).

Figura 1. Diagrama de Síntesis de poli (glicerol sebacate) que muestra la formación de (a) pre-polímero PGS y (b) el elastómero PGS

La síntesis de PGS se lleva a cabo típicamente en dos etapas: inicialmente es la pre polimerización antes de la polimerización. el pre-polímero no reticulado puede fluir libremente a aproximadamente 50 ° C o disolverse en disolventes, tales como metanol, acetona y tetrahidrofurano (THF).

Posteriormente se mezcla con la policaprolactona PCL en una relación 2:1 al 33% en peso, esta mezcla se electrohila a ciertas condiciones para obtener una membrana y posteriormente el andamio tubular. Este andamio es biocompatible y bioabsorbible, con propiedades mecánicas similares a la de una aorta joven y sana, conforme se va degradando la matriz extra celular (ECM) se va regenerando.

MEMBRANAS DE QUITOSANO-POLI (ALCOHOL VINÍLICO) PARA REMOCIÓN DE LOS METALES CADMIO, PLOMO, ARSÉNICO Y COBALTO EN AGUAS RESIDUALES DE MINAS

Andrés Noriega Usi, Dr. Alfredo Maciel Cerda, Dr. Javier Guzmán Pantoja, Dr. Ricardo Vera Graziano

El quitosano es un polímero con un gran potencial para remoción de iones metálicos en agua, pero debido a la alta rigidez de sus geles es difícil de electrohilar, entre otras razones, porque a concentraciones mayores a 6% el gel es demasiado rígido. Otra dificultad que presenta cuando se logra el electrohilado es la poca resistencia, razón por la cual es mezclado con otros polímeros solubles en agua como el poli (alcohol vinílico), PVA, para mejorar estas deficiencias del quitosano. El objetivo es obtener una membrana electrohilada con quitosano que tenga una gran capacidad de adsorber metales disueltos en agua, así como la resistencia mecánica suficiente para utilizarla en procesos industriales. La mezcla de quitosano y PVA es compatible y soluble en agua. Además, al agregar un polímero que se electrohila con facilidad, el PVA aporta masa para formar fibras en el proceso de electrohilado.

La solución utilizada tiene una concentración de 2% v/v de ácido acético, 2% p/p de quitosano y 8% p/p de PVA. Las condiciones de electrohilado fueron 20 cm, 16 kV y 0.12ml/hr. La membrana se electrohiló durante 13 horas. Se evaluó su capacidad de adsorción a través de 2 experimentos. El primero para conocer la cinética de adsorción y el segundo para conocer la concentración máxima de adsorción mediante una isoterma de adsorción.

DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS ELECTROHILADAS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) CON NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

Marissa Daniela Morales Moctezuma, Alfredo Maciel Cerda, María del Pilar Gutiérrez Amador, Ricardo Vera Graziano

Los materiales compuestos con propiedades magnéticas poseen aplicaciones potenciales en diversas áreas; por ejemplo, pueden usarse en la reparación de tejidos, en sistemas de bioanálisis, en catálisis, como membranas en la separación y purificación de gases y en dispositivos de almacenamiento de memoria. Los polímeros orgánicos o inorgánicos actúa como la matriz de un material compuesto y sirva para dar forma y soporte a las partículas magnéticas. El poli(ácido láctico), PLA, es un polímero biocompatible, biodegradable y no tóxico cuya biocompatibilidad mejora y protege entidades biológicas de reacciones tóxicas adversas por lo que a sido empleado para la regeneración de tejidos. La ventaja de obtener membranas electrohiladas es que se obtienen fibras que asemejan la matriz extracelular, por lo que tendría un uso potencial en el crecimiento celular.

El objetivo de este trabajo consistió en encontrar las condiciones óptimas para obtener una membrana electrohilada de PLA con las mejores características físicas, para posteriormente incorporar en ella diferentes proporciones de nanopartículas de magnetita. Las membranas se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de barrido, análisis térmicos (DSC) y pruebas mecánicas. Para investigar las condiciones óptimas de electrohilado, se modificaron 4 variables: la concentración de PLA en m/v en 2,2,2-Trifluoretanol (TFE), la distancia entre la aguja y el colector, la rapidez de inyección y el potencial eléctrico aplicado. Las fibras más uniformes se obtuvieron con una suspensión de 13% en peso de PLA en TFE, a una velocidad de inyección de 0.3 ml/h, 20 cm de distancia entre la aguja y el colector de fibras y un potencial eléctrico de 12 kV. La membrana presentó una porosidad del 23.09 % con diámetro promedio de poro de $0.788 \pm 0.120 \mu\text{m}$. Con estas condiciones se prepararon membranas con 4 y 10 % en peso de nanopartículas magnéticas. Las fibras de la membrana con 4 % de nanopartículas tuvieron una porosidad del 15.34% y un diámetro promedio de poro de $0.531 \pm 0.130 \mu\text{m}$. Las fibras de la membrana con 10% de nanopartículas presentaron una porosidad de 12.58 % con un diámetro promedio de poro de $0.550 \pm 0.112 \mu\text{m}$.

En ambas membranas se observó una dispersión homogénea de las nanopartículas dentro del polímero.

Fue posible obtener membranas electrohiladas con nanopartículas magnéticas, la adición de éstas al PLA disminuyó el diámetro de las fibras en un 30.2 %, al aumentar el contenido de nanopartículas, lo cual podría atribuirse al hecho de que están cargadas eléctricamente, por lo que el electrohilado aumenta la facilidad de coleccionar las fibras. Así mismo, al disminuir el diámetro de las fibras disminuyó la porosidad de las membranas.

EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE EU Y LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS FIBRAS DE TiO_2 EN LA DEGRADACIÓN DE RODAMINA B

Nadia Cruz González, Manuel García Hipólito, Martín G. Zapata Torres

En el presente trabajo se fabricaron fibras de TiO_2 dopado con iones de Eu^{3+} por la técnica de electrohilado, se evaluaron diferentes concentraciones de europio (1.5, 2.5, 5.0, 7.5, 10 y 12.5 % atómico). Las fibras obtenidas se calcinaron a 400, 600 y 800 °C. Las muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos-X (DRX), fotoluminiscencia (PL) y reflectancia difusa UV-Vis. Los resultados obtenidos indican que al introducir los iones de europio la transición de fase anatasa a rutilo se recorre a mayores temperaturas y el borde de absorción del TiO_2 se recorre a la región visible del espectro. La actividad fotocatalítica de las fibras de TiO_2 dopadas con europio, se evaluó mediante la degradación del color de una solución de rodamina B (RdB), con una concentración de 10 mg/L, bajo irradiación de luz UV con una $\lambda=254$ nm por 1h. Los resultados mostraron que las fibras de TiO_2 dopadas con iones de Eu^{3+} presentaron una mayor actividad que las fibras de TiO_2 . Las fibras de TiO_2 dopadas con 7.5 % de Eu y calcinadas a 600 °C fueron las que mejor actividad fotocatalítica presentaron. De los resultados obtenido se concluye que las fibras de TiO_2 dopadas con Eu^{3+} son viables para la fabricación de membranas que pueden ser aplicables en la degradación de contaminantes orgánicos producidos por los desechos industriales.

EVALUACIÓN DE MESÓFILOS EN FRESAS UTILIZANDO MEMBRANA MODIFICADA DE POLIPROPILENO COMO SOPORTE DE PARTÍCULAS DE PLATA

Martha Liliana Palacios Jaimes, Fernando Cortés Guzmán, Imelda García Argueta,
Rosa María Gómez Espinosa

La utilización de membranas se ha ido imponiendo en diferentes sectores industriales: tratamiento de aguas, industria alimentaria, industria farmacéutica, etc. Dentro de la industria alimentaria el asegurar la calidad de los alimentos implica tener implementado un plan de limpieza y desinfección que coadyuve, conjuntamente con las buenas prácticas de la persona manipuladora, a reducir al mínimo el peligro de contaminación y por lo tanto permita garantizar la inocuidad de los productos. En el presente trabajo se evaluó la capacidad antimicrobiana de una membrana modificada de polipropileno con partículas de plata soportadas (MM-Ag), frente a organismos mesófilos en una muestra de alimentos. Para este análisis se decidió desinfectar una muestra de fresas con la MM-Ag durante un tiempo de retención y agitación; encontrándose que después de poner en contacto la membrana con la muestra durante 30 min a 900 rpm se obtiene un conteo de 9 UFC de un original de 45 UFC, la membrana resulta ser reutilizable encontrándose los mismos resultados para este tipo de organismos.

PREPARACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS CON NANO CRISTALES DE ZEOLITA

Arianee Sainz Vidal, Alfredo Maciel Cerda, Edilso Reguera Ruíz

En este trabajo se estudió el efecto de la incorporación de nano cristales de Na-mordenita en matrices electro hiladas de poli ácido láctico (PLA), como una forma de mejorar las propiedades de separación de gases de estas membranas. Uno de los problemas más importantes en la preparación de este tipo de membranas es la adhesión entre la fase del polímero y la superficie externa de la zeolita. Para contrarrestar este problema, se modificó la superficie externa de la zeolita por medio de la molienda mecánica. Las membranas se hilaron con trifluoretanol como disolvente, con una concentración del polímero de 13%. Se utilizó un voltaje de 12 kvolts y una velocidad de inyección de 0.2 ml/h. En la preparación de la mezcla PLA/Na-mordenita se empleó una concentración de mordenita del 8% en relación al peso del PLA. A modo de comparación se prepararon membranas de PLA sin zeolita. Durante el electro hilado se mantuvieron las condiciones del sistema y sólo se tomó como variable a la distancia entre la jeringa y el colector. Las muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y se midieron sus propiedades mecánicas. En las membranas de PLA se obtuvieron fibras con diámetro de 1 a 1.25 μm (20% de error). Mientras que en las membranas de PLA con zeolita se consiguieron estructuras mejoradas dadas por fibras más delgadas y uniformes, con diámetro de 0.3 μm (33% de error), así como la incorporación de nano cristales de mordenita dentro de las fibras del polímero, de acuerdo con lo observado en las micrografías. La mayor uniformidad en el diámetro de las fibras se obtuvo para la distancia de 15 cm entre la aguja y el colector, en las muestras con mordenita.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE MATRIZ MIXTA ULTEM®/ZIF-MIX

Jesus Vega Moreno; Ana A. Lemus Santana; José A. I. Díaz Góngora

En la actualidad las membranas poliméricas han sido estudiadas ampliamente para aplicaciones de separación de gases, pero, a pesar de los esfuerzos para mejorar las propiedades de separación de polímeros, las membranas con materiales poliméricos han llegado a un límite entre la relación permeabilidad y selectividad. Esto ha llevado a la implementación de materiales cristalinos, con alto potencial en la separación de gases, mejor conocidos como enrejados imidazolato con estructura zeolítica (ZIFs) y que pueden ser utilizados como aditivos en las membranas de matriz mixta (MMM).

En la búsqueda de dichas innovaciones en la tecnología de membrana se realizó la síntesis de una nueva membrana de matriz mixtos, partiendo del polímero comercial Ultem® (poliéter imida) y la creación de un nuevo enrejado imidazolato con estructura zeolítica - mixto (ZIF-Mix).

Las MMM fueron sometidas a estudios de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia de dispersión de electrones (EDS) y microscopia infrarroja (FTIR).

PRUEBAS DE RESISTENCIA AL CLORO DE MEMBRANAS COMPUESTAS PREPARADAS A PARTIR DE 2,4,6 TRIMETIL M- FENILENDIAMINA Y CLORURO DE TRIMESOÍLO

Beatriz Guadalupe González González, Jesús Álvarez Sánchez, Griselda Evelia Romero López, Nidia Josefina Rios Vázquez, Germán Eduardo Dévora Isiordia y Rodrigo González Enríquez

Las aguas dulces del mundo constituyen un recurso escaso, amenazado y en peligro; las más recientes evaluaciones de los especialistas y organizaciones internacionales conectadas con los problemas del agua, sugieren que para el año 2025 más de las dos terceras partes de la humanidad sufrirá algún estrés por la falta de este líquido (Toledo, 2002). Una alternativa viable para minimizar esta problemática es la desalación, por medio de ósmosis inversa (Gobierno de Aragon, 2012 y Ettouney, 2002). Este proceso se basa en el uso de membranas poliméricas con carácter semipermeable para eliminar sales de una solución. Debido a la contaminación bacteriológica presente en las tomas de agua se lleva a cabo un pretratamiento por cloración y aunque, posteriormente, se emplea una dechloración para evitar el daño a las membranas; quedan trazas del desinfectante, esto con el tiempo las afecta principalmente las de poliamida aromática (aramidas) que son muy sensibles a los oxidantes, especialmente al cloro (Medina, 2000). Esta investigación consistió en realizar pruebas de resistencia al cloro de membranas compuestas constituidas por 2,4,6 trimetil m-fenilendiamina (TMMPD) y cloruro de trimesoílo (TMC) bajo la siguiente metodología: Consistió en preparar una solución de 3000 ppm de hipoclorito de sodio (NaClO), posteriormente se sumerge la membrana en 500 ml de dicha solución durante 1 h. Se caracterizó la membrana en el equipo de flujo cruzado empleando una solución de sulfato de sodio (Na₂SO₄) con una concentración de 1000 ppm y se midió su desempeño en cuanto a rechazo de sales y flujo de permeado, la mayoría de las membranas en cuanto al rechazo de sales fue igual o muy similar. La membrana TMMPD 2%-TMC0.5% antes de estar en contacto con la solución de NaClO elimino 60% de las sales Na₂SO₄ y después de estar en contacto efectuó el mismo rechazo de sales de Na₂SO₄. También se determinó el ángulo de contacto para revelar el carácter hidrofílico o hidrofóbico de la membrana. Al caracterizar las

membranas por espectroscopia de infrarrojo con ATR no se detecto la señal carbono aromático unido al cloro (señal fuerte a 740 cm^{-1} , C-Cl) lo cual indica que no se cloro la membrana. Es base a las caracterizaciones se llega a la conclusión que las membranas compuestas preparadas con aramidas no se cloraron porque los grupos alquilo que se encuentran en el anillo aromático de las aramidas dan protección al enlace N-H por efecto estérico evitando así la cloración del anillo bencénico. Lo anterior fue realizado, con la finalidad de elaborar membranas más resistentes al cloro y alargar la vida de las mismas para utilizarlas en el proceso de ósmosis inversa para desalar agua marina. Se presenta el avance logrado hasta la fecha.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Alejandro Mancilla Rico, Ana Lilia Ocampo Flores, Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

El uso de membranas líquidas soportadas (SLMs) para la remoción y determinación de iones metálicos es un atractivo método de separación en aplicaciones farmacéuticas, analíticas e industriales. Las membranas poliméricas de inclusión (PIMs) son consideradas un tipo de SLM, se forman a partir de una solución que contiene un agente extractante, un agente plastificante y un polímero base como el triacetato de celulosa (CTA) o el cloruro de polivinilo (PVC). Obteniéndose una película delgada, flexible y estable con la ventaja de que la fase extractante se encuentra inmovilizada dentro de los poros del soporte polimérico. En este trabajo se reporta la caracterización de PIMs preparadas con diferentes composiciones de CTA, ionquest 801 como extractante y NPOE o TBEP como plastificantes. Las membranas se emplearon en un sistema de separación de In(III). Las PIMs, previamente inmersas por diferentes tiempos (5 y 180 min) en soluciones de In(III) 0.1M, fueron caracterizadas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica para obtener las propiedades eléctricas de resistencia y permitividad, en función de la composición, y correlacionarlas con las propiedades de transporte. Se puede concluir que el transporte de In(III) se favorece en membranas cuyo ambiente químico es de alta polaridad y una estructura plástica que facilita la permeabilidad del catión metálico.

MEMBRANAS ELECTROHILADOS DE PLLA/QUITOSANO MODIFICADO PARA MIMETIZAR LA MATRIZ EXTRACELULAR DE PIEL

Rodolfo Jesús Romero Aragón, Ricardo Vera Graziano, Antonio Martínez Richa

La ingeniería de tejidos combina tres elementos fundamentales; células, factores de crecimiento y biomateriales, donde se adhieren, crecen y proliferan las células, con el fin de formar y/o regenerar un tejido biológico.

En la regeneración de piel, los biomateriales utilizados son los polímeros, que pueden ser naturales y/o sintéticos con propiedades mecánicas similares a la piel. Para la elaboración de este trabajo se usaron tres biopolímeros; quitosano, poli(L-ácido láctico) o Poli(L-lacturo) (PLLA) y gelatina.

El objetivo de este trabajo es sintetizar quitosano injertado con lacturo y gelatina por vía enzimática y realizar micro y nanofibras por la técnica de electrohilado para mimetizar la matriz extracelular.

Con los injertos de quitosano-lacturo se busca combinar las propiedades de adhesión celular y de cicatrización presentes en el quitosano con las propiedades mecánicas que presenta el PLLA. Los injertos se funcionalizaron con gelatina y se caracterizaron por medio de técnicas ATR-FTIR, ¹³C RMN CP-MAS, DSC, TGA.

Finalmente mediante electrohilado se fabricaron fibras de PLLA y de quitosano funcionalizados. Esta técnica permite formar fibras a escala nano y micrométrica con características tales que el entramado de fibras les confiere una estructura similar a la matriz extracelular. La morfología y porosidad de las fibras se determinó con ayuda de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se optimizaron los siguientes parámetros del proceso de electrohilado: concentración de las disoluciones poliméricas, flujo de inyección, diferencia de potencial y distancia entre aguja y colector, para obtener fibras homogéneas (libres de defectos) que simulen la función y estructura de la matriz extracelular.

[1]. Rinaudo, M., *Progress in Polymer Science* 2006, 31, pp. 603-632

[2]. Suyatma, N. E. et al, *Journal of Polymers and the Environment* 2011, 19(1), pp. 166-171.

SYNTHESIS OF NEW POLYNORBORNENE DICARBOXIMIDES BEARING TRIFLUOROMETHYL MOIETIES

Jorge A. Cruz-Morales, Arlette A. Santiago, Mikhail A. Tlenkopatchev, Juan M. Sierra,
Joel Vargas

The new N-2-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (2a), N-3-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (2b) and N-4-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (2c) mixtures of exo and endo monomers were synthesized and polymerized via ring opening metathesis polymerization (ROMP) using tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride (I) to produce the corresponding polynorbornene dicarboximides 3a, 3b and 3c, respectively. Compared to polymers 3b ($T_g = 175\text{ }^\circ\text{C}$) and 3c ($T_g = 222\text{ }^\circ\text{C}$) polymer 3a with the trifluoromethyl group on the ortho position of the phenyl ring showed the highest glass transition temperature ($T_g = 234\text{ }^\circ\text{C}$). The Onset of decomposition temperatures, T_d 's, are all above $400\text{ }^\circ\text{C}$ which indicates that all these film-forming polynorbornenes are of relatively high thermal stability.

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO FIBRAS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)/HULE NATURAL MEDIANTE LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO

Sonia Reyes-Gómez, Alida Ospina-Orejarena, M. A. Tlenkopatchev, Alfredo Maciel-Cerda, Ricardo Vera-Graziano

El electrohilado es una técnica versátil para la fabricación de membranas de micro fibras a base de polímeros sintéticos y naturales. El poli(ácido láctico) PLA es uno de los polímeros biodegradables sintéticos más conocidos a nivel mundial. Pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos y es ampliamente utilizado en el sector médico, farmacéutico y de empaques. El PLA presenta una alta resistencia mecánica y baja deformación elástica. Por otra parte, el hule natural (cis-1,4-poliisopreno) (HN) es uno de los más importantes polímeros naturales producidos por plantas, ya que es materia prima para fabricar más de 40,000 productos, incluyendo más de 400 dispositivos médicos. El HN presenta una alta deformación elástica y baja resistencia mecánica. La mezcla de estos dos polímeros permitirá obtener un material con alta resistencia mecánica y alta deformación elástica. Por lo tanto, en este estudio se fabricaron micro fibras a partir de una mezcla binaria de poli(ácido láctico) (PLA) y hule natural (HN) mediante la técnica de electrohilado. Para tal efecto, se prepararon soluciones de PLA con diferentes concentraciones de HN. Específicamente, una solución al 13% (p/v) de PLA en diclorometano (DCM) fue mezclada con soluciones al 3%, 5% y 10% (p/v) de HN en tetrahidrofurano (THF)/dimetilformamida (DMF). Las variables que se estudiaron para encontrar las mejores condiciones de electrohilado fueron: el flujo de inyección que se varió de 0.2-0.4 mL/h, el voltaje aplicado de 10-20 kV y la distancia entre la aguja y el colector de 10-30 cm. Se utilizó como colector una placa de aluminio circular de 8 cm de diámetro. Finalmente, se caracterizó la estructura química de las fibras por medio de espectroscopia de infrarrojo (IR) y la morfología de las fibras por medio de microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB). Se analizaron las micrografías utilizando el software Image J. para determinar la distribución de diámetros y el porcentaje de volumen libre.

ESTUDIO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE ELECTROHILADO SOBRE LA MORFOLOGÍA DE NANOFIBRAS DE POLI(CARBONATO-URETANO)

Alida Ospina-Orejarena, Atlántida Margarita Raya-Rivera, Diego Esquiliano-Rendón,
Alfredo Maciel-Cerda, Ricardo Vera-Graziano

El electrohilado de polímeros es un método sencillo y de bajo costo para la producción de membranas de fibras poliméricas con diámetros desde 3 nm a 6 μ m. Las nanofibras tienen alta área superficial y porosidad, por lo cual, las hacen candidatas potenciales para aplicaciones en ingeniería de tejidos, membranas de filtración, catálisis y sensores. Durante los últimos años el desarrollo de esta técnica ha sido bastante amplio y se ha demostrado que se pueden obtener membranas de diversas arquitecturas en términos de geometría y topografía. Sin embargo, la relación específica entre los parámetros del proceso y la morfología de las fibras aún no está del todo clara y varía drásticamente con el tipo de polímero. Por lo tanto, en este trabajo se realizó el electrohilado de soluciones poliméricas de poli(carbonato-uretano) y se analizó la influencia de las variables del proceso: tipo de disolvente, conductividad y volatilidad del disolvente, concentración de la solución polimérica, tipo de colector y voltaje aplicado; sobre el diámetro promedio de las fibras y la aparición de cúmulos de disolvente. La morfología de las fibras se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y la distribución de diámetros y el porcentaje de volumen libre se determinaron a partir de las micrografías, utilizando el software Image J. Los resultados encontrados demostraron que los parámetros más influyentes sobre la morfología de las fibras son: la concentración de la solución polimérica, la conductividad y la volatilidad del disolvente.

NOVEL MEMBRANE-BASED PROCESSES, NOVEL MEMBRANES AND ENGINEERED MEMBRANE SURFACES

Kamalesh K. Sirkar

Otto York Department of Chemical, Biological and Pharmaceutical Engineering
New Jersey Institute of Technology
Newark, NJ 07102 USA

***Abstract:** Over the last thirty years a number of new membrane-based separation techniques have been developed. Some of these have been commercialized. They are identified as membrane contactors when they replace conventional immiscible phase-contacting devices with membrane-based phase-contacting devices. New membrane separation techniques have emerged when two such contacting processes are collapsed into one membrane and create a membrane process often with extraordinary selectivity. Conventional polymeric membranes having extraordinary selectivity are also being developed for particular systems. Such processes often create new demands on the nature of the membrane surface in contact with the feed solution. As a result, a wide variety of surface modifications of such membranes are being explored. The types of membrane surface modifications are quite different from those being studied in conventional membrane processes of reverse osmosis, ultrafiltration and microfiltration.*

Fluid-Fluid Phase Interface-based Membrane Contactor Processes

In conventional membrane separation processes such as reverse osmosis (RO), nanofiltration (NF), ultrafiltration (UF), microfiltration (MF), gas permeation (GP), and vacuum-driven pervaporation (PV), there are two phase interfaces, the feed-side interface between the feed phase and the membrane phase and the permeate-side interface between the permeate phase and the membrane phase (Sirkar, 2008). In conventional phase-equilibrium based separation processes, there is however only one phase interface. For example, in gas absorption or stripping, there is one phase interface that between the gas phase and the liquid phase; in solvent extraction, there is only one phase interface that between an organic solvent phase and the feed aqueous phase. One can create an immobilized gas-liquid or an aqueous-organic interface at the pore mouths of microporous membranes under appropriate conditions. This has allowed development of the following dispersion-free membrane contactor processes: membrane absorption, membrane extraction, membrane stripping.

Such porous membrane-based processes having a fluid-fluid phase interface provide extraordinary benefits in terms of operational flexibility in terms of the ratio of the flow rates of two phases, compactness, dispersion-free operation and modularity (Sirkar, 2008). These techniques facilitate also the development of process analogs of pressure swing adsorption (PSA) such as pressure swing membrane absorption (PSMAB) (Jie et al., 2013). By combining two such immobilized interfaces on two sides of a microporous membrane, processes such as supported liquid membrane (SLM), immobilized liquid membrane (ILM), supported gas membrane (SGM), direct contact membrane distillation (DCMD), osmotic distillation (OD) have been developed; these processes function as conventional membrane processes with two phase interfaces. Sometimes two contiguous microporous membranes are used to the same end as in hollow fiber contained liquid membrane (HFCLM) processes (Sirkar, 2008).

Consider a porous hydrophobic membrane wetted by an organic solvent flowing on one side of the membrane. If an immiscible aqueous solution flows on the other side at the same pressure or at a higher pressure, the aqueous-organic phase interface is immobilized at the pore mouth on the aqueous side of the membrane. This allows nondispersive extraction of a solute from the aqueous phase into the solvent phase or vice versa (Kiani et al., 1984). If an aqueous solution flows on one side of a porous

hydrophilic membrane wetted by the aqueous phase and an organic phase immiscible with the aqueous phase flows on the other side at the same or higher pressure, the aqueous-organic phase interface is immobilized at the pore mouth on the organic side of the membrane. Meanwhile solute transfer from either phase to the other can take place in a non-dispersive fashion (Prasad and Sirkar, 1987). In such processes, the excess pressure of the phase not present in the pores over the phase present in the pores must not exceed a breakthrough pressure which is inversely proportional to the pore size and is directly proportional to the interfacial tension. When such conditions hold, the ratio of the two phase flow rates can be varied over a few orders of magnitude. Such operational conditions are most commonly exploited using hollow fiber membrane modules which provide a very large phase-contacting surface area per unit device volume (Prasad and Sirkar, 1988). No density difference is needed for such solvent extraction operations. The HTU achieved can be as low as 3 cm (Prasad and Sirkar, 1990).

Such a technique has been employed for a variety of solvent extraction applications some of which have been commercialized. Earlier review articles will be found in Prasad and Sirkar (1992), Reed et al. (1995), Gableman and Hwang (1999); a recent book by Pabby et al. (2009) provides a more recent perspective. A few photographs of such hollow fiber-based solvent extraction devices are provided in Sirkar (2008). Applications of such a technique in membrane reactors are identified in Sirkar et al. (1999).

When a gaseous phase contacts a liquid phase, there is a gas-liquid interface. In a porous membrane device, the gas flows on one side of a porous membrane whose pores are gas-filled and the liquid flows on the other side. Usually the membrane is hydrophobic and the pores are not wetted by the liquid phase (very often aqueous in nature). The gas-liquid interface is immobilized on the liquid side maintained at a pressure equal to or higher than that of the gas phase to prevent bubbling of the gas in the liquid. This technique using flat membranes and hydrophobic PP hollow fibers was originally introduced in blood oxygenation in 1975-1981. It was applied to chemical process applications by Edward Cussler's group (Qi and Cussler, 1985) for removal of CO₂ from a gas stream by a solution of NaOH. See also the reviews by Sirkar (1992) and Reed et al. (1995).

Membrane contactors are now being used in large volume in industry for gas stripping such as deoxygenation application in the production of ultrapure water and bubbleless carbonation of beverages (Sengupta et al., 1998). Although a tremendous amount of research is going on in the area of CO₂ scrubbing from various gas streams including flue gas, commercial success has been limited in applications where there is a possibility of membrane pore wetting by components of aqueous scrubbing solution. For example if monoethanolamine (MEA) is present in the aqueous solution, it is found that the tendency of the commonly used polypropylene hollow fiber membrane getting wetted is very high. A solution of this problem has been approached in a number of ways. One sure way of solving it involves creating a thin dense skin to prevent liquid intrusion at the cost of increasing the mass transfer resistance considerably. We adopted this approach by using a thin skin of a high free-volume polymer, poly-4-methyl-pentylene (PMP), present in a porous hydrophobic PMP hollow fiber (Kosaraju et al., 2005). It had an incidental advantage in that the loss by volatilization of the volatile amine constituents was reduced/eliminated drastically. A second approach is to employ nonvolatile amine constituents in the aqueous solution which will not wet the membrane. To that end we selected the nonvolatile amine, polyamidoamine (PAMAM) dendrimer generation zero, in an aqueous solution and ran a continuous CO₂ absorption-stripping experiment for 55 days. The performance was absolutely stable and there was no pore-wetting of simple Celgard hollow fibers of PP (Kosaraju et al., 2005). The stripping in both of these laboratory experiments was done by passing He as a sweep gas. In practical process applications stripping is generally carried out either thermally or with vacuum (sometimes). In MEA-containing aqueous solutions, if CO₂ absorption is carried out at 40-60°C, the stripping is carried out by steam in a stripper at 120-130°C (Rochelle, 2009). Therefore this process of CO₂ absorption-stripping is very energy-intensive. A way to bypass such a process is to employ an absorbent based on say, an ionic liquid which would allow desorption at a lower temperature. Obviously a simple ionic liquid will not generate high enough absorption rate; further it is quite viscous. This is an area of significant possibilities where the system also poses some challenges (Mulukutla et al., 2014).

Removal of CO₂ from shifted syngas poses a different set of challenges. Such a gas consisting primarily of H₂ and CO₂ comes out at a pressure of 200-300 psig and a temperature of 175-2000C in lower temperature shift-reactor-based processes. Although pressure swing adsorption (PSA) can be used to recover purified H₂ from shifted syngas, the operational temperature has to be near ambient requiring substantial amount of cooling of the shifted syngas.

Novel Highly-selective Membranes and Corresponding Processes

Highly selective membranes are of singular interest in membrane separation processes. The novel highly selective membranes of interest here are those for CO₂ separation from N₂/O₂, selective biofuel recovery from dilute fermentation broths, selective removal of water from aprotic solvents used in pharmaceutical processing and highly protein-selective internally staged ultrafiltration membranes.

Consider first separation of CO₂ from flue gas with a goal to sequester the separated and purified CO₂ stream. It is rare for a polymeric membrane to achieve CO₂/N₂ selectivity higher than 40-50. Yet to produce a 95% CO₂-containing stream from a 0.14 CO₂ mole fraction in flue gas feed requires a selectivity of ~116. On the other hand, a thin ILM of a polyamidoamine (PAMAM) dendrimer generation 0 was found to demonstrate an extremely high selectivity for CO₂ over N₂ and O₂. At low CO₂ partial pressures, the selectivity can be as high as 15,000-18,000; at higher CO₂ partial pressures corresponding to that present in flue gas, the selectivity was as high as 700 in the presence of considerable moisture in the feed gas (Kovvali et al., 2000; Kovvali and Sirkar, 2001). Researchers at RITE (Japan) have now improved on this technique and scaled it up (Duan et al., 2006; Duan et al., 2012; Kouketsu et al., 2007; Taniguchi et al., 2008) using thinner membranes with a much higher CO₂ permeance as well as other membrane modifications.

Next generation biofuels are expected to contribute to the global effort at developing renewable alternate energy sources to replace petroleum fuels. A tremendous effort is being made to develop processes that can handle biomass waste as feedstock for processes producing biofuels. However the concentrations of biofuels so produced are quite low. The rubbery polymeric membranes explored do not yield high selectivity for the biofuel components over water; the values for n-butanol over water is around 15-30;

that for ethanol is lower around 10-15. Efforts are being made to enhance the selectivity by incorporating zeolites in the rubbery membranes (Vane et al., 2008). It would be quite useful to develop a highly selective liquid membrane to achieve this goal.

We have found that a thin ILM of tri-n-octylamine yielded a very high selectivity in vacuum-driven pervaporation for each of n-butanol, acetone and ethanol over water from their very dilute solutions in a filtered fermentation broth at 50-54°C. The selectivity was as high as 200-250 for n-butanol present in the broth at the level of 1.5%, 150-180 for acetone and 100 for ethanol, the last two being present at the level of 0.5-0.8% for the case of acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation (Thongsukmak and Sirkar, 2007). The condensed permeate from such a feed had an organics level of around 88-90%. When a small amount of n-butanol was added to the feed solution in a process called extractive pervaporation (Thongsukmak and Sirkar, 2009), the organics concentration in the permeate was as high as 94-95%. Water-selective pervaporation can easily produce a concentrate stream containing 99.9% organics by selectively removing water from such a feed.

In pharmaceutical processing for producing small molecule pharmaceuticals by organic synthesis by a multi-step synthesis process, very often there is a need for removing small amounts of water from various organic solvents. When the solvents are aprotic and high-boiling, such as, dimethyl acetamide (DMAc), dimethyl sulfoxide (DMSO), dimethyl formamide (DMF), successful dehydration at a low temperature is very useful. A dense perfluoropolymer membrane such as perfluoro-2,2-dimethyl-1,1,3-dioxole copolymerized with tetrafluoroethylene (PDD-TFE) was found by us to have an extraordinary selectivity in the thousands for water vapor over the aprotic solvents DMAc, DMSO and DMF (Tang and Sirkar, 2012) in a vacuum-driven pervaporation process. The polymeric selectivity of the PDD-TFE membrane called CMS-3 was almost an order of magnitude better than that of the NaA zeolite membrane in the dehydration of alcohol (Shah et al., 2000) for such an application. Possessing exceptional solvent resistance (dissolves only in perfluoro solvents), this membrane has free volume regions whose dimensions are in the range of 3.0-6.3 Å; this strongly reduces the permeability of the aprotic solvents vis-à-vis that of water.

Ultrafiltration (UF) membranes are used to fractionate protein mixtures only when the molecular weights of the two differ by at least by a factor of 7 (Cherkasov and

Polotsky,1996).That is why for mixtures of proteins which are not that far apart in molecular weight, chromatographic separations are routine. We proposed a different approach called internally-staged ultrafiltration (ISUF).

Here for a given system of proteins, one should first optimize the pH and the solution ionic strength for the given membrane charge so that the selectivity between the proteins is at least around 20-30. Then one should stack three UF membrane one on top of the other and carry out ultrafiltration. What happens is that the permeate from the first membrane is imposed on the next membrane as if we have a second stage; similarly the permeate from the second membrane is imposed on the third membrane as if we have a third stage. The solute rejection is amplified via a three-stage process to an extraordinarily high level. The solvent flux is reduced by a factor of three. Feins and Sirkar (2005) were able to obtain almost pure hemoglobin (MW, 64,677) from a mixture of hemoglobin and bovine serum albumin (BSA) (MW, 66430) by a 3-membrane stack of a 100K MWCO polyethersulfone membrane (Omega 100K); the applicability of such a concept was also illustrated for other binary systems by Feins and Sirkar (2004). Recently it has been demonstrated that a stack of three virus-blocking membranes can successfully develop an extraordinarily effective virus-blocking membrane; such a configuration is now commercially employed by EMD-Millipore (Zydney, 2014).

Engineered Surfaces in Novel Membrane Processes

Whenever the interface of two fluid phases is immobilized at a membrane pore mouth, there is a significant possibility that membrane fouling/surface adsorption will alter the interfacial dynamics and lead to wetting of the membrane pore; such wetting can also happen if the pressure difference between the two phases exceeds the breakthrough pressure for the membrane pore and the fluid phase system being used. Membrane contactor and related processes especially those that combine two phase interfaces on two sides of a porous membrane are particularly susceptible to pore wetting which is detrimental to the process being implemented. The modifications of porous membrane surfaces which lead to hydrophobicity, super-hydrophobicity, reduced pore size, composite layers having different hydrophobicities are of considerable use in such

processes. Membrane pore surface grafting leading to a thermosensitive pore size has interesting applications in controlled release of drugs.

The novel membrane processes and applications mentioned at the beginning make special demands on the membrane surfaces. These demands are quite different from those encountered in conventional membrane processes such as RO, UF, MF etc.

For example, consider an ILM being used for pervaporation separation of volatile fuel components from a filtered fermentation broth. Since the liquid in the ILM will be in contact with the broth and both phases have some/limited solubility in the other phase, with time the broth would be contaminated with the liquid membrane and vice versa. In fact, after long contact, the ILM could disappear. The technique developed by Thongsukmak and Sirkar (2007, 2009) solved this problem. A nanoporous fluorosilicone coating was plasma polymerized on the outside surface of a porous hydrophobic polypropylene (PP) hollow fiber whose pores were later filled with an organic liquid to make the ILM. The filtered fermentation broth was allowed to flow on the outside surface of the hollow fiber. Since the broth could not wet the pores in the highly hydrophobic plasma polymerized coating, a gas gap was created in the pores of this coating on the PP hollow fiber containing the volatile biofuel components. The pores in the substrate PP hollow fiber had an ILM of the nonvolatile liquid tri-n-octylamine in which the volatile biofuel components got dissolved and diffused to the other side, the hollow fiber bore, where a vacuum was applied to remove the volatile biofuel species.

To increase the biofuel species flux by reducing the thickness of the liquid membrane immobilized in the pores of the PP hollow fiber substrate, a dilute solution (say, 20%) of tri-n-octylamine was prepared in hexane; this liquid was used to wet the pores of the PP hollow fiber. The surface tension of this liquid was not low enough to wet the nanopores in the fluorosilicone coating. Then vacuum was pulled from the outside surface to remove hexane and create a thin ILM having a thickness as low as 1/5th of the PP substrate thickness. Such an ILM yielded reasonable species fluxes and very high selectivities for the biofuel components over water: n-butanol, 200-250; acetone, 150-190; ethanol, 100. The system was continuously run for almost three months; there was no deterioration in performance. This is an example of a nonvolatile ILM stabilized

by having a porous composite structure of hydrophobic-more hydrophobic surface and controlled wetting properties.

A second example of surface engineering of a membrane is provided by direct contact membrane distillation (DCMD) of a hot brine through the gas-filled pores of a porous hydrophobic hollow fiber.

One of the challenges in the DCMD process for desalination is to go to a high salt concentration which inevitably leads to precipitation of sparingly soluble salts such as CaSO_4 and CaCO_3 as water is recovered by evaporation from the hot brine. Precipitation of such scaling salts on the porous membrane surface creates fouling, leads to pore wetting and contaminates the distilled water on the other side of the membrane. Our approach involved creating a superhydrophobic surface on the outside diameter of porous hydrophobic hollow fibers of PP by a very light deposit of a plasma-polymerized fluorosilicone coating which had a larger pore size than the pore size of the substrate (Li and Sirkar, 2004; Song et al., 2007). The hot brine was flowing on the outside surface of the hollow fibers in cross flow and the distillate flowed in the bore of the hollow fibers. There are numerous flow separation points around the outside surface of the hollow fiber; such flow separation points sweep the surface of the fiber and remove any precipitates whose sticking to the surface in addition is prevented by the fluorosiloxane coating. Such a configuration along with oscillations of the hollow fibers essentially eliminated the possibility of any deposits of scaling salts as the solutions were getting concentrated and supersaturated in the scaling salts (Song et al., 2008; He et al., 2008; He et al., 2009; Singh et al., 2013).

In membrane solvent extraction, a solute is extracted from an aqueous solution flowing on one side of the membrane by an organic solvent present in the pores of a hydrophobic membrane; the organic solvent flows on the other side of the membrane. In order to regenerate the solvent, we need back extraction of the solute from the organic solvent by an aqueous solution. This process is highly facilitated if the membrane pores are filled with the aqueous phase; therefore it is necessary to have a hydrophilic membrane. Unfortunately there are essentially no hydrophilic membranes available with considerable solvent resistance. Further the pore size of the membrane should be small so that the breakthrough pressure is reasonable. One of the hollow fiber membranes available is of Nylon 6. But its pore size is large 0.2-1.5 μm which is responsible for a

low value of the breakthrough pressure (Basu et al., 1990) resulting in operational difficulty. What we did is as follows. We coated the ID of this hollow fiber with an aqueous solution of polyethyleneimine. Then we heat-treated it up to 1100C and initiated internal crosslinking of PEI via ammonia elimination from adjacent amino groups resulting in a reduction of the pore mouth diameter. This allowed operation at higher flow rates and the pore phase was not compromised since the breakthrough pressure was increased substantially.

Consequently the mass transfer rates were also much higher (Kosaraju and Sirkar, 2007).

Skin patches for drug delivery often use membranes to deliver the drug from a reservoir to the skin through the membrane. Under particular conditions where a prophylactic dose is maintained, it is desirable to deliver a higher dose when there is fever and the skin temperature is elevated. To that end we employed a hydrophilized polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane and coated its surface and inside the pores with a thermally responsive polymer. In this case it was a copolymer which is a thermo-sensitive polymeric gel, poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) or PNIPAAm-co-2 mol% acrylic acid (AA), hereafter referred to as PNIPAAm-PVDF membrane or 2%AA-PVDF. The lower critical solution temperature below which the gel is swollen and above which the gel collapses was 330C for the 2%AA-PVDF whereas it was 32.60C for PNIPAAm-PVDF. This property yielded the following behavior. The copolymer had no transport of the antibiotic drug doxycycline hydrochloride at 320C but showed considerable transport of the drug at 330C. The membrane having the coating of PNIPAAm-PVDF however did not show such a thermosensitive behavior when the temperature was raised to 330C (Fan et al., 2009).

References

- Basu, R., R. Prasad, K.K. Sirkar, Reactive back extraction of phenol using nondispersive membrane solvent extraction, *AIChE J.*, 36(3), 450-460 (1990).
- Chau, J., G. Obuskovic, X. Jie, K.K. Sirkar, Pressure swing membrane absorption process for shifted syngas separation in a 3-valve System: Modeling vs. experiments, *J. Membrane Sci.*, 453, 61-70 (2014).

- Cherkasov, A.N., A.E. Polotsky, The resolving power of ultrafiltration, *J. Membrane Sci.* 110, 79–82 (1996).
- Duan, S., T. Kouketsu, S. Kazama, K. Yamada, Development of PAMAM dendrimer composite membranes for CO₂ separation, *J. Membrane Sci.*, 283, 2-6 (2006).
- Duan, S., I. Taniguchi, T. Kai, S. Kazama, Poly (amidoamine) dendrimer/poly (vinyl alcohol) hybrid membranes for CO₂ capture, *J. Membrane Sci.*, 423-424, 107-112 (2012).
- Fan, Q., K.K. Sirkar, J. Wu, A thermo-sensitive release system based on polymeric membrane for transdermal delivery of doxycycline HCl, *J. Membrane Sci.*, 337, 175–181 (2009).
- Feins, M., K.K. Sirkar, Highly selective membranes in protein ultrafiltration, *Biotechnol. Bioeng.* 86, 603–611 (2004).
- Feins, M., K.K. Sirkar, Novel internally staged ultrafiltration for protein purification, *J. Membrane Sci.*, 248, 137–148 (2005).
- Gabelman, A., S. Hwang, Hollow fiber membrane contactors, *J. Membrane Sci.*, 159, 61-106 (1999).
- He, F., J. Gilron, H. Lee, L. Song, K.K. Sirkar, Potential for scaling by sparingly soluble salts in cross-flow DCMD, *J. Membrane Sci.*, 311, 68 (2008).
- He, F., K.K. Sirkar, J. Gilron, Studies on scaling of membranes in desalination by direct contact membrane distillation: CaCO₃ and mixed CaCO₃/CaSO₄ systems, *Chem. Eng. Sci.*, 64, 1844 (2009).
- Jie, X., J. Chau, G. Obuskovic, K.K. Sirkar, Preliminary studies of CO₂ removal from precombustion syngas through pressure swing membrane absorption process with ionic liquid as absorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 8783–8799 (2013).
- Jie, X., J. Chau, G. Obuskovic, K.K. Sirkar, Enhanced pressure swing membrane absorption process for CO₂ removal from shifted syngas with dendrimer-ionic liquid mixture as absorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(8), 3305-3320 (2014).
- Kiani, A., R.R. Bhave, K.K. Sirkar, Solvent Extraction with Immobilized Interfaces in a Microporous Hydrophobic Membrane, *J. Membrane Sci.*, 20, 125-145 (1984).
- Kosaraju, P., A. S. Kovvali, A. Korikov, K.K. Sirkar, Hollow fiber membrane contactor based CO₂ absorption-stripping using novel solvents and membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1250-1258 (2005).

- Kosaraju, P., K.K. Sirkar, Novel solvent-resistant hydrophilic hollow fiber membranes for efficient membrane solvent back extraction, *J. Membrane Sci.*, 288 (1-2), 41-50 (2007).
- Kouketsu, T., S. Duan, T. Kai, S. Kazama, K. Yamada, PAMAM dendrimer composite membrane for CO₂ separation: Formation of a Chitosan gutter layer, *J. Membrane Sci.*, 287, 51-59 (2007).
- Kovvali, A. S., H. Chen, K.K. Sirkar, Dendrimer Membranes: A CO₂-Selective Molecular Gate, *JACS*, 122, 7594-7595 (2000).
- Kovvali, A.S., K.K. Sirkar, Dendrimer Liquid Membranes: CO₂ Separation from Gas Mixtures, *I&EC Res.*, 40 (11), 2502-2511 (2001).
- Li, B., K.K. Sirkar, Novel membrane and device for direct contact membrane distillation-based desalination process, *I&EC Res.*, 43, 5300 (2004).
- Mulukutla, T., G. Obuskovic, K.K. Sirkar, Novel scrubbing system for post-combustion CO₂ capture and recovery: Experimental studies, Being revised for publication in *J. Membrane Sci.* (2014).
- Pabby, A.K. S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre (Eds.), *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical Food and Biotechnological Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL. 2009.
- Prasad, R., K.K. Sirkar, Solvent extraction with microporous hydrophilic and composite membranes, *AIChE J.*, 33, 1057-1066 (1987).
- Prasad, R., and K.K. Sirkar, Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow fiber modules, *AIChE J.*, 34(2), 177-188 (1988).
- Prasad, R., K.K. Sirkar, Hollow fiber solvent extraction: Performances and design, *J. Membrane Sci.*, 50, 153-175 (1990).
- Prasad, R., K.K. Sirkar, "Membrane-Based Solvent Extraction," in *Membrane Handbook*, W.S. Winston Ho and K.K. Sirkar (eds.), pp. 727-763, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992; Kluwer Academic Publishers, Boston, 2001.
- Qi, Z., E.L. Cussler, Microporous hollow fibers for gas absorption I. Mass transfer in the liquid, *J. Membrane Sci.*, 23, 321-332 (1985).
- Reed, B. W., M. I. Semmens, E.L. Cussler, "Membrane Contactors", in *Membrane Separations: Principles and Applications*, R. D. Noble, S.A. Stern (Eds.), pp. 467-498, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995.

- Rochelle, G.T., Amine scrubbing for CO₂ capture, *Science*, 325, 1652-1654 (2009).
- Sengupta, A., P. A. Petersen, B.D. Miller, J. Schneider, C.W. Fulk, Jr., Large-Scale application of membrane contactors for gas transfer from or to ultrapure water. *Sep. Purif. Technol.*, 14, 189- 200 (1998).
- Shah, D., Kissick, K., Ghorpade, A., Hannah, R., Bhattacharyya, D., Pervaporation of alcohol-water and dimethylformamide-water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results, *J. Membrane Sci.*, 179,185 (2000).
- Singh, D., P. Prasad and K.K. Sirkar, Deoiled produced water treatment using direct-contact membrane distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 13439 (2013).
- Sirkar, K. K., Other New Membrane Processes, in *Membrane Handbook*, W.S.W. Ho and K.K. Sirkar (Eds.), pp. 885-912, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992; Reprinted, Kluwer Academic, Boston, 2001.
- Sirkar, K. K., P.V. Shanbhag, A.S. Kovvali, Membrane in a reactor: A functional perspective, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(10), 3715-3737 (1999).
- Sirkar, K. K., Membranes, phase interfaces, and separations: Novel techniques and membranes: An overview, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 5250–5266 (2008).
- Song, L., B. Li, K. K. Sirkar, J. L. Gilron, Direct contact membrane distillation-based desalination: Novel membranes, devices, larger-scale studies and a model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 2307 (2007).
- Song, L., Z. Ma, X. Liao, P.B. Kosaraju, J.R. Irish, K.K. Sirkar, Pilot plant studies of novel membranes and devices for direct contact membrane distillation-based desalination, *J. Membrane Sci.*, 323, 257–270 (2008).
- Tang J., K. K. Sirkar, Perfluoropolymer membrane behaves like a zeolite membrane in dehydration of aprotic solvents, *J. Membrane Sci.*, 421-422, 211-216 (2012).
- Taniguchi, I.; S. Duan, S. Kazama, Y. Fujioka, Facile fabrication of a novel high performance CO₂ separation membrane: Immobilization of poly (amidoamine) dendrimers in poly (ethylene glycol) networks, *J. Membrane Sci.*, 322, 277-280 (2008).
- Thongsukmak, A., K. K. Sirkar, Pervaporation membranes highly selective for solvents present in fermentation broths, *J. Membrane Sci.*, 302, 45-58 (2007).
- Thongsukmak, A., K. K. Sirkar, Extractive pervaporation to separate ethanol from its dilute aqueous solutions characteristic of ethanol-producing fermentation processes, *J. Membrane Sci.*, 329, 119-129 (2009).

Vane, L. M., Vasudevan V. N., Bowen T. C., Hydrophobic zeolite–silicone rubber mixed matrix membranes for ethanol–water separation: Effect of zeolite and silicone component selection on pervaporation performance, *J. Membrane Sci.* 308, 230–241 (2008).

Zydney, A., Membrane Filtration of Viruses—New Challenges in Bioprocessing, Plenary Lecture, 2014 Annual Meeting of the North American Membrane Society, June 2, Houston, TX 2014.

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO, A PARTIR DE SOLUCIONES TIPO SOL-GEL BASADAS PDMS Y DIFERENTES PRECURSORES

Padilla Hernández, R^a; Shimizu Durán, C^a; Medina Ramírez, A^a; Avila Ortega, A^b;
Carrera Figueiras, C^b; Pérez Padilla, Y*^b; Muñoz Rodríguez, D^b.

^a Universidad de La Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo, Avenida Universidad 3000, Col. Lomas de la Universidad, Sahuayo, C.P. 59103. Michoacán, México.

^b Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Periférico Norte Kilómetro 33.5, Tablaje Catastral 13615, Col. Chuburna de Hidalgo Inn, C.P. 97203. Mérida, Yucatán, México.

*e-mail:padillapy@hotmail.mx

RESUMEN

El electrohilado es una técnica muy utilizada en la actualidad debido a su alcance en la tecnología de desarrollo de fibras con diámetros muy pequeños. El uso del PDMS ha sido ampliamente reportado en sistemas de extracción en fase sólida, mediante el uso de estructuras no fibrilares, partículas, o películas. Este trabajo se enfocó en la obtención y estudio de fibras obtenidas mediante la técnica de electrohilado utilizando soluciones Sol-Gel a partir de polidimetilsiloxano (PDMS) y dos diferentes grupos de agentes entrecruzantes: 3-cianopropiltriétoxosilano (CPTEOS) y 3-aminopropiltriétoxosilano (APTEOS).

El proyecto consistió en la preparación de diferentes soluciones Sol-Gel y la determinación de los tiempos adecuados de envejecimiento de las soluciones para poder obtener fibras empleando la técnica de electrohilado. Además, se estudiaron los efectos que provocaban la variación de algunos parámetros de proceso, como voltaje y velocidad de flujo, al emplear esta técnica con este tipo de soluciones. Las micrografías obtenidas mediante SEM de las muestras, indican la formación de una red reticulada cuando se emplea el agente entrelazante APTEOS, y mezclas de soluciones Sol-Gel con alcohol polivinílico (PVA). También se determinaron los FT-IR de las soluciones preparadas y el ángulo de contacto a las membranas obtenidas.

Palabras clave: Sol-Gel, Electrohilado, fibras.

1. INTRODUCCIÓN

Una de las técnicas de procesamiento más empleada actualmente en la obtención de los híbridos orgánico-inorgánico es la ruta Sol-Gel. Este método es ampliamente utilizado en la elaboración de materiales inorgánicos a bajas temperaturas en relación a otros procesos de obtención de materiales inorgánicos, así como de híbridos orgánico-inorgánicos¹⁻⁵.

La química Sol-Gel ha jugado un papel importante en el desarrollo de soportes para cromatografía y en la obtención de materiales sorbentes destinados a la preconcentración de analitos tanto en barras de sorción o cartuchos de fase sólida, por mencionar algunos ejemplos. En la actualidad, la extracción en fase sólida (SPE) requiere de dispositivos más prácticos, confiables, y precisos⁵⁻⁶. Algunas investigaciones hoy en día, se basan en la búsqueda de materiales para extracción empleando fibras obtenidas mediante la técnica de electrospinning, algunos autores han reportado eficiencias relativamente altas a partir de materiales electrohilados, atribuyendo estas altas eficiencias al aumento del área superficial provisto por la morfología fibrilar².

La técnica por electrospinning está constituida principalmente por una aguja donde fluye una solución hacia el exterior, la cual es atraída por la acción de las fuerzas electrostáticas hacia un colector cerrando de esta manera el circuito⁷⁻⁸. El polímero electrohilado debe estar en los solventes adecuados que permitan la disolución del mismo y a la vez promuevan la formación de las fibras homogéneas⁹⁻¹⁰.

Este trabajo se centró en la preparación de soluciones de tipo Sol-Gel basadas en PDMS funcionalizado con diferentes grupos entrecruzantes 3-cianopropiltriétoxissilano (CPTEOS) y 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTEOS), y la obtención de fibras mediante la técnica de electrospinning a partir de estas soluciones, que presentaran características adecuadas para su posible empleo en la preconcentración y separación de analitos por SPE. Una vez determinada las condiciones más adecuadas de síntesis y realizado el electrohilado, se realizó a las membranas obtenidas un análisis estructural mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier para comprobar la reacción. Microscopia electrónica de Barrido fue empleada para la caracterización morfológica de las muestras y la prueba del ángulo de contacto fue llevada a cabo para determinar el carácter hidrofílico y polaridad del material obtenido.

2. METODOLOGÍA

Los reactivos empleados fueron: Polidimetilsiloxano con hidroxilos terminales (PDMS-OH; Sigma Aldrich; PM ~550 g/mol), 3-cianopropiltriethoxisilano (CPTEOS; Sigma Aldrich), 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTEOS; Sigma Aldrich), diclorometano (DCM; J.T. Baker), tetrahidrofurano (THF; J.T. Baker), ácido trifluoroacético (TFA por sus siglas en inglés; Jalmek) y alcohol polivinílico (PVA, por sus siglas en inglés; REASOL).

2.1 Preparación de soluciones Sol-Gel a partir de PDMS

Se prepararon tres diferentes soluciones por medio de la ruta Sol-Gel utilizando como precursor un siloxano (PDMS-OH) y un alcoxisilano. Un ejemplo de preparación de solución con un grupo funcional ciano (CPTEOS) es el siguiente: Para la preparación de 20 ml de solución se mezclaron 7.3 ml de diclorometano (DCM) y 5.116 ml de PDMS-OH en un tubo de centrifuga de 50 ml marca Falcon. La solución se mezcló en vórtex a máxima velocidad durante 30 segundos. Posteriormente se añadieron 6.358 ml de CPTEOS y se agitó nuevamente en vórtex a máxima velocidad durante 30 segundos más. Por último, se añadieron 1.218 ml de la solución acuosa de TFA al 95% volumen/volumen como catalizador. Seguidamente se realizó una última agitación en vórtex por al menos 60 segundos a velocidad máxima. La solución obtenida se mantuvo en un recipiente abierto de 6 cm de diámetro durante 3 horas dentro de una campana de extracción.

2.2 Preparación de soluciones Sol-Gel con diferentes precursores y (PVA).

La metodología seguida para la preparación de las soluciones Sol-Gel mezcladas con solución acuosa de PVA al 10% p/p, es similar a las descritas previamente para los diferentes precursores utilizados, con la adición de un último paso. El PVA es añadido a la solución Sol-Gel después de dejarla envejecer por 3 horas. La adición del PVA se realizó gota a gota mientras la solución Sol-Gel se mantenía bajo agitación en vórtex.

2.3 Electrospinning

Para la electrodeposición de las soluciones Sol-Gel se utilizó un equipo para Electrospinning Marca NaBond. También se utilizó una bomba médica de perfusión Marca B. Braun. La técnica de electrospinning se llevó a cabo de manera vertical. Se utilizó como plato colector una placa metálica cuadrada de 15 cm X 15 cm.

Esta placa se colocó sobre una placa de calentamiento con el fin de controlar la temperatura del ambiente en la cámara de electrohilado. La aguja No. 9, se dispuso de forma vertical sobre la placa. Para fijar los parámetros de electrodeposición de la muestra se intentó alcanzar la mejor estabilidad del *jet*, la formación del cono de Taylor y la solidificación del material depositado sobre la placa metálica.

Las soluciones y las membranas obtenidas fueron caracterizadas mediante FT-IR, SEM, y ángulo de contacto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Soluciones Sol-Gel

Se obtuvieron diferentes soluciones Sol-Gel con diferentes grupos funcionales aportados por un precursor alcoxisilano, y mezclas de estas soluciones Sol-Gel con alcohol polivinílico (PVA). Las características de las soluciones preparadas y los códigos con los cuales se identifican se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Soluciones Sol-Gel preparadas para electrohilar.

Soluciones	Precursores (% V/V)		Solvente	Electrodeposición
	X-PDMS	PVA		
CP-PDMS	100	-	DCM	Si
AP-PDMS	100	-	THF	Si
CP-PDMS/PVA ₅₀	50	50	DCM	Si
AP-PDMS/PVA ₅₀	50	50	THF	Si

3.2 Espectros IR de soluciones

La figura 3.1 muestra los espectros obtenidos, estos presentan bandas en común, como el correspondiente a la energía de estiramiento del enlace O-H con un máximo aproximadamente a 3450 cm^{-1} . Las bandas a 2964 y 1423 cm^{-1} corresponden a los grupos al estiramiento C-H y al metilo alifático (CH_3) respectivamente. Las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Si se localizan entre 1100 y 1010 cm^{-1} . Las bandas localizadas a 1261 y 800 cm^{-1} son atribuidos a los enlaces Si- CH_3 . En el espectro para CP-PDMS se identifica una banda a 2245 cm^{-1} correspondiente al enlace $\text{C}\equiv\text{N}$.

En el espectro correspondiente al AP-PDMS, se observa una banda característica a las energías de flexión de las aminas primarias comprendida entre a 1678-1540 cm^{-1} y otra entre 3690 y 3100 cm^{-1} de las energías de estiramiento de los enlaces N-H.

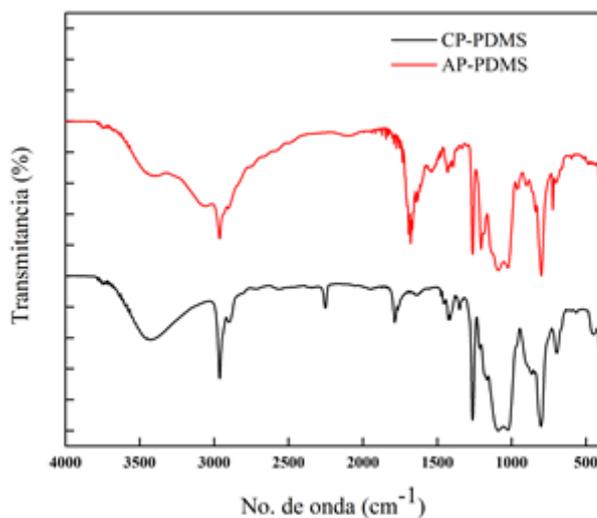


Figura 3.1. Espectros de soluciones Sol-Gel preparadas de CP-PDMS y AP-PDMS.

3.3 SEM de muestras basadas en soluciones Sol-Gel CP-PDMS y AP-PDMS sin PVA

Para todas las soluciones preparadas se observó un cambio en la viscosidad al paso del tiempo propia de las soluciones Sol-Gel. Se reajustaron los parámetros del proceso al ser necesario, debido a que al cambiar las propiedades de la solución, las condiciones necesarias para atraer la solución del capilar, formar el cono de Taylor, o romper el *jet* en fibras más pequeñas, no eran las mismas que con las propiedades que presentaba desde el establecimiento de los parámetros desde el inicio de la recolección. Observamos que las variables del proceso que tenían una mayor influencia en la formación del cono de Taylor eran el voltaje y la velocidad de flujo; estos parámetros permitían un mayor control sobre el comportamiento del *jet*.

Las micrografías presentadas en la figura 3.2 corresponden las muestras de CP-PDMS electrodepositadas a diferentes condiciones. Se puede observar que la morfología predominante en todo momento es de partículas microscópicas irregulares. Sin embargo, se pudo distinguir en la imagen 3.2-c), correspondiente a la última muestra depositada, una mayor homogeneidad tanto en la distribución de tamaños como en la forma de las partículas, las cuales son más esféricas que las de la imagen 3.2-a) y la

imagen 3.2-b) tomadas a un intervalo de tiempo inicial e intermedio una vez montada la solución, respectivamente.

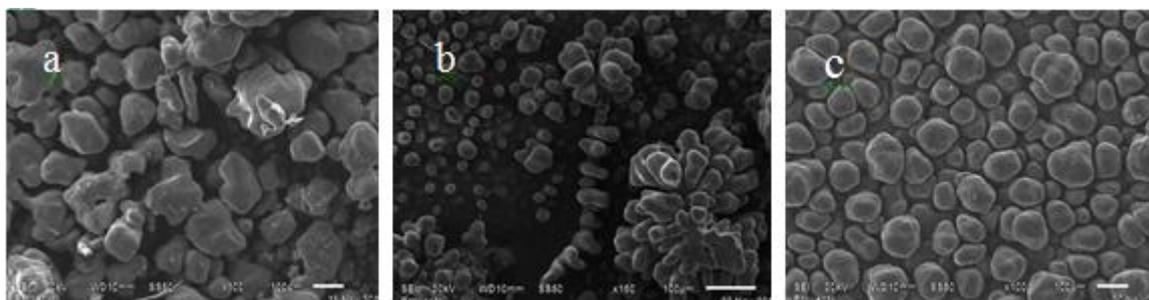


Figura 3.2. Micrografías de muestras electrohilada basada en CP-PDMS. Condiciones de electrohilado en tabla 3.2.

Tabla 3.2. Tabla de parámetros del proceso correspondientes a las muestras de la figura 3.2.

Figura	Velocidad de flujo (ml/h)	Distancia punta-plato (cm)	Voltaje (KV)	Temperatura plato (°C)	Envejecimiento de solución (hh:mm)
3.2-a)	0.1	10	10	150	10:00
3.2-b)	0.1	15	10	150	24:00
3.2-c)	0.5	10	15	150	31:00

En la figura 3.3 se observan las micrografías de las muestras electrohiladas basadas en AP-PDMS. Las micrografías de las muestras recolectadas muestran que al inicio el material depositado se ha fundido, a pesar de esto, es posible distinguir los bordes de partículas irregulares que nos permiten identificarlas como tales, cuyos tamaños oscilan entre 25 y 50 micras. En la imagen 3.3-b) la morfología predominante se observa como partículas irregulares casi esféricas no unidas entre sí, con una distribución de tamaños que oscila entre 30 y 60 micras. La imagen 3.3-c), cuya muestra fue la última en ser recolectada, presenta una red de estructuras filiformes alargadas y continuas del material. Sin embargo, la distribución de tamaños de las fibras es bastante amplia y muy poco homogénea, además de presentar material con defectos sobre el depósito.

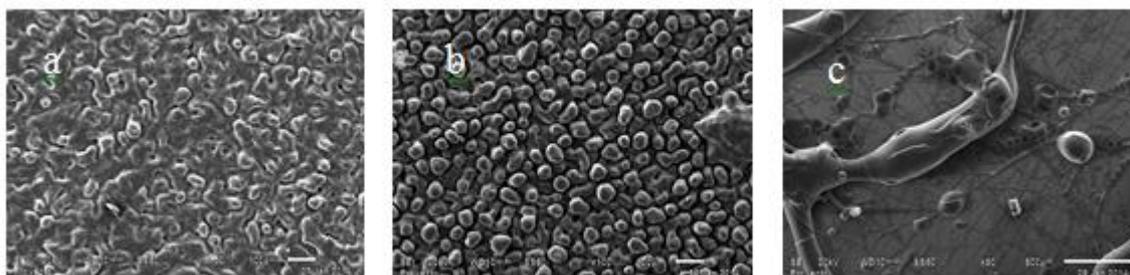


Figura 3.3. Micrografías de muestras electrohiladas basada en AP-PDMS. Condiciones de electrohilado en tabla 3.3.

Tabla 3.3. Tabla de parámetros del proceso correspondientes a las muestras de la figura 3.3.

Figura	Velocidad de flujo (ml/h)	Distancia punta-plato (cm)	Voltaje (KV)	Temperatura plato (°C)	Envejecimiento de solución (hh:mm)
3.3-a)	1.5	10	18	90	2:00
3.3-b)	0.5	10	12.5	90	10:00
3.3-c)	0.5	10	20	90	11:00

3.4 Muestras de soluciones Sol-Gel con entrecruzante CPTEOS y PVA.

Las micrografías de la figura 3.4 correspondientes a las soluciones Sol-Gel ciano y PVA 50/50 v/v, muestran la formación de membranas de fibras reticulares. La muestra corresponde a la única muestra que pudo ser electrohilada con grupo funcional ciano y PVA. Se observa que las muestras presentan homogeneidad en a lo largo de la membrana. La formación no es común a la mayoría de los materiales obtenidos por la técnica de electrospinning. Se puede observar una gran porosidad y un área superficial considerablemente grande, por lo que se esperaría que este tipo de materiales puedan ser adecuados para emplear en las técnicas de SPE.

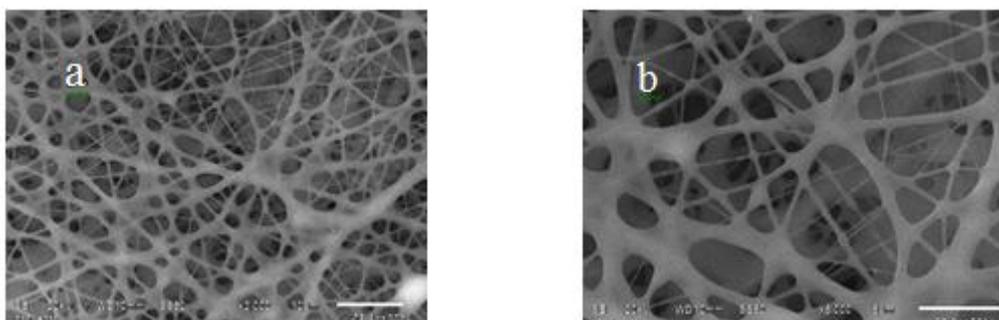


Figura 3.4. Micrografías de una muestra electrohilada a partir de una solución de CP-PDMS/PVA₅₀. Condiciones de electrohilado en tabla 3.4.

Tabla 3.4. Tabla de parámetros del proceso correspondientes a las muestras de la figura 3.4.

Imagen	PVA (%)	Velocidad de flujo (ml/h)	Distancia punta-plato (cm)	Voltaje (KV)	Temperatura plato (°C)	Envejecimiento de solución (hh:mm)
3.4-a,b)	50	0.7	10	16.5	120	1:00

3.5 Muestras de soluciones Sol-Gel con entrecruzante APTEOS y PVA.

En la figura 3.5 se presentan las micrografías obtenidas por SEM de las muestras electrohiladas de AP-PDMS/PVA a diferentes velocidades de flujo. Las condiciones de electrodeposición se presentan en la tabla 3.5. Las micrografías muestran en general la formación de estructuras fibrilares reticuladas causadas por la fusión de las fibras electrohiladas. La estructura a lo largo del material es bastante homogénea, ya que se encuentra esta misma estructura en toda la membrana. Se puede observar que conforme aumenta el tiempo de envejecimiento, las fibras adquieren una mayor consistencia y mantienen una estructura fibrilar más definida.

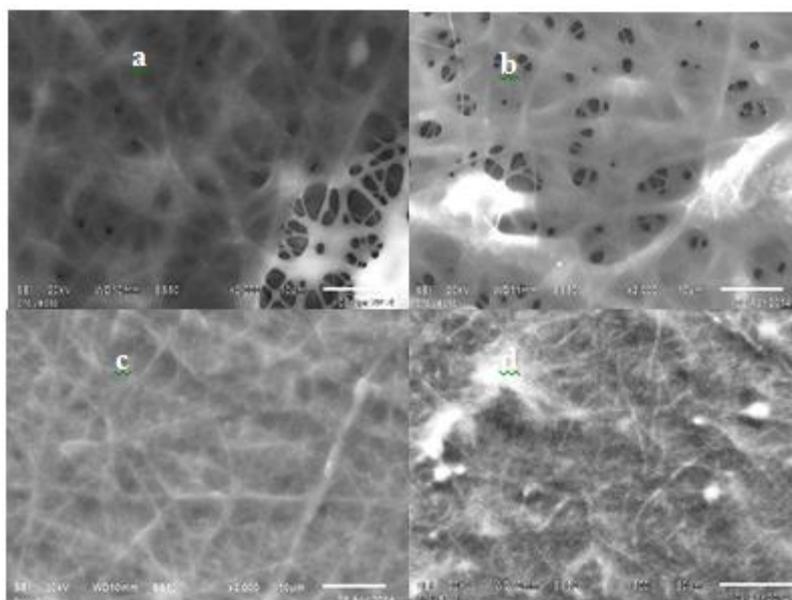


Figura 3.5. Micrografías de muestras electrohiladas a partir de una solución de AP-PDMS/PVA₅₀.

Parámetros de proceso en tabla 3.5

Tabla 3.5. Tabla de parámetros del proceso correspondientes a las muestras de la figura 3.5.

Imagen	PVA % v/v	Velocidad de flujo (ml/h)	Distancia punta-plato (cm)	Voltaje (KV)	Temperatura plato (°C)	Envejecimiento solución (hh:mm)
3.5-a)	50	0.2	10	17	70	03:30
3.5-b)	50	0.5	10	17	70	01:00
3.5-c)	50	1.5	10	17	70	03:38
3.5-d)	50	2.0	10	17	70	03:53

3.6 Angulo de Contacto

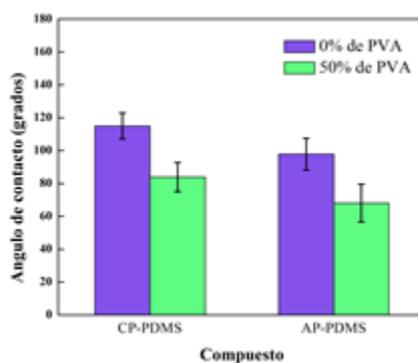


Figura 3.6. Valores promedio de ángulos de contacto y su desviación estándar de diferentes muestras electrohiladas.

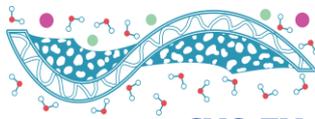
Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.6. Como se puede observar los valores de ángulo disminuyeron para los grupos de la siguiente manera CP-PDMS>AP-PDMS mostrando el mismo comportamiento para cada solución con su respectivo agente entrecruzante, valores menores de ángulo cuando la solución estaba mezclada con PVA. Tal como se esperaba, los materiales basados en la mezcla PDMS/PVA reflejan un aumento en la hidrofiliidad del material debido a la naturaleza polar del alcohol polivinílico PVA. Los materiales con el grupo funcional más polar presentó un comportamiento más hidrofóbico, disminuyendo la hidrofobicidad al usar compuestos con grupos funcionales menos polares. Se cree que este comportamiento se debe al efecto que tiene la inducción de cargas sobre el material, debido al electrohilado, reorientando los grupos funcionales hacia el interior de las fibras y/o partículas, cuya tendencia aumenta con grupos funcionales más polares, manteniéndose apartados de la superficie, y brindando a la superficie del material carácter apolar.

4. CONCLUSIONES

La síntesis de polímero híbrido mediante la técnica de Sol-Gel nos permitió obtener soluciones con los diferentes agentes entrecruzantes 3-cianopropiltrióxido de silano (CPTEOS), 3-Aminopropiltrióxido de silano (APTEOS), y la mezcla de estos con alcohol polivinílico. La caracterización por FT-IR de las soluciones, permitió comprobar la reacción presente entre el precursor alcoxisilano con el PDMS-OH, lo que sugiere la formación de una red tridimensional por el entrecruzamiento de las cadenas sobre el alcoxisilano (agente entrecruzante). Las micrografías obtenidas muestran que los materiales obtenidos a partir de soluciones Sol-Gel sin PVA presentaron una tendencia a formar partículas y no fibras. El análisis por SEM realizado a los materiales obtenidos a partir de soluciones Sol-Gel mezcladas con PVA reveló la formación de membranas con microestructuras fibrilares reticulares con diámetros de fibras de hasta 300 nm de diámetro. También es posible observar que con el aumento de la velocidad de flujo se propició un diámetro mayor en fibras, y con una ligera tendencia a formar *beads* poco prominentes. El ángulo de contacto realizado a las distintas muestras reveló que los materiales con los grupos funcionales más polares presentaron un comportamiento más hidrofóbico (CP-PDMS > AP-PDMS), contrario a lo que se esperaba. Sin embargo, la incorporación de PVA en los materiales aumentó la hidrofiliidad, mostrando ángulos de contacto menores que las muestras sin PVA con su respectivo grupo funcional.

5. REFERENCIAS

- ¹ C.J. Brinker, G.W. Scherer. Academic Press. (1990). ISBN: 0-12-134970-5.
- ² T. Zhu, G. Han, Z. Ding, Z. Han. Journal of materials science letters. (1996). Chapman & Hall.
- ³ H. KozucaH. Kluwer Academic Publishers.
- ⁴ L.L. Hench, J.K. West. Chem. Rev. (1990). American Chemical Society.
- ⁵ F. Augusto, E. Carasek, C.S.R. Gomes, S.R. Rivellino, A. Dominguez-Batista, E. Martendal. Journal of chromatography A. (2010). Elsevier.
- ⁶ B.O. Pule, N. Torto. Rhodes UniUniversity.
- ⁷ J. Xie, Y. Xia. Macromolecular Rapid Communication. (2008). Wiley.



⁸ L.M. Duque-Sánchez, L. Rodríguez, M. López. Revista Iberoamericana de Polímeros. (2013).

⁹ A.L. Andradý. Wiley and Sons. (2008). ISBN: 978-0-471-79059-4.

FABRICACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS BICAPA MESO/MACROPOROSAS POR IMPREGNACIÓN ELECTROFORÉTICA DE UNA PLANTILLA POLIMÉRICA

Rodrigo Mayén-Mondragón*, Juan Genescá Llongueras

Polo Universitario de Tecnología Avanzada,
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
Vía de la Innovación No. 410, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km. 10, PIIT
66600 Apodaca, Nuevo León
Tel. +81 1156 1770

*e-mail: rmayen@unam.mx

RESUMEN

El presente trabajo hace referencia a un proceso simple de fabricación de membranas cerámicas planas bicapa desarrollado en 2010 en la Universidad de Saarland, Alemania. El procedimiento consiste en la impregnación electroforética, con nanopartículas cerámicas en suspensión acuosa, de una plantilla polimérica ensamblada de manera novedosa a partir de microesferas de polimetacrilato de metilo polidispersas. Tras la pirólisis del polímero y sinterización del cerámico, se obtiene un cuerpo con poros esféricos altamente interconectados y distribuidos preferencialmente por tamaño. La geometría y tamaño de los canales de interconexión también es específica. Extendiendo el depósito de las nanopartículas fuera de la plantilla polimérica se conforma una segunda capa cuyo nivel de mesoporosidad depende de las condiciones de sinterización. El proceso conjunta tiempos de procesamiento cortos, bajo costo, buena compatibilidad ambiental y flexibilidad de manufactura de diversas geometrías (por ejemplo, membranas tubulares).

Actualmente se contempla reducir el tamaño de los macroporos, de los canales de interconexión así como incrementar el grado de impregnación de la plantilla. Buscamos colaboraciones para evaluar la capacidad de las membranas en procesos de interés y la posibilidad de rediseño de sus propiedades morfológicas de acuerdo a los requerimientos de éstos.

Palabras clave: membranas cerámicas porosas, impregnación electroforética, plantillas poliméricas

1. INTRODUCCIÓN

El interés en el empleo de membranas cerámicas porosas para el estudio de procesos como catálisis a alta temperatura y microfiltración en medios agresivos ha crecido en los últimos años. Dichas membranas presentan, en general, una mejor estabilidad física y química que sus contrapartes poliméricas¹. Esto incluye una mayor estabilidad mecánica, estabilidad térmica, resistencia a la abrasión, así como una buena capacidad de regeneración, facilidad de almacenamiento en seco e incluso biocompatibilidad. La posibilidad de diseñar a conveniencia sus características morfológicas y químicas facilita el análisis de mecanismos catalíticos e hidrodinámicos y permite optimizar su funcionalidad. Por ejemplo, reduciendo el tamaño de poro a menos de 100nm se favorece la retención de partículas finas y microorganismos como estafilococos y la bacteria *E. coli* en microfiltración de aguas². En el caso particular de ánodos de níquel de celdas de combustible de alta temperatura, el cambio volumétrico asociado a la transformación níquel/óxido de níquel (ciclado red-ox) suele resultar en la falla mecánica del material. Se ha propuesto que cambios en la morfología del electrodo permitirían una mejor disipación de los esfuerzos mecánicos³ prolongando así la vida útil del componente. La configuración de red de poros (tamaño y geometría de poros, y grado de interconectividad de estos) es, por tanto, una de las características morfológicas más relevantes en tales estructuras.

La técnica de depósito electroforético ha demostrado gran practicidad para la fabricación de estructuras cerámicas densas.⁴⁻⁶ Se efectúa típicamente aplicando un campo eléctrico entre dos electrodos planos dentro de una celda conteniendo una suspensión estable de partículas cerámicas. Las partículas coloidales migran entonces por acción de la fuerza electroforética y depositan formando una película densa que posteriormente se puede separar y sinterizar. Alternativamente, empleando electrodos porosos, se puede lograr la inserción de las partículas dentro de la red de poros, resultando en el proceso conocido como impregnación electroforética. Las suspensiones se preparan, en la práctica, con solventes orgánicos. Sin embargo, la sustitución de estos últimos por agua garantiza la compatibilidad ambiental del proceso. Desafortunadamente, el agua electroliza con relativa facilidad⁶⁻⁷ resultando en la formación de gases que destruyen mecánicamente los depósitos.

Además, los medios acuosos favorecen densidades de corriente mayores que resultan en sobrecalentamiento del sistema.⁶

Para resolver el problema de electrólisis del agua se concibió el “método de la membrana”, el cual consiste en depositar sobre una membrana no conductora (membrana de diálisis) colocada entre ambos electrodos en la celda. De esta manera se evita el contacto con los gases de electrólisis. Esta configuración experimental sirvió de fundamento para desarrollar en 2010, en la Universidad de Saarland, una ruta alternativa de fabricación de membranas cerámicas porosas.⁸ En ésta se ensambla primeramente una plantilla a base de microesferas poliméricas polidispersas mediante una técnica novedosa de sedimentación con ataque químico. El resultado es una distribución preferencial de microesferas por tamaño y la generación de cuellos de unión entre éstas. La plantilla se coloca posteriormente junto a la membrana de diálisis dentro de la celda electroforética y se impregna de manera efectiva con nanopartículas cerámicas. Tras la pirólisis del polímero y sinterización del cerámico, se obtienen estructuras inversas (negativas) con porosidad microscópica (tamaño de poro $> 2\mu\text{m}$) gradada, poros esféricos y canales de interconexión cilíndricos. La metodología permite adicionalmente la fabricación de un segundo depósito externo a la plantilla y más denso, con excelente adherencia. La formación de este tipo de estructuras en una sola etapa es de gran practicidad por la reducción que implica en los costos de producción (se aplica, por ejemplo, un solo tratamiento de cosinterización).

En el presente trabajo se hace una revisión breve del material previamente publicado en 2012 por Mayén-Mondragón *et al.*⁸ y se discuten algunos nuevos resultados y observaciones. También se presentan algunas ideas de continuación del trabajo en este tema.

2. METODOLOGÍA

Los detalles de la preparación de la plantilla polimérica, ensamblaje de la celda electroforética, condiciones experimentales de impregnación con nanopartículas de zirconia estabilizada con itria, condiciones de tratamiento térmico para pirólisis del polímero, sinterización del cuerpo cerámico y caracterización pueden encontrarse en la publicación de Mayén-Mondragón *et al.*⁸ Para el análisis de distribución de porosidad, se calculó primero el logaritmo del radio de poro (nm) a partir de los datos reportados por el equipo de intrusión de mercurio (Porosímetros Pascal 140 y 440, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA). Posteriormente, cada sección de la curva de “volumen específico de porosidad (mm^3/g) vs. logaritmo de radio de poro (nm)” (donde se observaron cambios significativos en el volumen de intrusión del metal) se ajustó a una Sigmoidal empleando el software Origin 8. Finalmente se graficó la derivada de las curvas ajustadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 presenta un esquema del proceso de fabricación de las membranas cerámicas porosas. En función del voltaje y tiempo aplicados se logra una impregnación parcial o total de la plantilla polimérica. Extendiendo el tiempo de procesamiento se forma una capa externa con densidad significativamente mayor. Tras la pirólisis del polímero y la sinterización del cerámico se obtiene una estructura bicapa cuya componente microporosa presenta poros esféricos, canales de interconexión cilíndricos y una excelente interconectividad. La capa externa alcanza niveles de mesoporosidad. En la micrografía de microscopio electrónico de barrido (Figura 2A) se observa la sección transversal de la estructura bicapa. La Figura 2B presenta un acercamiento al microscopio óptico.

La Figura 3 muestra el cambio en la distribución de porosidad de la membrana cerámica con el aumento en la temperatura de sinterización de 1200°C a 1400°C. La macroporosidad disminuye un 25% desde 12 nm hasta 9 nm (valores pico) y la mesoporosidad se reduce aproximadamente 50% desde 26nm hasta 12nm (valores pico). La mayor sensibilidad de la mesoporosidad a los cambios de temperatura provee flexibilidad para cumplir con los requerimientos individuales de cada aplicación.

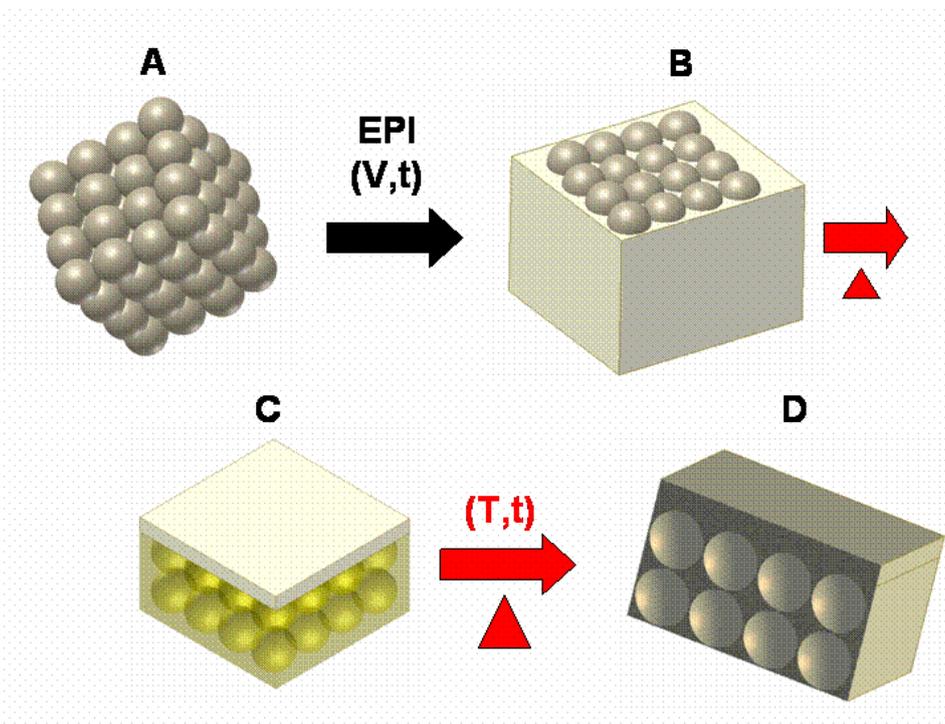


Figura 1. Esquema de fabricación de membranas cerámicas porosas bicapa por impregnación electroforética (IE) de una plantilla polimérica ensamblada por sedimentación con ataque químico. A) plantilla de microesferas polidispersas de polimetacrilato de metilo, B) plantilla impregnada con nanopartículas cerámicas, grado de impregnación dependiente de voltaje (V) y tiempo (t) aplicados, C) membrana bicapa porosa tras pirólisis del polímero y sinterización, mesoporosidad depende de temperatura (T) y tiempo (t) de sinterización, D) corte de sección transversal de la membrana.

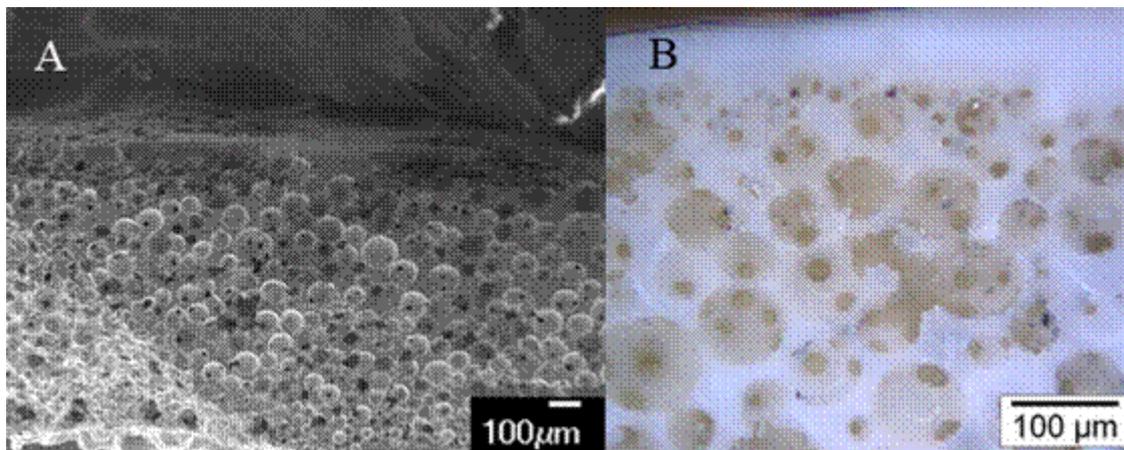


Figura 2. Micrografías de sección transversal de una membrana cerámica porosa bicapa fabricada por impregnación electroforética. A) observada al microscopio electrónico de barrido, B) observada al microscopio óptico.

El nivel de macroporosidad es definido básicamente por el tamaño de los canales de interconexión de poros, tal como indica la histéresis en la curva de “presión vs. volumen acumulado de mercurio” arrojada por el porosímetro. Dicha histéresis revela que un porcentaje alto de mercurio queda atrapado dentro de los poros durante la despresurización del sistema. Este fenómeno es adecuadamente descrito por el modelo de “botella de tinta”,⁹ que considera una geometría de poro similar a la de una botella con el acceso al poro restringido a través del cuello estrecho. Como el tamaño de los canales de interconexión depende del tamaño de los cuellos de unión formados entre microesferas durante el ensamblado de la plantilla polimérica, la distribución de macroporosidad puede diseñarse mediante modificaciones en principio sencillas de las condiciones experimentales.

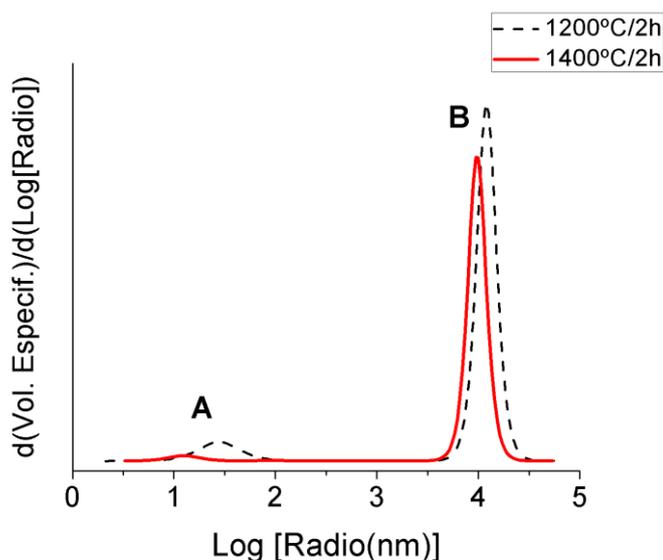


Figura 3. Cambio en la distribución de porosidad de las membranas cerámicas con el tratamiento de sinterización. A) Capa mesoporosa, B) Capa macroporosa

Para incrementar la eficiencia de las membranas fabricadas, en procesos de microfiltración y catálisis, se requiere reducir el tamaño de poro de la estructura macroporosa a menos de 1 μ m. Para esto, es indispensable reducir el tamaño de los cuellos de unión entre microesferas y adicionalmente ensamblar la plantilla con microesferas de menor diámetro (<1 μ m). Sólo de esta forma se evitaría comprometer las propiedades mecánicas de la plantilla.

Esta propuesta, sin embargo, implica una reducción significativa en el tamaño de los canales de impregnación y con ello se restringen las condiciones de procesamiento electroforético que pueden aplicarse.⁸ La evaluación de la factibilidad de impregnación de dichas plantillas obliga entonces a un estudio fundamental de los fenómenos electrocinéticos participantes en el proceso de impregnación y de su relación con las variables experimentales en cuestión.

El proceso de impregnación electroforética comprende un balance complejo entre los fenómenos electrocinéticos de depósito electroforético y flujo electroosmótico, y ha sido poco estudiado (los trabajos relativamente escasos reportados en la literatura son generalmente de naturaleza empírica). Individualmente, tanto el depósito electroforético como el flujo electroosmótico no se han podido describir mecanísticamente a satisfacción todavía. Sin embargo, se sabe¹⁰ que la naturaleza y tamaño de la doble capa eléctrica define en gran medida la magnitud de las interacciones de atracción y repulsión en los sistemas y, con ello, la contribución final de cada uno de los dos fenómenos. Por ello, parámetros como el potencial-Z de las nanopartículas coloidales, el potencial-Z de pared de la plantilla polimérica, y el ancho respectivo de cada doble capa eléctrica (longitud de Debye) influyen fuertemente la probabilidad de entrada de las partículas coloidales a los canales de impregnación y la probabilidad de su depósito sobre las paredes de dichos canales. Este balance determina a su vez la profundidad neta de penetración y con ello el grado de impregnación de la plantilla. Adicionalmente, las limitaciones hidrodinámicas se incrementan con la reducción del tamaño de los canales de impregnación y la influencia de las paredes de dichos canales sobre el flujo se vuelve mayor (en la práctica, el “punto de quiebra” se considera para un radio de canal menor a 1 μ m). Por ello, se propone funcionalizar parcialmente la superficie de las submicroesferas poliméricas previo al ensamble de las plantillas y estudiar el efecto sobre el grado de impregnación de la plantilla. Algunas pruebas preliminares efectuadas en 2010⁸ en esta dirección no demostraron efectos significativos, sin embargo, el tamaño de los canales de impregnación no rebasaba entonces el “punto de quiebra”. Además, en aquel entonces no se identificaron apropiadamente las contribuciones del potencial-Z, ancho de la doble capa eléctrica y movilidad electroforética de las nanopartículas. Todavía hay muchas preguntas abiertas que se espera puedan resolverse en un futuro.

4. CONCLUSIONES

La ruta alternativa desarrollada en 2010 para la fabricación de membranas cerámicas porosas bicapa por impregnación electroforética tiene potencial de implementación a nivel industrial. Sin embargo, se requiere todavía un diseño más estricto de la morfología de dichas membranas, especialmente de la configuración de la red de poros en la capa macroporosa. Para esto se propone reducir el tamaño de los canales de impregnación de la plantilla polimérica mediante el ensamble de esta última a partir de esferas submicrométricas y simultáneamente manipular las variables experimentales para disminuir el tamaño de los cuellos de unión entre éstas. La determinación de la viabilidad de impregnación de estas plantillas requerirá entonces un estudio fundamental de los fenómenos electrocinéticos de depósito electroforético y flujo electrosmótico participantes, y de su relación con las variables experimentales de procesamiento. Se espera que al rebasar el llamado “punto de quiebra”, la funcionalización parcial de las esferas poliméricas submicrométricas pueda influenciar el balance delicado entre el flujo de las nanopartículas a través de los canales de impregnación y su depósito en las paredes de dichos canales. Así se podría lograr un mayor grado de impregnación.

5. REFERENCIAS

¹ Consultado en:

<http://www.lenntech.com/ceramic-membranes.htm>

² Consultado en:

http://water-solution.meidensha.co.jp/filter_e/index.html

³ D. Sarantaridis, A. Atkinson, Fuel Cells. 07 (2007) 246-258.

⁴ J. Tabellion, C. Oetzel, R. Clasen, Ceram. Eng. Sci. Proc. 23 (2002) 577-584.

⁵ C. Oetzel, R. Clasen, J. Tabellion, CFI-Ceram. Forum Int. 81 (2004) E35-E41.

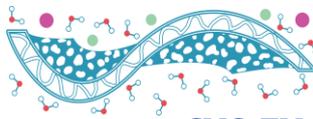
⁶ L. Besra, M. Liu, Prog. Mater Sci. 52 (2007) 1-61.

⁷ J.S. Cherng, J.R. Sau, C.C. Chung, J. Solid State Electrochem. 12 (2008) 925-933.

⁸ R. Mayén-Mondragón, G. Falk, R. Clasen, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 593-599.

⁹ Powder Tech Note 9. Quantachrome Instruments. Consultado en:

<http://www.atomikatechnik.com/pdf/Hysteresis,%20Entrapment%20and%20Wetting%20Angle%20In%20Mercury%20Porosimetry.pdf>



¹⁰ J.H. Masliyah, S. Bhattacharjee, *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena*, Edit. Wiley-Interscience, New Jersey, 2006.

SÍNTESIS DE RESINAS FENÓLICAS PARA LA FORMACIÓN DE MEMBRANAS TIPO CSM

Juana Deisy Santamaría Juárez^{a*}, José Alberto Galicia Aguilar^a, Zully Vargas Galarza^a, Julio García Torres^a

^aFacultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

^bDivisión de Estudios de Posgrado e Investigación. Instituto Tecnológico de Zacatepec Morelos.

*e-mail:deys_25@yahoo.com.mx

RESUMEN

Realizamos la síntesis de una serie de resinas fenólicas a partir de formaldehído/fenol variando la relación estequiométrica de los componentes de la reacción en las siguientes proporciones: 1/1, 1/0.75 y 1/0.5. Lo anterior con objeto de evitar la reticulación química del polímero y obtener un producto en forma de resina. Las síntesis de las resinas se llevaron a cabo en un reactor por lotes, a temperatura de 60°C, con agitación mecánica de 200 rpm. El pH se mantuvo básico para garantizar la formación de la resina tipo resol sin polimerizarse. Las resinas sintetizadas son líquidos altamente viscosos de color marrón rojizo con un pH que oscila entre 7.66 y 8. La viscosidad de las resinas fue de 548 cP, fueron miscibles en DMSO y presentaron índices de refracción de 1.531– 1.498 a 24.6°C.

Se realizaron mezclas de resina/bórax/caolín a diferentes relaciones máxicas, 1/0.5/0.5, 1/0.25/0.75/, 1/0.75/0.25, para determinar el efecto de estos componentes sobre el tamaño de los sólidos formados. Finalmente, los sólidos fueron lavados con metanol en repetidas ocasiones y caracterizados mediante técnicas espectroscópicas de FT-IRATR, ¹H RMN, termogravimetría y DSC. Se fabricaron membranas de grafito al 1%, 3%, 5%, 10 y 20 % de mezcla resina/bórax/caolín.

Palabras clave: resina fenólica, membrana, tamiz molecular.

1. INTRODUCCIÓN

En la industria química existe la constante necesidad de separar corrientes de gases con objeto de obtener productos de valor agregado. Los procesos actuales de purificación de gases son muy costosos energéticamente y producen un alto impacto ambiental¹. La tecnología de membranas ofrece grandes expectativas de aplicación en áreas de la separación de gases en la industria química, la medicina, la ingeniería, la biología, la energía y el medio ambiente, dada la eficiencia del proceso, la alta calidad de los productos, y el bajo impacto ambiental del proceso². Desde la década de 1980, la tecnología de membranas para la separación de gases ha sido reconocida como una de las operaciones unitarias menos contaminantes y más eficiente. En particular, las membranas a base de carbón CSM, utilizadas en la separación de gases, han llamado la atención de investigadores para su desarrollo debido a sus excelentes características de separación en comparación con las membranas poliméricas³.

Las características estructurales de las membranas a base de carbón, como la morfología y la microestructura, definen su desempeño en la separación de gases. Adicionalmente, las membranas a base de carbón pueden modificarse mediante la adición de una capa polimérica, que hace las veces de capa selectiva en la permeación de gases⁴⁻⁵. Así, el compuesto formado presenta mayor estabilidad química, mecánica y térmica en relación a las membranas poliméricas no soportadas. El grupo de trabajo del laboratorio de Membranas y Materiales Poliméricos de la facultad de Ingeniería Química, está desarrollando membranas híbridas polímero/grafito, con el objetivo de desarrollar nuevos materiales con propiedades de permeación mejoradas en relación a los ya existentes, para aplicaciones en la separación de gases. En este trabajo presentamos parte de las investigaciones realizadas en la síntesis de resinas fenólicas tipo resol, usadas en la formación de membranas de carbón.

Para preparar las membranas a base de grafito es necesario llevar a cabo la aglomeración del material, de tal manera que se obtengan sólidos de baja porosidad.

Esto es posible mediante la aplicación de una fuerza de compactación al grafito sumado al pegado de la estructura mediante una resina. Las propiedades de la resina son fundamentales en la unión del grafito, y determinan propiedades mecánicas y térmicas del compuesto formado, así como poco peso, resistencia a la corrosión, bajo costo, y resistencia a la abrasión.

En efecto, durante la etapa de moldeo de la membrana, la resina polimeriza formando materiales termofijos, gracias a la formación de los puntos de reticulación de la resina durante la etapa de calentamiento a las condiciones de compresión dadas.

Las resinas fenólicas son productos de condensación entre el fenol y el formaldehído.

La síntesis de esta resina se detiene hasta la obtención de un prepolímero, es decir en la etapa donde los núcleos fenólicos y metilénicos no están entrecruzados. Cuando la resina se mezcla con el grafito, se compacta y se calienta, para moldear la membrana.

En esta etapa, se lleva a cabo la reacción de polimerización hasta finalizar.

2. METODOLOGÍA

Realizamos la síntesis de las resinas fenólicas tipo resol variando la relación estequiométrica de fenol/formaldehído de (A) 1/1, (B) 1/0.7 y (C) 1/0.5. Las síntesis de las resinas se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico enchaquetado equipado con agitación mecánica como se muestra en la figura 1. Típicamente, se adicionaron al reactor una solución acuosa de formaldehído al 37.3% volumen, NaOH al 50% volumen y urea al 90% volumen. La mezcla se mantuvo en agitación mecánica constante a 40°C durante 30 minutos. Posteriormente, se adicionó al reactor la cantidad estequiométrica de fenol al 90% y se sometió el sistema a vacío. La mezcla de reacción se mantuvo a 40°C durante 60 min, posteriormente se adicionó al reactor una solución acuosa al 50% de NaOH para mantener las condiciones de pH básico durante la reacción. Finalmente, se agregaron al reactor alcohol polivinílico al 98%, se dejó en agitación mecánica, vacío y temperatura de 60°C durante 60 min.



Figura 1. Sistema de reacción usado para la síntesis de la resina fenólica.

Preparación de membranas grafito/resina fenólica

Las resinas sintetizadas fueron usadas en la formación de membranas planas a base de grafito. Las membranas se prepararon mezclando grafito con la resina fenólica sintetizada. Las mezclas se realizaron a diferentes porcentajes de contenido de resina fenólica, a saber 1%, 3%, 5%, 10% y 20%.

La preparación de las membranas en forma de disco se realizó mediante la compactación de la mezcla grafito – resina/caolín/bórax en una prensa Carver, Modelo 3889, a una presión de 10 toneladas-fuerza.m⁻² y 250 °C de temperatura.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La reacción para la formación de la resina fenólica se lleva a cabo en diversas etapas, durante las cuales, ocurre el crecimiento de la cadena polimérica. Si la reacción se extiende hasta el final, entonces resulta la formación de un polímero reticulado, por la reacción entre los grupos metilénicos. Para la síntesis de resinas, es necesario detener la reacción en la segunda etapa, llamada de formación de los resoles. A continuación se describen brevemente cada una de éstas.

Etapas de adición.- El fenol reacciona rápidamente con el álcali para formar el ión fenóxido, en las posiciones *orto* y *para* al no tener un orientador de la reacción, como se muestra en la figura 2, donde se destaca la liberación de una molécula de agua.

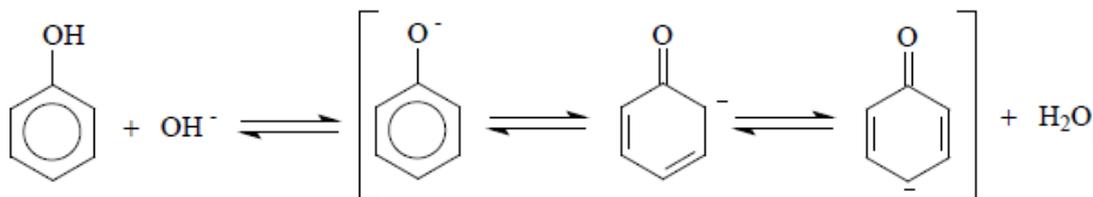


Figura 2. Formación del ión fenóxido.

El complejo intermedio del grupo quinoide formado anteriormente, se estabiliza por el cambio del protón del formaldehído, dando lugar a un complejo intermediario altamente reactivo, como se muestra en la Figura 3, que es también un grupo quinoide, pero que está substituido en las posiciones *orto* y *para*.

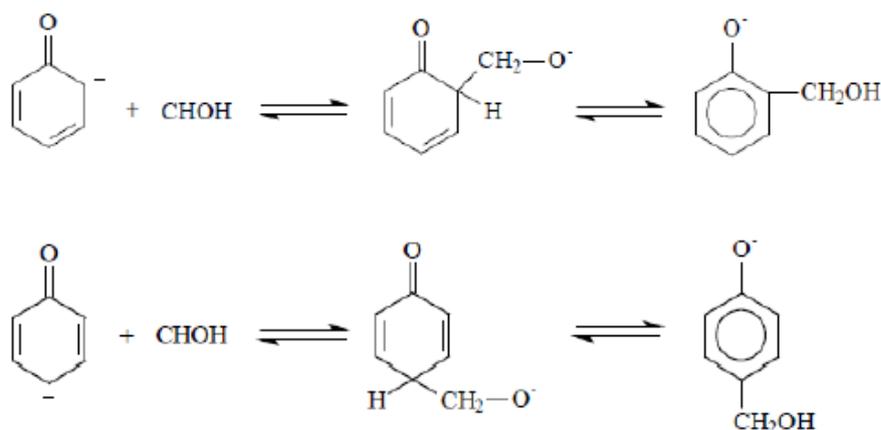


Figura 3. Formación del grupo quinoide.

El compuesto intermediario en presencia de formaldehído reacciona para formar los grupos hidroxifenólicos mononucleares como el 2,6-DHMP o el 2,4-DHMP o polinucleares (2,4,6-THMP). En la figura 4 se muestra el esquema global de reacción, donde el 2,4,6-THMP es estable a temperatura ambiente.

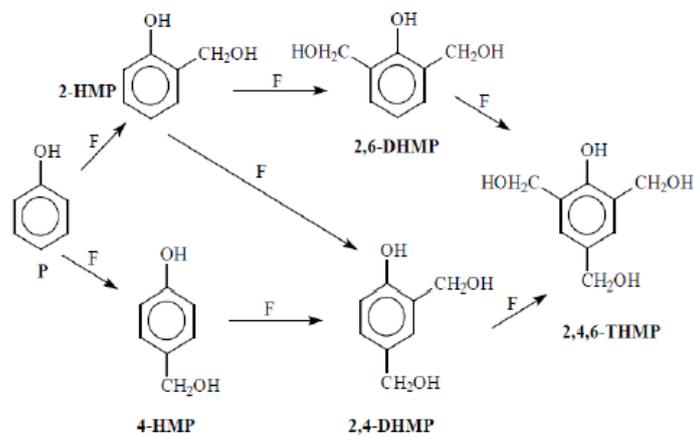


Figura 4. Compuestos hidroxifenólicos.

Finalmente, una vez formados los compuestos hidroxifenólicos o compuestos fenólicos hidroximetilados, éstos pueden condensar consigo mismo o con el fenol directamente para formar el prepolímero.

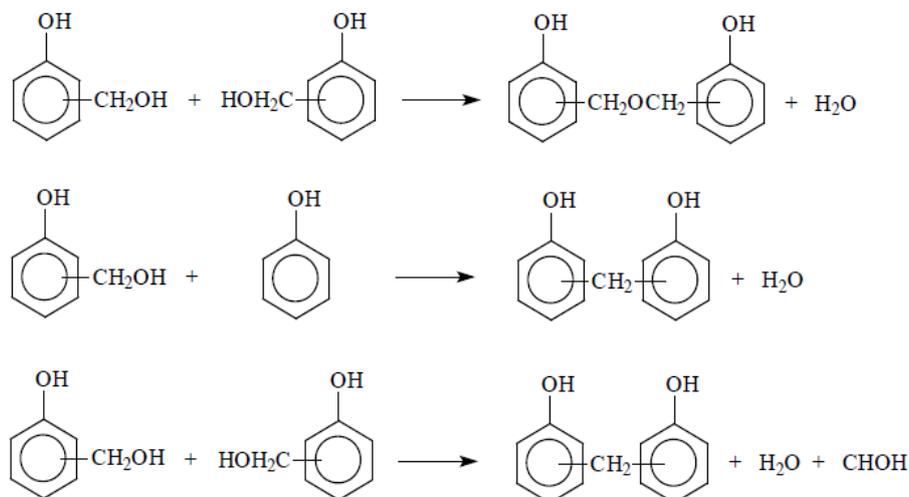


Figura 5. Prepolímero formado a partir de la reacción de condensación de fenol/formaldehído.

Análisis de FTIR-ATR

En la Figura 6 se muestran los espectros de FTIR-ATR de la resina fenólica, relación estequiometría 1/1, 1/0.75 y 1/0.5 de fenol/formaldehído. En el espectro se puede observar, la banda en 3353 cm^{-1} asignada a la vibración del grupo $-\text{OH}$, 2964 cm^{-1} del $-\text{CH}$ del anillo fenólico, 2905 cm^{-1} de $-\text{CH}$ de los puentes metilénicos de $(-\text{CH}_2-)$, 1655 cm^{-1} asignado al grupo $\text{C}=\text{C}$, $1594\text{-}1472 \text{ cm}^{-1}$ asignada a $-\text{H}$ del anillo aromático, 1367 cm^{-1} asignado a C-H , 1224 cm^{-1} asignada a la vibración O-H , 1167 cm^{-1} asignada a C-O , 984 cm^{-1} asignada a C-C , 811 cm^{-1} correspondiente a la posición *para* del anillo aromático y la banda en 752 cm^{-1} asignada a la posición *orto* del anillo aromático.

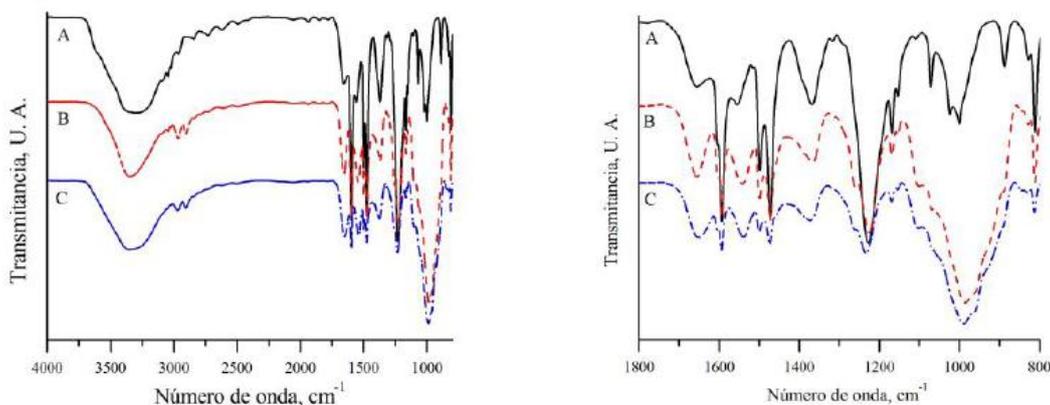


Figura 6. Espectro de infrarrojo de la resina fenólica fenol/formaldehído 1/1 (A), 1/0.75 (B) y 1/0.5 (C).

Las resinas fenólicas/caolín/bórax de relación másica 1/0.5/0.5, 1/0.25/0.75 y 1/0.75/0.25, se lavaron repetidamente con metanol caliente para eliminar el fenol residual de la reacción. Posteriormente se secaron a temperatura ambiente y se sacaron los espectros de FTIR-ATR, para verificar la aparición de las vibraciones correspondientes al prepolímero, observándose las bandas características de la resina.

Análisis de Resonancia Magnética Nuclear de Protón, RMN-H

El análisis de RMN-H se llevó a cabo en DMSO-d₆, con una frecuencia de 500 MHz y un total de 10 barridos, en la Figura 7 se muestra el espectro obtenido. De acuerdo al espectro de RMN-H de la resina fenólica se identifican los desplazamientos químicos en (δ) 7-7.5 ppm asignados a los protones de anillo aromático, a 4.5-5 ppm los protones metilénicos de los grupos hidroximetilos adyacentes al anillo aromático, a 4.4 los protones de éter del grupo CH₂-O de la estructura del resol, a 3.5 ppm el protón de los puentes metilénicos.

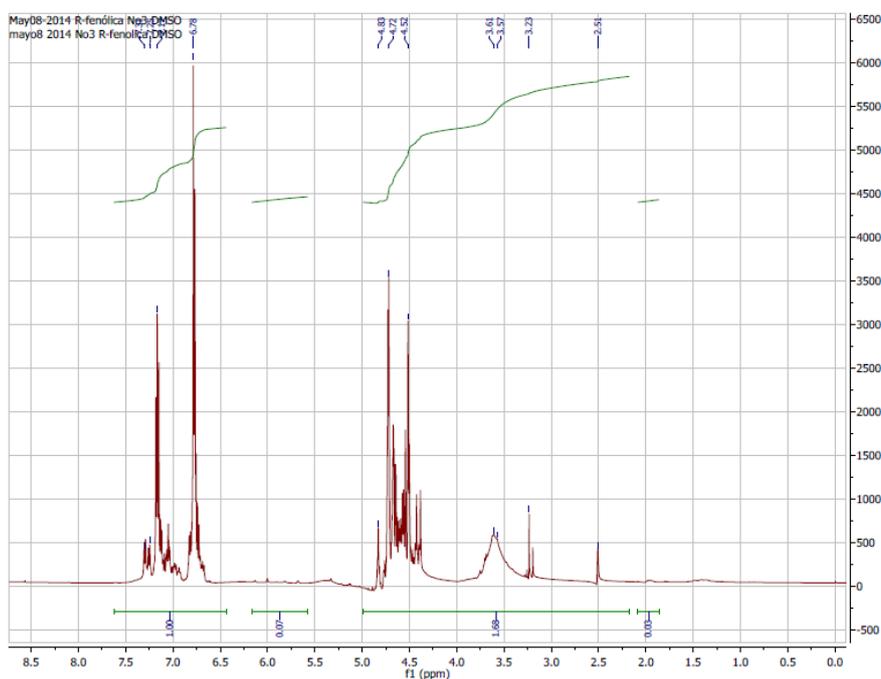


Figura 7. Espectro de RMN-H de la resina fenólica.

Análisis Térmicos

Se realizaron análisis térmicos a la resina fenólica y a la mezcla de resina fenólica/grafito para determinar la estabilidad térmica. En la Figura 8 se muestran los resultados de los análisis efectuados, donde se observan las pérdidas de peso asociadas a los cambios energéticos en las muestras.

En la Figura 8a) se observa que la pérdida de peso es constante durante todo el análisis. Lo anterior se debe a que la resina tiene una consistencia viscosa y no es posible secarla sin polimerizarla. Asimismo, se observan los cambios en la pendiente del análisis de DSC entre 190 y 230°C, las cuales están asociadas al primer arreglo estructural en la muestra. La Figura 8b) muestra los resultados para la mezcla de la resina con el grafito, donde puede observarse de igual manera una pérdida constante de peso en función de la temperatura, así como la transición entre 190 y 250°C, asociada a la primera transición estructural.

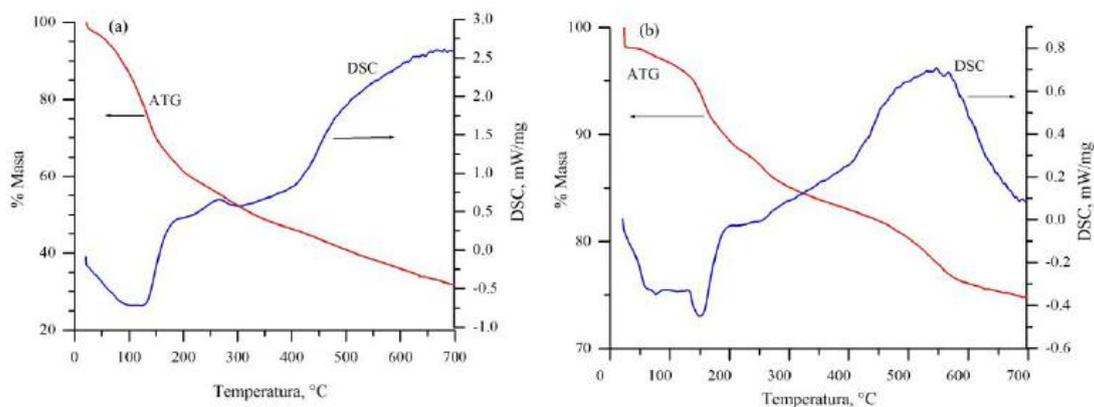


Figura 8. Análisis termogravimétrico (línea roja) y calorimétrico (línea azul) de a) Resina fenólica y b) Resina fenólica mezclada con grafito.

4. CONCLUSIONES

La ruta de síntesis propuesta para la obtención de resinas fenólicas tipo resol arrojó como resultado la formación de resinas de excelente viscosidad, por lo que pueden ser utilizadas en diversas aplicaciones, entre las cuales pueden ser utilizadas para la formación de membranas de tipo tamiz molecular. La caracterización mediante FTIR muestra los grupos funcionales característicos de formación de la resina fenólica. Los datos de RMN-H muestran las señales de los protones asignados a la estructura resol, típica de un prepolímero fenólico. Con los resultados del análisis termogravimétrico es posible fijar la temperatura para llevar a cabo el curado de la resina usada en la formación de las membranas de grafito, los cuales pueden ser utilizadas en la permeación de gases y/o ser modificadas mediante la adición de una película polimérica con objeto de incrementar la selectividad de la membrana. Es importante mencionar que

la caracterización de la resina fenólica es primordial para la determinación de las características del soporte resina/grafito.

5. AGRADECIMIENTOS

Al *Dr. Efraín Rubio Rosas* del CUVyTT por las facilidades otorgadas para la realización de los análisis térmicos de las resinas. A la *Dra. Delia López Velázquez* por las facilidades en la realización de las caracterizaciones mediante RMN. Al *Dr. José Manuel Rojas García* del CIATEQ, por las facilidades otorgadas para la preparación de las membranas en la prensa.

6. REFERENCIAS

- ¹ G. Astarloa, J.M. Echeverría, M.D. Martín, A.M. Etxeberria, I. Mondragón, *Polymer*. 41, (2000) 6797-6802.
- ² G. Astarloa, J.M. Echeverría, A. Vázquez, I. Mondragón, *Polymer*. 41(9) (2000) 3311-3315.
- ³ A. Corma, P. Botella, C. Mitchell, *Chem. Commun.* (2004) 2008-2010.
- ⁴ S. Lima, M. Pillinger, A.A. Valente, *Catal. Commun.* 9, (2008) 2144-2148.
- ⁵ Y.X. Wang, H. Gies, J.H. Lin, *Chem. Mat.* 19 (2007) 4181-4188.

POLÍMEROS BIODEGRADABLES A BASE DEL POLINORBORNENO INDUSTRIAL (NORSOREX®), MODIFICADO CON ACEITES NATURALES

Araceli Martínez ^{a*}, Selena Gutiérrez ^b, Mikhail A. Tlenkopatchev ^{c*}

^a Instituto de Estudios Ambientales, Universidad de la Sierra Juárez, UNSIJ. Av. Universidad s/n, Ixtlán de Juárez, 68725 Oaxaca, México

^b Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, CIBNOR. Instituto Politécnico Nacional, No. 195, Playa Palo de Santa Rita Sur, 23096 B.C.S, México.

^c Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México, D.F. 04510, México.

* e-mail: arampmx@yahoo.com.mx (A. Martínez), tma@unam.mx (M.A. Tlenkopatchev)

RESUMEN

Nuevos polímeros biodegradables fueron sintetizados vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) a partir de norborneno modificado con aceites vegetales, usando el complejo $Ru(Cl)_2(=CHPh)(PCy_3)_2$. Estos polímeros biodegradables con una incorporación de aceite de aguacate del 15% (PNB-15), del 5% (PNB-5) y del 4% (PNB-4) mostraron rendimientos superiores al 89%, con pesos moleculares del orden $M_n \times 10^4$ y polidispersidades cercanas a 2. En comparación con el polinorborno (PNB), los polímeros biodegradables mostraron un incremento en las propiedades mecánicas. Las pruebas de biodegradación de los polímeros PNB-15, PNB-5 y PNB-4 se llevaron a cabo empleando el método de composteo, mostrando pérdidas significativas de pesos. El polímero biodegradable PNB-15, fue empleado para realizar pruebas de transporte de gases, determinándose los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad para: He, O₂, N₂, CO₂ y CH₄.

Palabras Clave: Polímeros biodegradables, Aceites naturales, Metátesis, Transporte de gases.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de aceites vegetales como materia prima renovable para la síntesis de monómeros y materiales poliméricos, es de gran interés en la industria. Por ello, se les ha considerado como una clase importante de recursos renovables, debido a su disponibilidad y numerosas aplicaciones. Hoy en día, la mayoría de los polímeros disponibles comercialmente, tales como el polietileno (HDPE, LDPE), el polipropileno (PP), el polietilentereftalato (PET), entre otros, derivan de recursos no renovables y; su elaboración, implica el consumo aproximadamente del 7% de todo el petróleo y gas natural utilizado a nivel mundial. ¹ Por otro lado, debido a la explotación continua de los hidrocarburos fósiles y al deterioro del medio ambiente, hay una necesidad imperante de desarrollar materiales poliméricos a base de recursos renovables, tales como aceites vegetales, polisacáridos (celulosa y almidón) y proteínas. ² Por ejemplo, los aceites vegetales sin ser modificados, se han empleado para preparar polímeros bio-renovables por métodos de polimerización térmica o catiónica. ^{3, 4} Se ha reportado que los aceites vegetales como el aceite de ricino, modificado con norbornenos funcionalizados, son monómeros que participan en la reacción de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP). ^{5, 6}

Los materiales obtenidos de fuentes de materia prima renovable, se biodegradan en condiciones controladas, como por ejemplo en condiciones de compostaje o a través de la fermentación. Por ejemplo, el polinorborneno industrial conocido como *Norsorex*^(R) empleado en la recuperación del petróleo derramado y como material antisonoro, no puede ser degradado por microorganismos presentes en el medio ambiente. Recientemente, se ha reportado que el polinorborneno modificado con aceites vegetales, es capaz de sufrir descomposición por acción de microorganismos en condiciones que ocurren naturalmente en la biosfera. ^{7, 8}

Por otro lado, los derivados de polinorborneno tienen una aplicación en la tecnología de membranas, para la separación de gases en procesos industriales, ^{9, 10, 11} así como los materiales de polisulfonas, poliimidas y policarbonatos. ^{12, 13} La desventaja que tienen estas membranas es que no sufren una biodegradación.

Esta investigación consistió en la obtención de polímeros biodegradables a base de norborneno, modificados con aceite de aguacate, por reacción de polimerización vía ROMP, empleando el complejo alquilideno $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$.

2. METODOLOGÍA

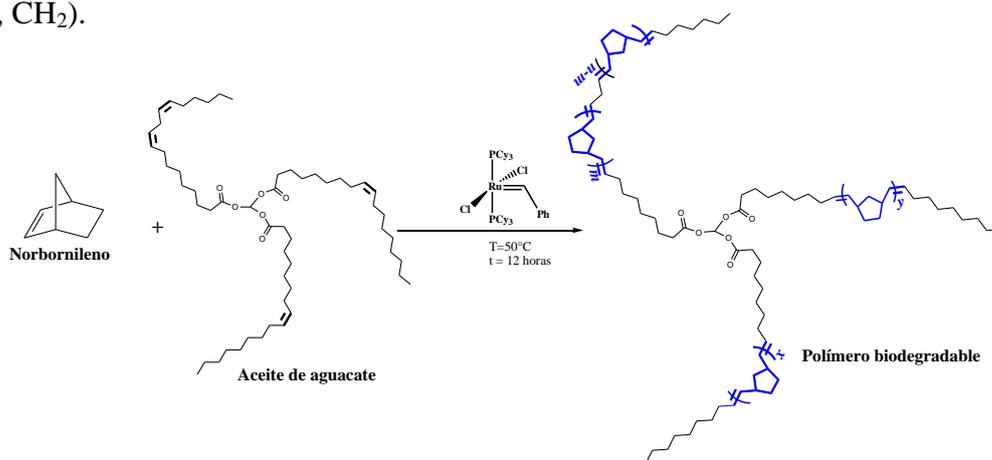
a. *Reactivos y Mediciones*

Los siguientes reactivos fueron utilizados tal como se recibieron por el proveedor *Aldrich Chemical Co.*: Catalizador de Grubbs primera generación $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$, norborneno, 1,2-dicloroetano anhidro y metanol. El aceite de aguacate fue obtenido de *Natural Oils & Chemical Co.* y fue empleado sin purificación. Además, se emplearon los siguientes equipos para realizar la caracterización de los polímeros biodegradables: Espectrómetro Varian Modelo Unit Inova 300, a una frecuencia de 300 MHz, para RMN- ^1H . Las muestras fueron disueltas en cloroformo deuterado (CDCl_3), empleando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Equipo de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Waters Modelo 510C, para determinar peso molecular promedio en número, M_n ; peso molecular promedio en peso M_w e índice de polidispersidad $M_n/M_w = \text{PDI}$. Las determinaciones se realizaron empleando tetrahidrofurano (THF) grado HPLC como agente eluyente, a una temperatura de 35°C y poliestireno monodisperso como estándar interno. Equipos TA Instruments Modelo 2940 y Du Pont Modelo 951, para efectuar el análisis termomecánico (TMA) y el análisis termogravimétrico (TGA), respectivamente. Equipo marca Instron Modelo 1125, para determinar el Modulo de Young y la Tensión, siguiendo la norma ASTM 1708. Las pruebas de permeabilidad para la separación de los gases, se llevaron a cabo a 35°C a una presión de 2 atm., empleando una celda de permeación a partir del método de volumen constante.¹⁴

b. *Síntesis de polímeros biodegradables de norborneno modificado con aceite de aguacate (PNB-15, PNB-5 y PNB-4)*

En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disolvieron 2.5g (26.55 mmol) de norborneno en 26.5 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantuvo con agitación a temperatura ambiente y se mezcló con el aceite de aguacate (agente de transferencia de cadena, ATC) a diferentes relaciones molares $[\text{Norborneno}]/[\text{ATC}] = 2/1$, $10/1$ y $50/1$. Enseguida, se adicionó el complejo $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$, a una relación molar $[\text{C}=\text{C}]/[\text{Ru}] = 1000$, donde $[\text{C}=\text{C}]/[\text{Ru}] = [\text{relación molar de dobles enlaces (Norborneno+ATC)}/[\text{dobles enlaces del catalizador}]]$. La reacción se mantuvo a 50°C durante 12 horas. La reacción se finalizó adicionando 1.5mL (15mmol) de etil vinil éter.

El producto se precipitó con exceso de metanol y gotas de ácido clorhídrico y fue secado a vacío. La síntesis de polímeros biodegradables se representa en el Esquema 1. **GPC** (THF, PS monodisperso) $M_n=78,301$; $M_w/M_n=1.4$ (**PNB-4**, 4% aceite); $M_n=50,600$, $M_w/M_n=1.6$ (**PNB-5**, 5% aceite); $M_n=78,301$, $M_w/M_n=1.4$ (**PNB-15**, 15% aceite). **RMN-¹H** (300MHz, CDCl₃, ppm): δ 5.35 (s, CH=CH *trans*); 5.21, 5.19 (d, CH=CH *cis*); 2.79 (s, CH); 2.42 (s, CH₂); 1.87-1.76 (m, CH₂); 1.55 (s, CH₂); 1.10-0.96 (m, CH₂).



Esquema 1. Síntesis de polímeros biodegradables a partir de norborneno y aceite de aguacate.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos de la síntesis de polímeros biodegradables a partir de norborneno y aceite de aguacate vía metátesis. Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) del norborneno, seguida de una reacción de metátesis cruzada empleando el aceite de aguacate como agente de transferencia de cadena (ATC), a diferentes relaciones molares [Norborneno]/[ATC] en presencia del complejo alquilideno $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$ ($[\text{C}=\text{C}]/[\text{Ru}]=1,000$).

Tabla 1. Polimerización vía ROMP del norborneno en presencia del aceite de aguacate (ATC) empleando el complejo $[Ru(Cl)_2(=CHPh)(PCy_3)_2]$.

Material	$[Norb]/[ATC]^a$	Rend (%) ^b	M_n^c (GPC)	PDI^c (GPC)	Incorporación de aceite ^d (%)	T_g^e (°C)	T_d^f (°C)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)
PNB	--	98	95,829	1.60	--	31	411	63.37	0.88
PNB-15	2/1	89	39,255	1.70	15	27	385	3.96	11.59
PNB-5	10/1	87	50,600	1.60	5	29	390	42.13	0.55
PNB-4	50/1	90	78,301	1.40	4	29	392	58.95	0.77

^a Relación molar [Norborneno]/[ATC]. ^b Rendimiento de los productos aislados. ^c M_n determinado por GPC utilizando como eluyente THF y PS monodisperso como estándar. ^d Porcentaje del aceite de aguacate incorporado a la cadena del PNB, determinado por ¹H-RMN. ^e Temperatura de transición vítrea (determinada por análisis termomecánico). ^f Temperatura de descomposición (10% perdida en peso, determinada por análisis termogravimétrico).

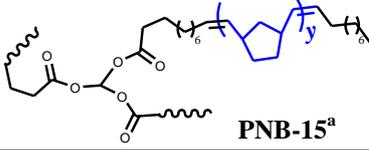
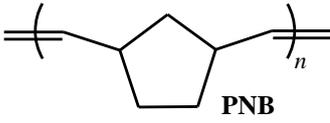
El aceite de aguacate se incorporó en un 15% en el polinorborneno al emplear una relación molar de $[Norb]/[ATC] = 2/1$ (**PNB-15**); mientras que empleando relaciones molares $[Norb]/[ATC] = 10/1$ y $50/1$ su incorporación fue sólo del 5% (**PNB-5**) y 4% (**PNB-4**), respectivamente. El porcentaje de incorporación de aceite de aguacate fue determinado por análisis ¹H-RMN. Los espectros de ¹H-RMN mostraron las señales de los dobles enlaces C=C para el polinorborneno unido a la cadena del triglicérido del aceite de aguacate con desplazamientos de $\delta = 5.35-5.32$ ppm (*trans*) y en $5.21-5.16$ ppm (*cis*); y señales localizadas en $\delta = 4.32-4.27$, $4.17-4.11$ ppm correspondientes a los protones unidos a los ésteres del triglicérido, $H_2-C-O-C=O$.

El peso molecular de los polímeros **PNB**, **PNB-15**, **PNB-5** y **PNB-4** (Tabla 1) fue determinado por análisis de GPC, mostrando un orden de magnitud de $M_n \times 10^4$ y $PDI = 1.6-1.9$. La Tabla 1, muestra las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros **PNB-15**, **PNB-5** y **PNB-4**. El polinorborneno (**PNB**) tiene una temperatura de transición vítrea $T_g = 31$ °C. Los polímeros biodegradables ligeramente disminuyen su T_g al incrementarse el porcentaje de aceite de aguacate debido a las largas cadenas del triglicérido del aceite que contiene grupos ésteres ($-O-C=O$) y grupos metilenos ($-CH_2$). La estabilidad térmica de estos polímeros se estudió a partir del análisis termogravimétrico, mostrando buena estabilidad térmica al ataque de descomposición (T_d) para **PNB-15** (385°C), **PNB-5** (390°C) y **PNB-4** (392°C). Las propiedades mecánicas de los polímeros fueron determinadas y los resultados son mostrados en la Tabla 1. La incorporación de aceite de aguacate en el polinorborneno permitió una disminución del módulo de Young comparado con el **PNB**. Por ejemplo, el polímero **PNB-15** tuvo un orden de magnitud menor (3.96 MPa) comparado con el **PNB** (67.37 MPa).

Por otro lado, se comprobó la biodegradación de los polímeros **PNB-15**, **PNB-5** y **PNB-4**, mediante el método de composteo de residuos orgánicos domésticos. El resultado obtenido, fue que la muestra **PNB** no sufrió una considerable pérdida de peso (2.2mg) en un tiempo de 6 meses, sin embargo, las muestras del polímero **PNB-15** con un 15% de incorporación de aceite de aguacate, lograron una pérdida de peso de 22 mg de su peso inicial (81.35 mg), en un tiempo de 6 meses. Los polímeros **PNB-5** y **PNB-4** lograron una pérdida de peso de 8.3 mg y 4.8 mg de su peso inicial (82.81mg, 78.32mg), respectivamente.

Las aplicaciones que pueden tener estos polímeros biodegradables son diversas. Una de las posibles aplicaciones de estos polímeros está basada en la permeabilidad de gases. Se realizaron pruebas de permeabilidad de los polímeros **PNB** y **PNB-15**, y se determinaron los coeficientes de permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad (S) para los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂. Los resultados son mostrados en la Tabla 2. Las propiedades de transporte del polímero **PNB-15** fueron comparadas con las propiedades del polímero **PNB** (Tabla 2). Para el **PNB** no se reportan propiedades de transporte del gas He debido a que este tiene un tiempo de retardo muy corto y por tanto no permite su determinación. El **PNB-15** presentó coeficientes de permeabilidad ligeramente menores y coeficientes de difusión (**D**) mayores comparados con el **PNB**, excepto para el O₂, en donde **D** es mayor con la membrana **PNB**. Los valores del coeficiente de solubilidad fueron determinados en relación al coeficiente de permeabilidad y difusión. El O₂ es el más soluble en la membrana polimérica biodegradable (**PNB-15**). Se determinó la permselectividad ($\alpha\{A/B\}=P\{A\}/P\{B\}$)¹⁵ del CO₂ con respecto al CH₄, N₂ y O₂ y O₂ con respecto al N₂ para la membrana **PNB-15**, mostrando valores similares comparados con el **PNB**.

Tabla 2. Propiedades de transporte y coeficientes de permselectividad para los polímeros **PNB**, **PNB-15** (temperatura de 35°C)

Estructura	Gas ^b	P ^c	D ^d x10 ⁷	S ^e x10 ³
 PNB-15 ^a	He	12.76	88.30	0.14
	N ₂	1.10	0.73	1.48
	CH ₄	0.94	1.38	0.68
	O ₂	1.25	0.51	2.45
	CO ₂	5.02	4.50	1.11
 PNB	He	--	--	--
	N ₂	1.40	0.44	3.30
	CH ₄	2.50	0.36	6.90
	O ₂	2.80	1.50	1.90
	CO ₂	15.40	1.60	9.60
<i>Coefficientes de permselectividad</i>				
	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CH}_4/\text{N}_2)$
PNB-15^a	5.34	4.01	1.13	0.85
PNB	6.16	5.50	2.00	1.78

^aBiopolímeros de norborneno con una incorporación del 15% de aceite de aguacate. ^bPresión =2atm. ^cP [=]Barrer=10⁻¹⁰ cm³(STP)*cm/(cm²*s*cmHg)).
^d D [=] cm²/s. ^eS [=] cm³(STP)/cm³cmHg.

4. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron polímeros biodegradables **PNB-15**, **PNB-5** y **PNB-4** por polimerización vía ROMP del norborneno modificado con aceite de aguacate, con una incorporación del 15%, 5% y 4% de aceite, respectivamente.
- Los polímeros **PNB-15**, **PNB-5** y **PNB-4** presentaron pesos moleculares que van de M_n 2.8x10⁵ a 7.8x10⁴, y distribuciones de pesos moleculares que oscilan entre 1.4 y 1.8; así como rendimientos superiores al 89%.
- La biodegradación de los polímeros **PNB-15**, **PNB-5** y **PNB-4** fue determinada mediante la técnica vía composta, obteniendo una pérdida de peso de 22mg de su peso inicial (81.35mg) para el **PNB-15**, en un tiempo de 180 días; en contraste con el **PNB** que no sufrió biodegradación.
- El polímero **PNB-15**, mostró una posible aplicación en membranas para la separación de gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂.

5. REFERENCIAS

- ¹ Y. Xia, R.C. Larock, *Green Chem.* 12 (2010) 1893-1909.
- ² G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044-4098.
- ³ F.K. Li, R.C. Larock, *Biomacromolecules* 4 (2003) 1018-1025.
- ⁴ F.K. Li, R.C. Larock, In *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, ed. A.K. Mohanty, M. Misra and L.T. Drzal, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005, pp. 727-750
- ⁵ S.N. Khot, J.J. Lascala, E. Can, S.S.Morye, G.I.Williams, G.R. Palmese, S.H. Kusefoglou, R.P.Wool, *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 703-723.
- ⁶ P.H. Henna, R.C. Larock, *Macromol. Mater. Eng.* 292 (2007) 1201-1209.
- ⁷ Y. Xia, Y.L. R.C. Larock, *Polymer* 51 (2010) 53-61.
- ⁸ M.A. Tlenkopatchev, S. Gutiérrez, A. Martínez, *Química sostenible. Metátesis de hules y aceites naturales*, Editorial: Académica Española, 2013. Capítulos 8; pp. 126-142.
- ⁹ J. Vargas, A. Martínez, A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, *Polym. Bull.*, 61 (2008) 689-697.
- ¹⁰ J. Vargas, A. Martínez, A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. Aguilar-Vega. *J. Fluor. Chem.*, 130 (2009) 162-168
- ¹¹ J. Vargas, A. Martínez, A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, *Polymer*, 48 (2007) 6546-6553
- ¹² A. Pineda Contreras, M. A. Tlenkopatchev, T. Ogawa, and T. Nakagawa, *Synthesis and Oxygen Permeability of Polynorbornene with Tosylate Chain Group*, *Polymer Journal*, 2002, 34, 49-53.
- ¹³ E.Sh. Finkelshtein, M.L. Gringolts, N.V. Ushakov, V.G. Lakhtin, S.A. Soloviev, Yu.P. Yampol'skii, *Synthesis and gas permeation properties of new ROMP polymers from silyl substituted norbornidienes and norbornenes*, *Polymer*, 2003, 44, 2843-2851.
- ¹⁴ K Díaz, J Vargas, L.F. del Castillo, M.A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega *Macromol Chem Phys* 206 (2005) 2316-2322.
- ¹⁵ K. Ghosal, B. D. Freeman, *Polymers for Advanced Technology*, 5 (1994) 673-697.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada con número de registro 172442. Agradecemos al doctor Manuel Aguilar Vega, Alejandrina Acosta Huerta y Salvador López Morales por su colaboración en la caracterización de los productos por transporte de gases, RMN y GPC, respectivamente.

SÍNTESIS Y PERMEABILIDAD DE GASES EN POLÍMEROS HIDROGENADOS A BASE DE POLINORBORNEN DICARBOXIMIDAS FLUORADAS.

Jorge A. Cruz-Morales^{a*}, Joel Vargas^b, Arlette A. Santiago^a, Mikhail A. Tlenkopatchev^{a*}

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México DF 04510, México

^bInstituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México.

*e-mail: jacruzmorales@comunidad.unam.mx (Cruz-Morales), tma@unam.mx (Tlenkopatchev)

RESUMEN

La presente investigación está enfocada en la síntesis de derivados de polinorborno con grupos fluorados, y su uso en la separación de gases. Para esto, se llevó a cabo la síntesis del monómero N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-7exo-endo-norborno-5,6-dicarboximida (1), el cual se polimerizó vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) usando catalizadores de rutenio-alkilideno. Posteriormente, se efectuó la hidrogenación catalítica del polímero obtenido (2), con el fin de realizar un estudio comparativo de las propiedades de permeación de gases; en las membranas hechas a base de ambos polímeros, insaturado (2) y saturado (3). Los gases estudiados fueron: H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ y C₃H₆. Los resultados sugieren que la hidrogenación de la cadena principal del polímero disminuye el volumen libre y por lo tanto hace que el polímero resultante (3) muestre una pequeña disminución en la permeabilidad. Esto contrasta con las mejoras significativas en la estabilidad termooxidativa.

Palabras clave: Permeabilidad, Gases, Membranas, Metátesis, Hidrogenación

1. INTRODUCCIÓN

En años recientes, investigaciones de vanguardia han realizado grandes esfuerzos en el desarrollo de tecnología de membranas con el fin de obtener materiales poliméricos con propiedades óptimas para la separación de gases¹. Compuestos cíclicos como el norborneno pueden ser fácilmente modificados para obtener monómeros con funcionalidades específicas capaces de reaccionar por diversos métodos de polimerización, dando como resultado materiales cuyas estructuras y propiedades dependen primordialmente del tipo de catalizador usado².

En este sentido, la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) es una poderosa herramienta en la química fina de macromoléculas de especiales características, mismas que no pueden ser obtenidas mediante métodos convencionales. La principal característica de los materiales polimerizados vía ROMP es la de poseer arquitecturas macromoleculares con insaturaciones en la cadena principal, lo que abre la posibilidad de modificar su naturaleza química³. Ejemplo de ello, son los polinorbornen dicarboximidias que han demostrado ser polímeros versátiles, mostrando buenas propiedades químicas, ópticas⁴ y termomecánicas; lo que permite la potencial aplicación no solo en membranas de separación de gases sino también en membranas de intercambio iónico en celdas de combustible^{5,6,7}. Se ha demostrado que la presencia de grupos fluorados en el esqueleto molecular de estas dicarboximidias, proporcionan una mejora significativa en la permeabilidad de gases, a través de sus membranas, debido al incremento en las interacciones entre los gases y los grupos fluorados de naturaleza polar. Adicionalmente, el volumen libre asociado a la membrana facilita la difusión de las moléculas de gas a través del polímero^{8,9}. La presente investigación describe la síntesis de polinorbornen dicarboximidias fluoradas vía ROMP y su posterior hidrogenación, así como el estudio de las propiedades de transporte de gases antes y después de dicha hidrogenación.

2. METODOLOGÍA

Obtención del monómero (1): La obtención del monómero *N*-3,5-*bis*(trifluorometil)fenil-7-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (1) se llevó a cabo siguiendo el protocolo publicado en trabajos recientes¹⁰.

Obtención del polímero (2) vía ROMP: Bajo atmosfera inerte (N₂), en un matraz redondo se disolvió 1g (3.04mmol) del monómero (2) en 4.3 mL de 1,2-diclorometano; posteriormente, se inyectaron 0.225 mL de una disolución de catalizador (I) de concentración 1.18×10^{-5} mol/mL. La polimerización se mantuvo en agitación durante 2 h, a 45°C. Finalmente, el crudo de reacción se vertió en una disolución previamente preparada: 100mL de metanol, 6 gotas de HCl 1N y 0.05g de etil vinil éter. El polímero resultante se purificó disolviéndolo en cloroformo, precipitándolo en metanol y secándolo a vacío a 40°C hasta alcanzar un peso constante.

Hidrogenación catalítica del polímero (2): a 100 mL de una mezcla de disolventes (diclorometano/*p*-dioxano 1:1) fueron adicionados 0.5g de (2) y el catalizador (II), este último a una relación de 5 % en peso de (2). La disolución fue vertida al vaso del reactor para evacuar el aire y posteriormente adicionar gas H₂ a una presión de 115 bar, a 25 ° C con agitación constante. El avance de reacción fue monitoreando mediante RMN-¹H cuantificando la desaparición de los dobles enlaces en un 99% después de 5 días de reacción. El producto polimérico (3), soluble en cloroformo, se obtiene por purificación mediante precipitaciones sucesivas de metanol. Reportar el procedimiento seguido.

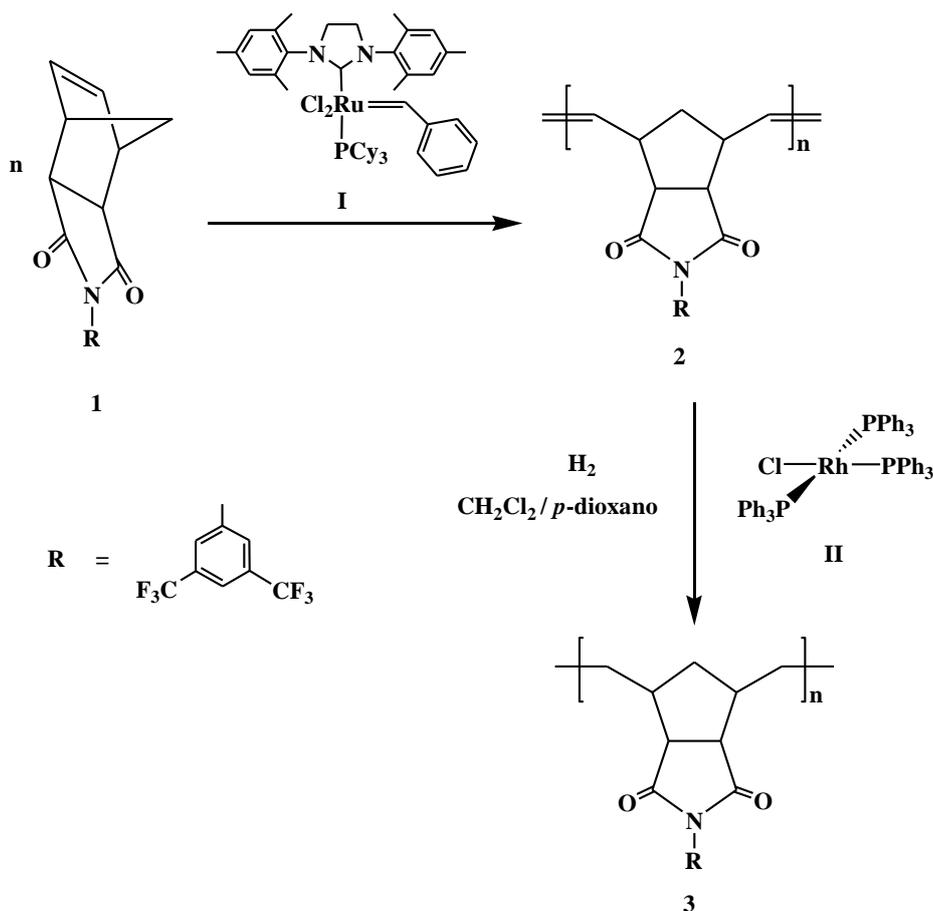


Figura 1. Polimerización vía ROMP del monómero (1) y la subsecuente hidrogenación del polímero (2).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

El monómero (2) fue obtenido mediante dos pasos de reacción con rendimientos superiores al 87%. La *N*-3,5-bis(trifluorometil)anilina reacciona con el anhídrido de norborneno para formar el correspondiente ácido ámico, el cual, en presencia de ácido acético forma una amida cíclica obteniendo así el producto monomérico final el cual se muestra en la figura 1.

La figura 2 muestra el espectro de resonancia RMN-¹H tanto del polímero hidrogenado (3) como del polímero insaturado (2), en dicha figura se puede apreciar que las señales olefínicas de este último correspondientes a los dobles enlaces de conformación *cis* y *trans* aparecen en $\delta = 5.60$ y 5.82 ppm, respectivamente. En contraste, para el polímero hidrogenado (3) se aprecia la desaparición sistemática de las señales antes mencionadas y el surgimiento de nuevas en la región de $\delta = 2.35 - 1.21$ ppm, mismas que corresponden a protones de metileno en la estructura polimérica. La cuantificación del

porcentaje de hidrogenación fue de 99% y se obtuvo mediante la integración de áreas en el espectro RMN-¹H.

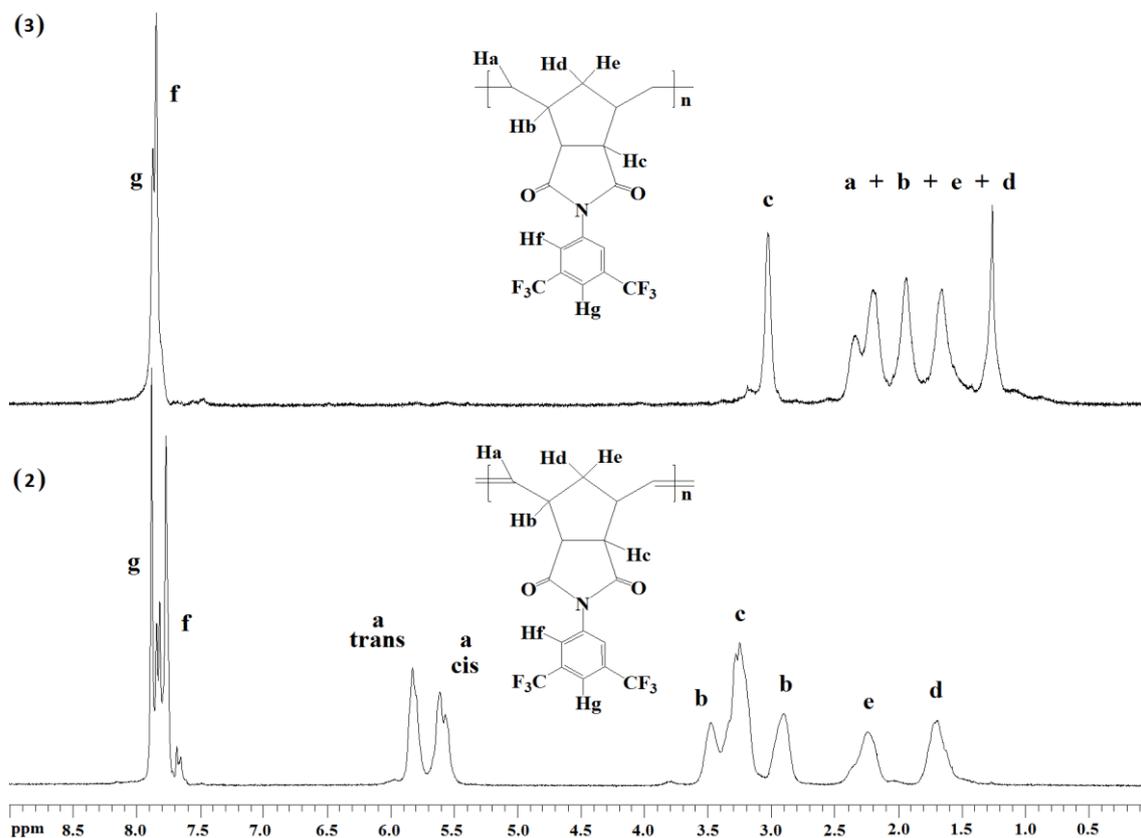


Figura 2. Espectro de RMN-¹H del polímero hidrogenado (3) y polímero insaturado (2).

Los valores de permeabilidad, difusión y coeficiente de solubilidad aparente para diferentes gases en las membranas de los polímeros (2) y (3), a 30°C, se muestran en la tabla 1, es importante mencionar que después de la hidrogenación, el coeficiente de permeabilidad de los gases en las membranas decrece como consecuencia de la disminución tanto de la solubilidad como de la difusión. El decremento en el coeficiente de solubilidad se puede atribuir a la pérdida de densidad electrónica asociada con los dobles enlaces, mismos que desaparecen después de la saturación de la cadena principal del polímero. Por otro lado, el descenso en la magnitud del coeficiente de difusión en el polímero hidrogenado, se relaciona con la disminución del volumen libre el cual dificulta la difusión de las moléculas del gas a través del polímero. Sin embargo, es bien sabido que hay casos en los que membranas con volúmenes libres similares exhiben diferentes difusividades, lo que puede generar dudas en la correlación entre el volumen

libre y el coeficiente de difusión. En este sentido, Wang et al¹¹ examinó esta cuestión mediante técnicas de simulación computacional encontrando que aunado al volumen libre, la distribución de las cavidades afecta de manera importante el proceso de difusión de un gas en las membranas de polímero.

Tabla 1. Valores de permeabilidad, difusión y solubilidad de diferentes gases a 30°C y 1 atm en membranas de los polímeros (2) y (3).

GAS	Polímero (2)			Polímero (3)		
	<i>P</i> (barrers)	<i>D</i> (x10 ⁸)	<i>S</i> (x 10 ³)	<i>P</i> (barrers)	<i>D</i> (x10 ⁸)	<i>S</i> (x 10 ³)
H ₂	57.41	351.54	1.63	37.57	47.1	7.98
N ₂	4.20	8.27	5.08	1.32	4.56	2.90
O ₂	13.53	18.66	7.24	5.94	11.1	5.33
CO ₂	67.26	4.81	139.71	26.11	3.14	83.24
CH ₄	4.28	3.29	13.03	1.24	1.16	10.75
C ₂ H ₆	2.62	0.32	82.72	0.61	0.11	56.36
C ₂ H ₄	6.91	0.74	93.02	2.06	0.33	61.63
C ₃ H ₆	3.79	0.16	239.59	1.20	0.054	222.15

En términos generales, el coeficiente de permeabilidad en ambos materiales sigue la tendencia $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{C}_3\text{H}_6) > P(\text{C}_2\text{H}_6)$, la cual difiere de manera significativa con los valores del coeficiente de difusión que disminuyen en el siguiente orden $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{N}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_6) > D(\text{C}_3\text{H}_6)$. Por otra parte, resulta evidente que el CO₂ junto con los hidrocarburos fácilmente condensables muestran los valores más grandes del coeficiente de solubilidad de tal manera que presentan la siguiente tendencia: $S(\text{C}_3\text{H}_6) > S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{C}_2\text{H}_6) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{H}_2)$.

4. CONCLUSIONES

La hidrogenación del polímero insaturado obtenido vía ROMP se llevó a cabo de manera exitosa utilizando el catalizador de Wilkinson (II), este procedimiento

disminuye la permeabilidad, consecuencia del decremento de los coeficientes de solubilidad y difusión.

5. REFERENCIAS

- ¹ Y. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, England, 2006.
- ² A. Leitgeb, J. Wappel, C. Slugov. *Polymer*. 51 (2010) 2927-2946.
- ³ J.P. Moerdyk, C.W. Bielawski. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 4 (2012), 523-550.
- ⁴ K.H. Yoon, K.O. Kim, M. Schaefer, D.Y. Yoon. *Polymer*, 53 (2012) 2290-2297.
- ⁵ J. Vargas, A.A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M.F. Laguna, M. López-gonzález, E. Riande. *Macromolecules*. 40 (2007) 563-570.
- ⁶ A.A. Santiago, J. Vargas, M.A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande. *International Journal of Chemical Engineering*. 2012 (2012), 1-11.
- ⁷ A.A. Santiago, J. Vargas, M.A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande. *J. Membr. Sci.* 403-404 (2012) 121-128.
- ⁸ J. Vargas, A. Martínez, A.A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega. *Polymer*. 48 (2007) 6546-6553.
- ⁹ J. Vargas, A. Martínez, A.A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. Aguilar-Vega. *Journal of Fluorine Chemistry*. 130 (2009) 162-168.
- ¹⁰ J. Vargas, A.A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande. *J. Membr. Sci.* 36 (2010) 78-88.
- ¹¹ X.Y. Wang, K.M. Lee, Y. Lu, M.T. Stone, I.C. Sanchez, B.D. Freeman. *Polymer*, 45 (2004) 3907–3912.

EFECTO DEL GRADO DE ENTRECruzAMIENTO EN LA CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA DE MEMBRANAS HÍBRIDAS ORGÁNICAS-INORGÁNICAS A BASE DE POLIESTIRENO Y POLISILOXANOS

Alejandro Gutiérrez Sánchez^{a*}, Leon Guillermo Mendoza Reyes^a, Julio César Aguilar Cordero^a, Ana Lilia Ocampo Flores^a, Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero^a, Josefina de Gyves Marciniak^a.

^aDepartamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F

*e-mail: alj.gtz@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de membranas híbridas orgánicas-inorgánicas semi-interpenetrantes de intercambio protónico preparadas a partir de una fase orgánica de poliestireno sulfonado y una fase inorgánica-orgánica de polisiloxanos (fase de silanos, FS). La FS se obtuvo a partir de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) entrecruzado con tetraetilortosilicato (TEOS) ó feniltrimetoxisilano (PTMS) en diferentes relaciones molares entrecruzante:PDMS. La conductividad protónica de las membranas se midió a 30°C, con humedades relativas (%HR) entre 50 y 100 %. Las membranas con PTMS son más conductoras que las membranas con TEOS y se observó un aumento en la conductividad conforme aumenta la cantidad de entrecruzante. Las membranas que contienen PTMS en relación molar 1:10 presentaron la más alta conductividad protónica (56 mS a 30°C), superando al Nafion® 117 (42 mS/cm a 30°C).

Palabras clave: Membranas híbridas, poliestireno sulfonado, polisiloxanos, conductividad protónica, microscopía de barrido electroquímico.

1. INTRODUCCIÓN

Debido al aumento en la contaminación ambiental derivado del uso de combustibles fósiles se han hecho numerosos estudios sobre formas alternativas de obtención de energía, que además sean amigables con el ambiente; entre éstas se encuentran las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés) para hidrógeno y metanol, donde se obtiene energía eléctrica directamente de la energía química.

Uno de los componentes clave del ensamble de la celda es la membrana de intercambio protónico (PEM). Actualmente el producto comercial más utilizado es el Nafion®, que es un polímero conductor de cadena perfluorinada hidrofóbica funcionalizada con grupos ácido sulfónico hidrofílicos que favorecen la conducción. El Nafion® presenta una alta conductividad a temperaturas bajas con humedades relativas altas, así como una buena estabilidad térmica, mecánica y química. Sin embargo, los elevados costos de producción y su baja conductividad a temperaturas altas impide su comercialización masiva. Esto ha resultado en investigaciones sobre nuevos polímeros conductores con propiedades similares al Nafion®, con un menor costo de producción.

En años recientes las membranas de hidrocarburos aromáticos sulfonados han presentado buenas propiedades para su aplicación en PEMFC¹⁻². En general la conductividad aumenta con el número de grupos ácido sulfónico, pero también aumenta la hidratación de la membrana, ocasionando el hinchamiento de la misma, y por tanto, disminución de sus propiedades mecánicas. Una forma de controlar el hinchamiento es incrementando el entrecruzamiento en la membrana, por ejemplo mediante la incorporación de una red inorgánica dentro de la matriz del polímero³.

En este trabajo se sintetizaron membranas híbridas semi-interpenetrantes a base de poliestireno sulfonado y una fase inorgánica-orgánica de polisiloxanos utilizada para disminuir la toma de agua del polímero y consecuentemente su hinchamiento, mejorando las propiedades mecánicas del polímero solo. El poliestireno sulfonado se obtuvo en distintos grados de sulfonación y se utilizó como base para la incorporación de una red inorgánica-orgánica de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) comercial sólo y entrecruzado con feniltrimetoxisilano (PTMS) ó tetraetilortosilicato (TEOS) en diversas proporciones molares de PDMS:entrecruzante.

Las membranas se caracterizaron utilizando diversas técnicas analíticas como: FTIR, calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría, microscopía electroquímica de barrido y conductividad a distintas temperaturas y humedades relativas.

2. METODOLOGÍA

2.1 Reactivos.

Para la sulfonación de poliestireno, poliestireno (Mw 192000, Aldrich), anhídrido acético (98%, Aldrich) y H₂SO₄ (97.6%, J.T. Baker). Como disolventes se utilizaron CH₂Cl₂ (99.9%, J.T. Baker) e isopropanol (99.5%, Química Meyer), N₂ de ultra alta pureza (99.999%, INFRA). Para la preparación de membranas híbridas, poli(dimetilsiloxano) (PDMS) terminado en OH (99%, Aldrich), como entrecruzantes, tetraetilortosilicato (TEOS, Si(OC₂H₄)₄, 98%, Aldrich) y feniltrimetoxisilano (PTMS, C₆H₅-Si(OCH₃)₃, 97%, ABCR). Como disolvente se utilizó una mezcla de CHCl₃ (99.9%, J.T. Baker) y etanol absoluto (99.5%, Analytica). Como membrana de referencia se preparó una membrana de Nafion® 117 empleando una disolución de Nafion® 117 (~5% en una mezcla de alcoholes alifáticos de bajo peso molecular y H₂O, Aldrich). Para la medición de la capacidad de intercambio iónico se utilizó HCl (37%, ACS reagent, Aldrich), NaOH (97%, Aldrich), biftalato de potasio (100.0%, J.T. Baker) y fenolftaleína como indicador.

2.2. Síntesis de poliestireno sulfonado.

Se disolvieron 20 g de poliestireno en 100 mL de CH₂Cl₂ en un matraz de bola de tres bocas y se llevó a reflujo bajo atmósfera de N₂. Se adicionó lentamente sulfato de acetilo (agente sulfonante), el cual se preparó previamente a partir de una disolución de anhídrido acético en CH₂Cl₂ y H₂SO₄ concentrado a 0 °C bajo atmósfera de N₂. La reacción se dejó a reflujo por 4 horas y se detuvo adicionando isopropanol, se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto se precipitó en agua, se lavó hasta pH neutro y se dejó secar por 24 h. El polímero se activó agitándolo en una disolución de HCl 1N, se lavó a pH neutro y se secó por 24 h.

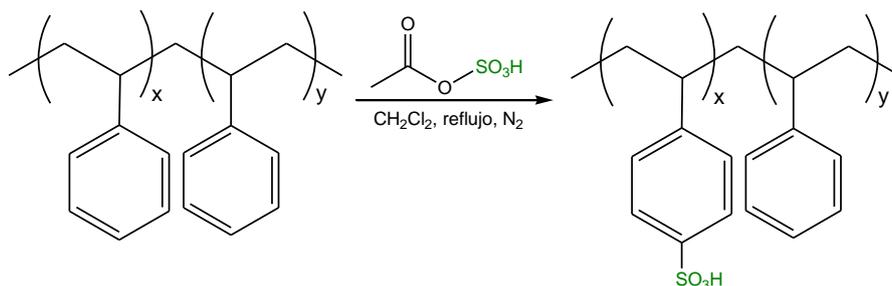


Figura 1. Esquema de la síntesis de poliestireno sulfonado, utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante.

2.3. Síntesis de la fase de silanos (FS)

La FS se preparó mediante la reacción de PDMS con dos entrecruzantes distintos, TEOS y PTMS (Figura 2). En ambos casos se varió la relación molar entrecruzante:PDMS en proporciones 1:10 y 1:20. Una vez mezclados, la solución se dejó en agitación durante 20 min.

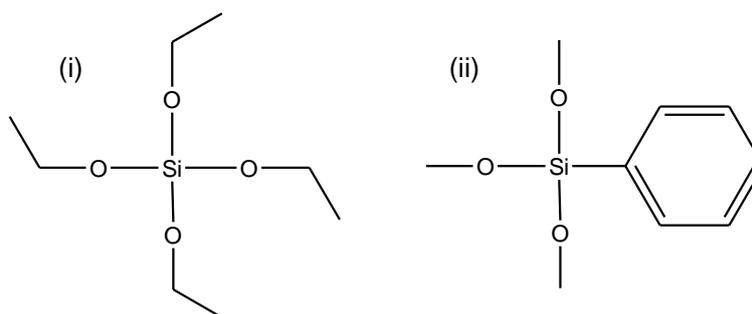


Figura 2. Estructura de los entrecruzantes utilizados, (i) TEOS, (ii) PTMS.

2.4. Síntesis de membranas híbridas.

En un vaso de teflón se preparó una disolución al 2 % m/v de poliestireno sulfonado en una mezcla cloroformo-agua y se agitó hasta homogeneidad, se añadió la fase de silanos al 20% en masa y se agitó por 15 minutos más, se vertieron 10 mL de la disolución en una caja Petri de teflón y se dejó evaporar a temperatura ambiente durante 16 h. Se les aplicó un tratamiento térmico en la estufa a 70°C hasta peso constante.

2.5. Caracterización

2.5.1. Grado de sulfonación (GS)

El grado de sulfonación del poliestireno sulfonado se determinó por análisis elemental con un equipo Perkin-Elmer 2400 para C, H, N y S.

2.5.2. Capacidad de intercambio protónico (CIP)

La capacidad de intercambio protónico del poliestireno sulfonado y de las membranas híbridas se determinó por valoración ácido-base con NaOH normalizada utilizando fenolftaleína etanólica como indicador.

2.5.3. Capacidad de absorción de agua (WU)

La capacidad de absorción de agua de las membranas se calculó con la Ecuación 1, a partir de la diferencia de peso de la membrana equilibrada con agua y la membrana seca.

$$WU(\% \text{ peso}) = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde W_h y W_s son la masa de la membrana húmeda y de la membrana seca, respectivamente.

2.5.4. Conductividad.

La conductividad protónica de las membranas se midió por espectroscopía de impedancia electroquímica, utilizando un analizador de fase Solartron 1260 de $1-10^6$ Hz con una amplitud de 15 mV, en conjunto con un equipo 740-MTS (Membrane Test System, Scribner Associates). La medición se realizó a 80°C variando el porcentaje de HR de 50%-100%. Para el cálculo de la conductividad de la membrana se utilizó la Ecuación 2.

$$\sigma = \frac{L}{AR_m} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde σ es la conductividad de la membrana [S/cm], L es el espesor de la membrana [cm], A es el área de la membrana en contacto con los electrodos [cm^2] y R_m es la resistencia de la membrana [Ω].

2.5.5. Agua congelable y no congelable

Los análisis térmicos se obtuvieron utilizando un analizador térmico Mettler-Toledo TGA/sDTA 851e con el programa STARe TGA para los análisis de TGA y DSC. Para el análisis de agua congelable y no congelable la muestra se enfrió a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y después bajo atmósfera de N_2 se calentó hasta $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para el cálculo del agua congelable (%WF) en las muestras se utilizó la Ecuación 3, como se ha reportado en la literatura⁴⁻⁵.

$$\%WF = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{\text{agua pura}}} \times \frac{1}{m_m} \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde ΔH_m es el calor absorbido por la muestra en el proceso de fusión de este tipo de agua, se divide entre la entalpía de fusión del agua pura (334J/g) y entre la masa de la membrana utilizada en el análisis.

El agua no congelable o agua enlazada (% WnF, enlazada) se calcula por la diferencia entre el porcentaje de agua total (% WU) y el porcentaje de agua congelable (% WF) como se muestra en la Ecuación 4.

$$\% WnF = \%WU - \%WF \quad \text{Ecuación 4}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Grado de sulfonación y CIP de poliestireno sulfonado.

El poliestireno sulfonado se obtuvo con un GS de $25.3 \pm 0.3\%$ mol y con una CIP de 1.86 ± 0.02 meq/g.

3.2. Conductividad protónica.

Se determinó la conductividad protónica del Nafion® 117 y de tres membranas híbridas HSPS-P10 (PTMS, 1:10), HSPS-P20 (PTMS, 1:20), HSPS-T10 (TEOS, 1:20) y HSPS-T20 (TEOS, 1:20) a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4), observando un aumento en la conductividad en función de la humedad relativa, este aumento es debido a que el mecanismo de transporte protónico se favorece a mayor hidratación de la membrana.

Comparando las membranas con PTMS, la que tiene un mayor contenido de entrecruzante resultó más conductora, se propone que al aumentar el número de moléculas de PTMS, la estructura de la red puede generar canales conductores de agua más anchos debido a la presencia del grupo fenilo, que al ser plano y voluminoso puede abrir la red polimérica. Al utilizar

TEOS el aumento en conductividad es mínimo ya que el TEOS tiene cuatro grupos que pueden reaccionar con el PDMS y la red que formará será más cerrada. Entre TEOS y PTMS, la membrana más conductora es la que contiene PTMS por la misma razón.

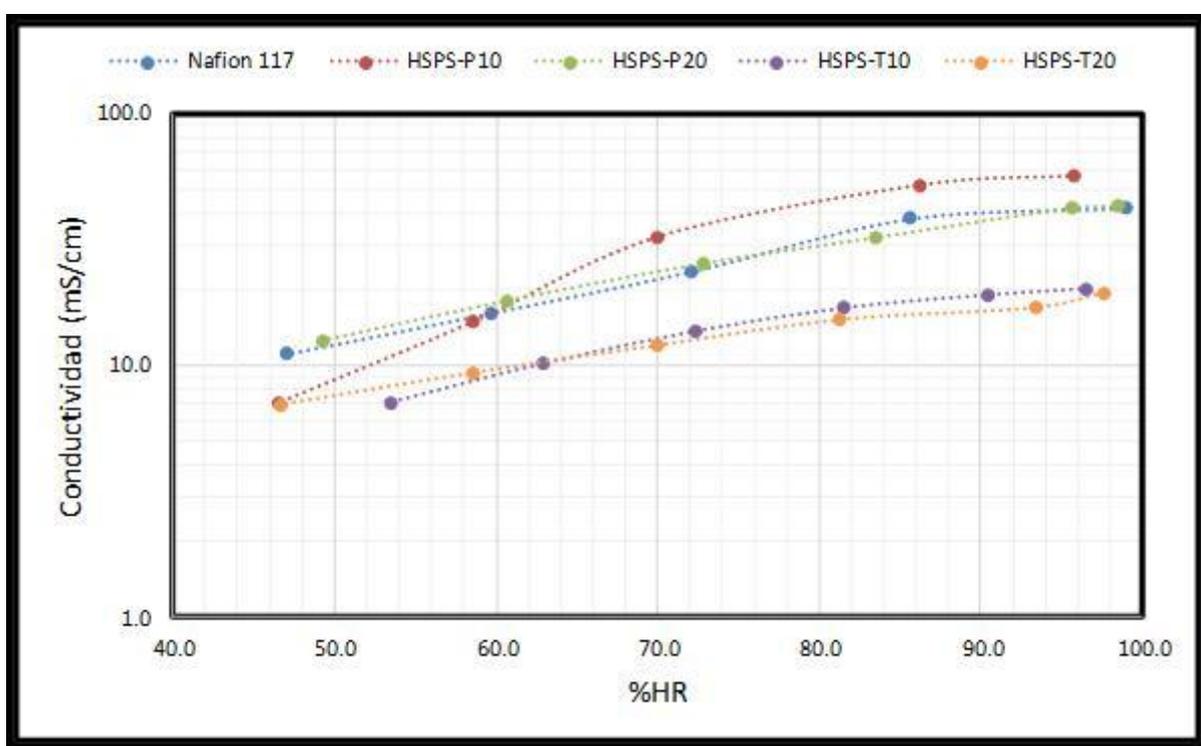


Figura 3. Conductividad de las membranas medida a 30°C.

3.3. Hidratación de las membranas y CIP.

Se determinaron las propiedades de hidratación de las membranas híbridas (Tabla I). Los resultados muestran que no se observa un cambio considerable cuando se agrega una mayor cantidad de entrecruzante en cuanto al agua total contenida en la membrana (WU) y la forma en la que se encuentra (WF y WnF) ni en la CIP, pero aun así, la conductividad aumenta considerablemente, debida probablemente a la microestructura de la membrana.

Al comparar PTMS con TEOS (1:20), el WU permanece estable, pero el WF y el WnF cambian, disminuyendo el agua no enlazada y aumentando el agua que tiene mayor interacción con los grupos sulfónicos, la conductividad es mayor con PTMS. La diferencia observada en el %WF y %WnF con las membranas 1:10 se explica por los tiempos distintos en que estuvieron en hidratación.

Tabla 1. Comparación de las propiedades medidas para las diferentes membranas. Conductividad medida a 95% de HR y 30 °C.

Membrana	Entrecruzante	CIP (meq/g)	%WU	%WF	%WnF	Conductividad (mS/cm)
Nafion® 117	-	-	-	-	-	42
HSPS-P10	PTMS(1:10)	1.70	72.6	2.27	70.3	56
HSPS-P20	PTMS(1:20)	1.83	71.0	16.1	54.1	43
HSPS-T5	TEOS(1:5)	1.77	66.9	14.6	52.2	-
HSPS-T10	TEOS(1:10)	1.51	72.7	4.5	68.2	20
HSPS-T20	TEOS(1:20)	1.84	70.2	10.2	61.0	19

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron exitosamente membranas híbridas orgánicas inorgánicas, utilizando una fase de silanos a base de PDMS y dos entrecruzantes distintos, se determinó la conductividad protónica, su la capacidad de intercambio protónico y de absorción de agua. No se observó un cambio considerable en las propiedades de CIP e hidratación de las membranas híbridas, pero sí se observaron diferencias en su conductividad. La conductividad aumenta en proporción al entrecruzante en la membrana, debido probablemente al cambio en su microestructura. Las membranas con PTMS resultaron más conductoras que las membranas con TEOS, esto debido a que con TEOS la red inorgánica-orgánica formada es más cerrada comparada con la formada con PTMS y dificulta la formación de canales de conducción a través de la membrana.

Las membranas sintetizadas con PTMS presentaron conductividades equivalentes o mayores al Nafion® 117 a 30°C.

5. REFERENCIAS

- ¹ S.M.J. Zaidi, S.D. Mikhailenko, et al. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.* 173 (2000), 17–34.
- ² M. Rikukawa, K. Sanui, et al. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000), 1463-1502.
- ³ S. D. Mikhailenko, K. Wang et al. Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK), *J. Membr. Sci.* 233 (2004), 93–99.
- ⁴ Y. Huang, L. Chuang, Proton Conductive membranes with high selectivity from cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) for DMFC applications, *J. of Power Sources*, 186 (2009), 22-28. S.M.J.
- ⁵ B. Mecheri, V. Felice, DSC and DVS Investigation of Water Mobility in Nafion®/Zeolite Composite Membranes for Fuel Cell Applications, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012), 20820–20829.

DESARROLLO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMPOSITAS PARA INTERCAMBIO PROTÓNICO

Javier Guzmán Pantoja^{1*}, Ana L. Ocampo Flores², Diego J. Guzmán-Lucero², Jorge F. Palomeque²

¹Instituto Mexicano del Petróleo, Dirección de Investigación y Posgrado, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, C.P. 07730, México, D.F.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, México D.F.

*e-mail: jguzmanp@imp.mx

RESUMEN

Se realizó un estudio sobre la síntesis de membranas poliméricas de poli(éter imida), con relleno inorgánico de montmorillonita modificada con una sal cuaternaria de amonio e impregnadas con líquido iónico y ácido fosfórico. Los resultados preliminares muestran que la naturaleza del agente impregnante es determinante en el valor de conductividad protónica.

Palabras clave: poli (éter imida), relleno inorgánico, líquido iónico, conductividad protónica.

1. INTRODUCCIÓN

Los requerimientos energéticos de la sociedad se han ido incrementando desde el comienzo de la revolución industrial. En el siglo XIX con la aparición de las primeras máquinas a vapor, la demanda de carbón se incrementó exponencialmente. El siglo XX se caracterizó por la aparición y el perfeccionamiento de los motores de combustión interna. Al parecer, el siglo XXI será en el que alcancen su madurez las tecnologías relacionadas a las energías alternativas tales como: mareomotriz, aérea, solar e hidrógeno, principalmente.

Para desarrollar la tecnología del hidrógeno es necesario optimizar cada una de las partes que intervienen en ella, a saber: producción, almacenamiento y transformación. La producción industrial del hidrógeno (96% de la producción mundial) se realiza en la actualidad a partir de la gasificación de combustibles fósiles.

El almacenamiento del hidrógeno es un tema bajo arduos esfuerzos de investigación y desarrollo, actualmente se exploran varias rutas para lograrlo, entre ellas: el almacenamiento gaseoso, el cual requiere de contenedores para alta presión; el almacenamiento criogénico (en fase líquida), la formación de hidruros metálicos de baja energía de desintegración y fisisorción en estructuras nanoporosas de carbono, silicio, etc. En lo relativo al proceso de transformación del hidrógeno a energía eléctrica es necesario definir el dispositivo que lo realiza: la celda de combustible. Una celda de combustible es un dispositivo que transforma la energía de una reacción química en energía eléctrica de manera continua, es decir, que no puede almacenar dicha energía. La reacción global que ocurre es:



El hidrógeno está encaminado a ser el combustible más adecuado para utilizarse en plantas generadoras de electricidad y para vehículos automotores.

La celda de combustible es un dispositivo de generación de electricidad, el cual no puede almacenar combustible y es necesario alimentarlo continuamente. En principio, el dispositivo podría funcionar indefinidamente hasta que ocurra alguna falla mecánica o electroquímica de algún componente del sistema¹.

Debido a que el hidrógeno y el oxígeno son convertidos electroquímicamente en agua, las celdas de combustible presentan ciertas ventajas sobre otros dispositivos de producción de energía, siendo entre otras: alta eficiencia, operación silenciosa y descentralizada.

Dentro del dispositivo de una celda de combustible, un elemento muy importante lo constituye la membrana de conducción protónica. Su función es la de conducir los protones generados en la capa adyacente del catalizador, migrando del ánodo hacia el cátodo, además de no permitir el contacto masivo de los gases reaccionantes (hidrógeno y oxígeno).

En este trabajo se presentan los resultados preliminares sobre la síntesis de membranas poliméricas multifásicas y su evaluación en el proceso de conducción protónica.

2. METODOLOGÍA

Como materia prima para la fabricación de las membranas se utilizó una poli(éter imida) comercialmente conocida como Ultem™ 1000 de SABIC Innovative Plastics, Inc., su estructura se presenta en la Figura 1(a). Como solventes se utilizaron N-metil-1,2-pirrolidinona (NMP), y H₃PO₄ al 85%, todos son marca Aldrich. Como material inorgánico de relleno se utilizó Cloisite® 10A de la marca Southern Clay Products, la cual es una montmorillonita natural modificada con una sal cuaternaria de amonio, dicha estructura se presenta en la Figura 1(b).

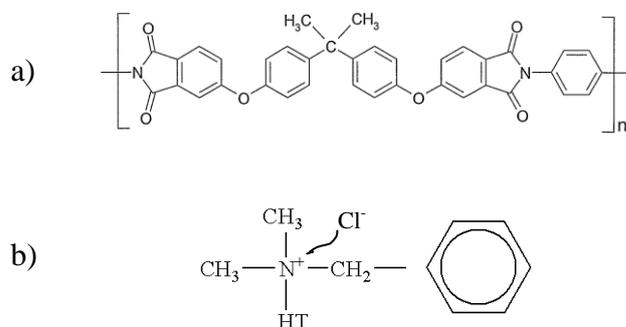


Figura 1. a) Estructura química de la resina Ultem™ 1000, b) Estructura química del agente modificador del relleno inorgánico Cloisite® 10A, donde HT es una cola hidrogenada (~65% C18, ~30% C16y ~5% C14) y cloruro como anión.

Las membranas se realizaron con la siguiente metodología: la resina polimérica se disolvió al 30% p/p en NMP a 60°C, posteriormente se filtró en discos Whatman con tamaño de poro de 0.42 micras; se incorporó la carga inorgánica en una proporción del 5% peso en base a polímero seco, se sometió en un baño de ultrasonido durante 30 minutos y posteriormente en agitación a 150 rpm durante 6 horas. La fabricación de la película se realizó con la técnica de recubrimiento por giro. Después de su formación se mantuvo 10 segundos al aire y posteriormente se sumergió en un baño de coagulación de agua a 15°C, en el cual se mantuvo durante 14 horas con dos cambios de agua. Finalmente se sujetan en unos bastidores metálicos y se someten a secado a vacío para eliminar las trazas de solvente y agua.

Las membranas obtenidas con el proceso anterior fueron impregnadas con soluciones líquidas. En este caso se reportan los comportamientos de membranas impregnadas con:

un líquido iónico (M3), fosfato diácido de N-vinil-N'-(2-pentil)imidazolio; otra con ácido fosfórico (M2) y una más con una mezcla equivolúmetrica de ambos (M1)

El proceso de impregnación se llevó a cabo en una estufa a 70°C durante 8 horas, se deja enfriar toda la noche, se elimina el exceso superficial de líquido y se registra el peso húmedo. El porcentaje de impregnación se determinó, utilizando la Ecuación 2:

$$\% \text{ Impregnación} = [(\text{peso húmedo} - \text{peso seco}) / \text{peso seco}] * 100 \quad \text{Ec. (2)}$$

El espesor de las membranas se midió con un micrómetro digital marca Mitutoyo, y es el resultado de al menos 4 mediciones hechas en especímenes de 3 x 1 cm.

Para obtener la conductividad de las membranas se realizaron mediciones por espectroscopía de impedancia electroquímica empleando un analizador de ganancia de fase Solartron 1260 (10 mVCA a 0 VCD, de 1 MHz a 1 Hz, 10 pasos/década) mientras que las condiciones de temperatura y humedad relativa se impusieron mediante un sistema de evaluación de membranas (MTS 740) acoplado al analizador de impedancia. Los espectros de impedancia se ajustaron con un circuito equivalente para determinar la resistencia a altas frecuencias y a partir de este valor se calculó la resistencia de la membrana. La conductividad de las membranas (σ en S/cm) se obtuvo a partir de la resistencia de la membrana (R_m en Ω), el espesor de la membrana (L en cm) y el área efectiva (A en cm^2) mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = L / A R_m \quad \text{Ec. (3)}$$

La conductividad se evaluó a 95% de humedad relativa (RH) y a temperaturas de 30 y 80 °C.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las membranas sintetizadas fueron designadas como M1, la cual fue impregnada con una mezcla equi-volumétrica de ácido fosfórico/líquido iónico fosfatado, M2 impregnada con ácido fosfórico al 85% y M3 fue impregnada en líquido iónico fosfatado.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de espesor para las membranas sintetizadas. El cual está alrededor de 50 micras, es decir el proceso de fabricación es uniforme y se obtienen membranas de espesor reproducible.

La conductividad de las membranas sintetizadas, evaluada a 30°C, es superior al Nafion 117 para los casos M1 y M3. Por lo que dichos especímenes se perfilan como atractivos para una aplicación de celdas de combustible. Los valores más altos de conductividad se obtuvieron para la membrana M1 por lo que se tendrán que realizar estudios complementarios para encontrar el óptimo en las proporciones de los agentes impregnantes.

Por su parte la membrana M2, impregnada con ácido fosfórico, presenta un comportamiento casi constante en función de la temperatura. Se están realizando estudios complementarios en función de la humedad relativa y también con variaciones en la naturaleza del agente inorgánico.

Tabla 1. Características de las membranas y valores de conductividad protónica (medida a 95% de HR).

Muestra	Espesor, micras	% Impregnación	σ a 30°C, mS/cm	σ a 80°C, mS/cm
Nafion 117	178*	ND	42	89.8
M1	51.7	252	67.6	25.1
M2	52.2	212	10.6	14.4
M3	49.2	185	41.3	13.7

*Espesor nominal en estado seco

Es ampliamente conocido² que las celdas de combustible presentan ventajas en su operación cuando trabajan a temperaturas altas. Por tanto, es deseable que las membranas poliméricas de intercambio protónico puedan funcionar a temperaturas cercanas a los 100°C. Reportes en la literatura³ indican que una membrana de polibenzimidazol impregnada de un líquido iónico base imidazolio y ácido fosfórico presenta una conductividad de 25 mS/cm a 100 °C, valores similares se han obtenido en el presente trabajo para la membrana M1.

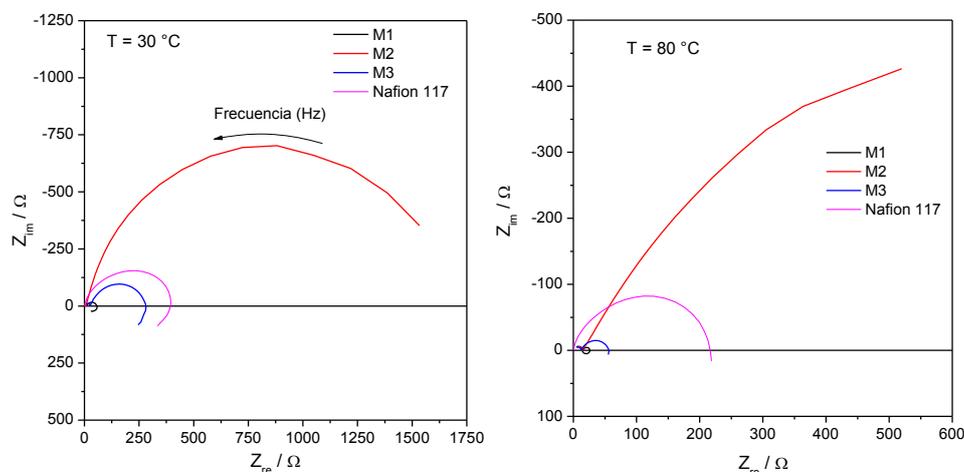


Figura .2 Espectros de impedancia de las membranas sintetizadas, a 30 y 80°C y 95% de HR. Para efectos de comparación se presentan los espectros de la membrana de Nafion 117 evaluada bajo las mismas condiciones.

Los espectros de impedancia obtenidos a 95% de HR y a dos temperaturas (30 y 80°C) se muestran en la Figura 2. Se observa una correspondencia de la impedancia, tanto a bajas como a altas frecuencias, con la composición de las membranas y la temperatura de evaluación. En ambas regiones, la membrana M2 (impregnada con ácido fosfórico) tiene los valores más altos de impedancia, seguida de la membrana M3 (impregnada con líquido iónico fosfatado) y la que presenta los valores más bajos es la M1 (impregnada con los dos componentes). Valores bajos de impedancia se traducirán en bajas resistencias, entre las que se encuentra la resistencia de la membrana y por lo tanto en una mayor conductividad. En particular, la región de altas frecuencias es la que interesa para el estudio de la conductividad de las membranas debido a que de esta parte se obtiene la resistencia de la membrana.

4. PERSPECTIVAS

Como se mencionó en un principio, este es un estudio que recién inicia, por lo que existen diversos estudios a futuro, entre los cuales se pueden mencionar: estudios de viscosidad líquido iónico-ácido fosfórico, comportamiento térmico del sistema multifásico, cambios en la naturaleza el líquido iónico (tanto en la parte aniónica como en la catiónica), comportamiento de la conductividad en función de la temperatura y de

la humedad relativa; cambio en la naturaleza de las especies inorgánicas. Actualmente estas tres últimas variables están siendo estudiadas.

5. CONCLUSIONES

El porcentaje de adsorción de líquidos en las membranas poliméricas es máximo cuando se utiliza la mezcla equivolúmica de ambos, por lo que se concluye que existe un efecto sinérgico al mezclar el líquido iónico fosfatado con el ácido fosfórico. A temperaturas bajas (30°C) la presencia del líquido iónico fosfatado tiene un efecto notorio en el incremento de la conductividad protónica; también se puede concluir que la membrana que contiene la mezcla de líquidos supera el valor de conductividad del Nafion 117, evaluadas ambas membranas a las mismas condiciones de temperatura y humedad relativa. A temperaturas más elevadas (80°C) la membrana M1 presenta el mayor valor de conductividad de las membranas sintetizadas, y las membranas impregnadas con un solo líquido tienen prácticamente el mismo valor de conductividad.

6. REFERENCIAS

- ¹ M.A. Connihan, *Dictionary of Energy*, Routledge and Kegan, Editores, USA, 1981.
- ² Q. Tang, J. Wu, Z. Tang, Y. Li, J. Lin, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 15836–15844.
- ³ R. Hernández-Carrillo, J. Suarez-Guevara, L.C. Torres-González, P. Gómez-Romero, E.M. Sánchez, *J. Molec. Liq.* 181 (2013) 115-120.

USO DEL PLEUROTUS OSTREATUS PARA LA SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA HÍBRIDA SINTÉTICO-NATURAL Y REMOCIÓN DE MANGANESO

Rosa Esperanza Moran Osorio ^{1a*}, Verónica Saucedo Rivalcoba ^{2b}, José Armando Vargas García ^{3c}

^{a,b y c}Instituto Tecnológico Superior de Tierra Blanca.

*e-mail: roussmoran@hotmail.com

RESUMEN

El hongo Pleurotus o. es considerado uno de los alimentos con mayor contenido de aminoácidos gracias a que crece en sustratos ricos en componentes lignocelulósicos, muchos de estos considerados desechos agroindustriales. Los aminoácidos son susceptibles a ser modificados por funcionalización en medio ácido o alcalino, a través del enlace peptídico o de sus grupos amino, carboxilo y R; ya sea para su incorporación a matrices poliméricas o para mejorar la afinidad hacia ciertos metales, haciendo posible la síntesis de membranas híbridas con la capacidad de adsorber metales pesados. La morfología de las membranas se analizó mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM) donde se encontró que la mayor cantidad de poros formados fue en la membrana al 15% en medio alcalino. Por otra parte, se analizó los cambios estructurales mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR), observándose que en los espectros los grupos funcionales presentes en las membranas como lo son grupos amino, carboxilo, eter y alifáticos son los puntos de unión entre los dos polímeros, así también los grupos de unión con el manganeso. Las mayores adsorciones de manganeso se dieron en la harina de Pleurotus o. con un 69.8% y en las membrana injertada al 15% en medio alcalino, con un 60%.

Palabras clave: Hongo, Poliuretano, Funcionalización, Sitios activos y Aminoácidos.

1. INTRODUCCIÓN

El hongo *Pleurotus ostreatus* constituye un alimento altamente proteico (19-35%) y de elevado contenido de vitaminas como tiamina (B1), rivoftamina (B2), pirodoxina (B6) y cobalamina (B12), así como es una fuente importante de calcio y fósforo¹. En el caso de las proteínas, están formadas por aminoácidos; los cuales a su vez están formados por enlaces peptídicos. Los aminoácidos en general, tienen la característica de poseer la afinidad y capacidad de absorber iones metálicos². Aunado a lo anterior, las proteínas se comportan estructuralmente diferentes en función del pH del medio en el que están disueltas; es decir, se comportan como electrolitos anfóteros y poseen simultáneamente características de ácidos y bases. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que esta propiedad proteica deriva de sus bases estructurales: los aminoácidos³. La efectividad de los aminoácidos para adsorber los metales pesados se debe a la presencia de los grupos funcionales que se encuentran en los aminoácidos y su capacidad de intercambio de protones; característica que hace que los aminoácidos sean capaces de unirse a los metales dependiendo del punto isoeléctrico de la proteína y del pH del medio en donde están disueltos los iones de los metales.

Los metales son notables por su amplia gama de usos, su dispersión, su tendencia a acumularse en algunos tejidos del cuerpo humano y su potencial de ser tóxicos, a niveles de exposición relativamente bajos⁴. El “U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry” (ATSDR), enumera todos los peligros y daños presentes en desechos tóxicos de acuerdo a la severidad de su toxicidad. Según esta lista, en los primeros lugares se encuentra el cromo, plomo, mercurio, manganeso, arsénico y cadmio⁵.

A la adsorción de metales pesados desde una solución acuosa, por medio de un material biológico y mediante mecanismos fisicoquímicos o metabólicos, son procesos denominados por *biosorción*⁶. Por otro lado, en los procesos de adsorción por membranas, las cuales filtran fundamentalmente en la superficie, las partículas con tamaños mayores que la porosidad nominal del filtro permanecen sobre la superficie del filtro, mientras que las partículas más pequeñas pasan por la membrana⁶. Sin embargo, existen otros fenómenos que rigen los mecanismos de transferencia de los adsorbatos; es decir, por interacciones físicas y/o químicas en la membrana.

En membranas poliméricas, los grupos funcionales servirán como una barrera o sitios de interacción, donde las partículas pequeñas de los metales se adsorberán o serán retenidos, lográndose con ello su remoción.

En el caso de que estos grupos funcionales provengan de un polímero natural, se estará hablando de un proceso de *biosorción*⁷.

Es por lo anterior, que en el presente proyecto las membranas sintetizadas a partir de poliuretano e injertadas con una solución del hongo *Plerotus o.* (hongo seta); tienen una gran capacidad de adsorción, debido a la gran concentración de aminoácidos, los cuales son afines a los metales pesados. Esto nos lleva a decir, que los metales pesados; tal es el caso del manganeso, y que contienen las aguas residuales serán adsorbidos por los grupos funcionales amino, carboxilo y grupos carbonados (R, característicos de cada aminoácidos) de las membranas híbridas, logrando con ello disminuir su contenido en los residuos industriales.

2. METODOLOGÍA

2.1. Preparación de membranas híbridas sintético natural.

Para la elaboración de la harina del hongo *Pleurotus o.* (Hz), se procedió a secar los sombreros del hongo a una temperatura de 50°C durante 24h. Ya deshidratado el material biológico, se pasó a un desecador, para después molerlo en un molino de cuchillas. Con la finalidad de funcionalizar la estructura de los aminoácidos y de las cadenas polipeptídicas de la harina de hongo, se procedió a modificarla en medio ácido (PUH-Ac) y alcalino (PUH-Ba). Para lo cual se prepararon soluciones de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0.1 N e hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N. A 50 ml de cada solución por separado, se adicionaron 10 g de harina del hongo y se mantuvieron en agitación durante 15 min. Esta solución de harina de hongo modificada en medio ácido y alcalino; se utilizó para injertarla en las membranas de poliuretano, de manera inmediata.

2.2. Preparación de membranas

Para la síntesis de las membranas de poliuretano-aminoácido, se pesaron 11 gr de polioli (PPG) y 6 gr de isocianato (TDI).

Una vez pesados los monómeros precursores para la formación del poliuretano, se procedió primeramente a la mezcla de 11 gr del polioli en un molde de teflón de 12.9 cm de diámetro y las soluciones modificadas de la harina de hongo 1.3, 2.3 y 3.2 g; tanto en medio ácido como en alcalino, para obtener concentraciones del injerto del 11%, 15% y 21% respectivamente, de forma homogénea. A continuación, se agregó el isocianato y sin dejar de mezclar se expandió el polímero en todo el diámetro del molde de teflón de manera uniforme.

El curado de las membranas híbridas se llevó a cabo a temperatura ambiente, por espacio de 24 horas (Tabla 1).

Tabla 1. Claves de las membranas sintetizadas a las concentraciones de injerto del 11%, 15% y 21%.

CLAVE FUNCIONALIZACION EN MEDIO ACIDO	CONCENTRACION DE INJERTO (%)	CLAVE FUNCIONALIZACION EN MEDIO ALCALINO	CONCENTRACION DE INJERTO (%)
PUH-Ac11	11	PUH-Ba11	11
PUH-Ac15	15	PUH-Ba15	15
PUH-Ac21	21	PUH-Ba21	21

2.3. Caracterización de las membranas híbridas.

Para el análisis por espectroscopia FT-IR se realizó en un equipo Bruker Vector 33 en el modo de reflectancia total atenuada (ATR), cubriendo un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} con 32 escaneos y una resolución espectral de 1 cm^{-1} .

2.4. Estudio de la adsorción del isótopo de manganeso (Mn-56).

El estudio de las cinéticas de adsorción de manganeso, se realizó en un sistema en estado estático. Inicialmente, se pesaron muestras de 0.5, 1.0 y 1.5 gr de cada una de las membranas híbridas, a las diferentes concentraciones de injerto de harina de hongo (11%, 15% y 21%) y funcionalizadas; medio ácido y medio alcalino. Las muestras ya pesadas de las membranas híbridas, se colocaron en tubos de ensayo, y a cada tubo se adicionaron 10 ml de una solución del isótopo de Mn-56 a 90 ppm. Los tubos de ensayo, se mantuvieron en agitación por espacio de 1 hora, a 20 rpm. Posteriormente, se midió la concentración del isótopo del manganeso a 846 KeV en un contador de radioactividad, en el laboratorio de residuos radioactivos del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

Con estos datos, se determinó la cantidad de manganeso remanente en la solución y se calcularon los porcentajes de adsorción en las membranas. Seguidamente, las membranas usadas durante los procesos de absorción fueron analizadas en un espectrofotómetro infrarrojo, para determinar los cambios estructurales en los grupos funcionales participantes.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis de membranas híbridas.

En la Figura 1, se puede observar las imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM), de las membranas sintetizadas a las diferentes concentraciones de injerto de 11%, 15% y 21% modificadas en medio ácido y alcalino; PUH-Ac y PUH-Ba respectivamente.

Aquí se pueden apreciar que la cantidad de poros y celdas es mayor cuando los aminoácidos han sido modificados en medio alcalino (PUH-Ba) y van aumentando proporcionalmente en función de la concentración injertada (Figura 1 a-c). Sin embargo, cuando se injerta la solución del aminoácido modificada en medio ácido, se observa que la estructura tiende al rompimiento, cuando se alcanza una concentración injertada del 21% (Figura 1f).

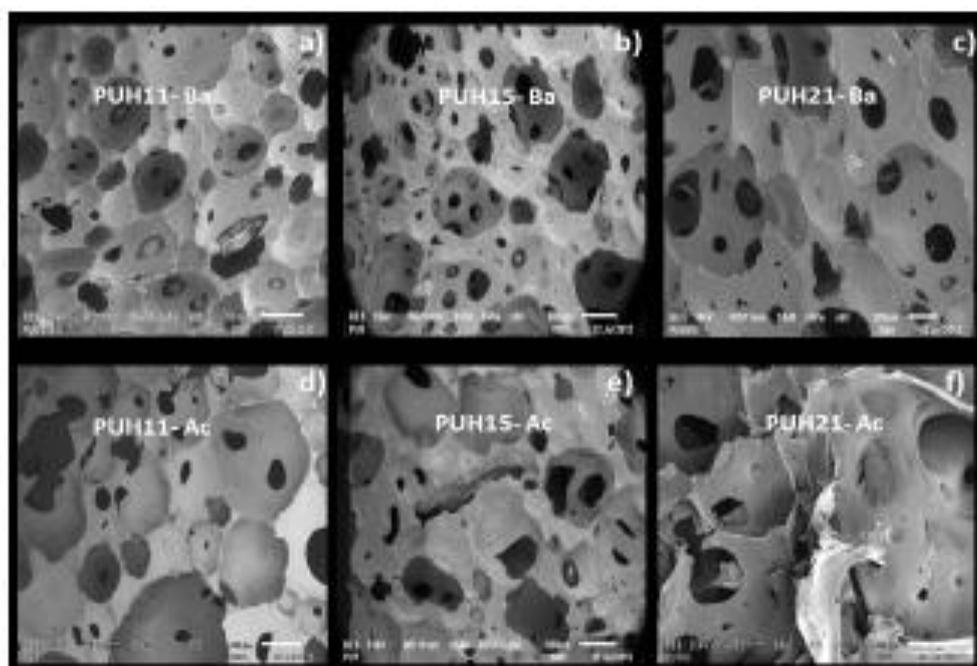


Figura 1. Micrografías SEM de las membranas injertadas con aminoácidos a diferentes concentraciones; a) 11% en medio alcalino a 35X, b) 15% medio alcalino a 30X, c) 21% medio alcalino a 60X, d) 11% en medio ácido a 30X, e) 15% medio ácido a 30X y f) 21% medio ácido a 50X.

3.2. Espectroscopia infrarroja de membranas de poliuretano-hongo.

Para determinar los grupos funcionales participantes en el enlace del poliuretano y los aminoácidos del hongo *Pleurotus o.*, que participaron en la síntesis de las membranas híbridas, se realizó el análisis por espectroscopia infrarroja. En la Figura 2, se muestra el espectro de las membranas de poliuretano injertadas con la solución de aminoácido modificada en medio ácido. Se observa que en las membranas injertadas al 11% y 21% en las bandas a 3290 cm^{-1} $\nu_{\text{sy}}(\text{NH}_2)_{\text{stretch}}$, 1539 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})_{\text{bend}}$ y 1503 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})_{\text{stretch}}$, correspondientes a los grupos amino y amidas de los aminoácidos aportados por la harina de hongo, y que han sido injertados en las membranas, ocasiona un aumento de los picos de la membrana, debido a que los enlaces amida de las cadenas polipeptídicas no se están rompiendo con el tratamiento ácido al que es sometido el aminoácido; a una concentración de injerto del 15% se observa el efecto contrario.

Con respecto a las bandas de lo grupo alifático la señal a 2963 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{stretch}}$, la cual se intensifica a la misma concentración de injerto del 11%, esto se atribuye al aporte de los grupos R; específicamente del ácido aspártico, ácido glutámico, alanina, arginina, fenilalanina, glicina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, prolina, serina, tirosina, treonina y valina⁸, los cuales han sido injertados a través del hongo *Pleurotus o.*, y poseen grupos alifáticos en su estructura. Sin embargo, del mismo grupo de los alifáticos, las señales a 2859 cm^{-1} $\nu_{\text{sy}}(\text{CH}_2)_{\text{stretch}}$, 1453 cm^{-1} $\nu(\text{C-CH}_2)_{\text{scissor}}$ y 1376 cm^{-1} $\nu_{\text{sy}}(\text{C-CH}_3)_{\text{umbrella}}$, disminuye en el espectro de la membrana injertada a una concentración mayor; es decir al 15% y 21% con respecto a PU. Lo anterior, debido a que son grupos de unión entre los dos polímeros, siendo más reactivos aquellos grupos alquilo centrales (carbonos secundarios), para establecer enlaces con el poliuretano y formar las redes interconectadas entre ambos polímeros.

En el espectro de la membrana al 15% y 21% se puede encontrar que la banda a 1726 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})_{\text{stretch}}$ va disminuyendo en comparación al PU; ya que existe un acoplamiento entre los grupos carbonilos de los aminoácidos injertados a dicha concentración en la matriz de poliuretano. Por otro lado, el aporte de los aminoácidos treonina y tirosina por la presencia de grupos OH, incrementan la formación de enlaces éteres con la matriz de poliuretano, lo que ocasiona que la banda a 1078 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ disminuya su intensidad, al existir unión entre ambos polímeros sintético-natural.

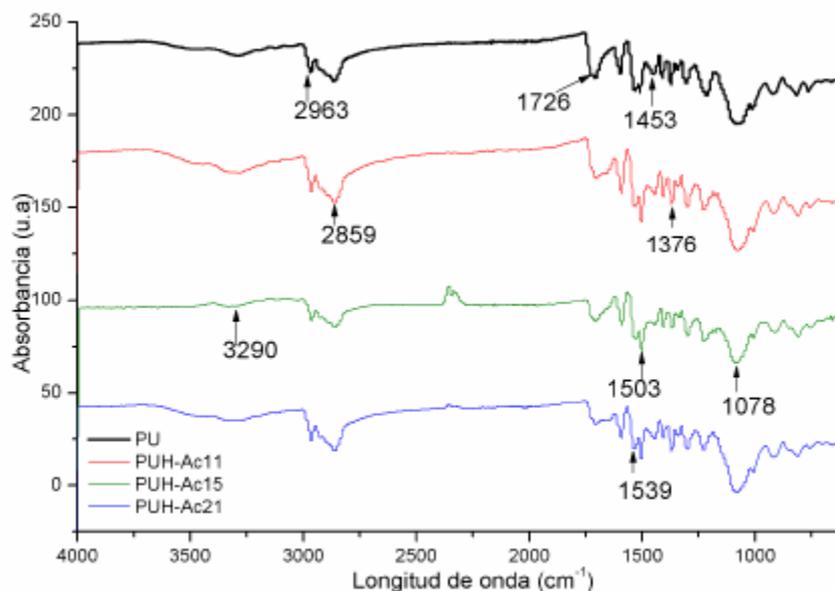


Figura 2. Espectro IR del Poliuretano (PU) y Poliuretano-hongo injertado al 11%, 15% y 21% y modificado en medio ácido (Ac).

En la Figura 2, se puede observar los grupos funcionales que se presentan en las membranas modificadas en medio alcalino al 11%, 15% y 21% de concentración de injerto de la solución de aminoácido. Se puede notar que las bandas de los espectros en la membrana en medio alcalino son semejantes al comportamiento de las membranas injertadas con aminoácidos funcionalizados en medio ácido, solo las intensidades de las mismas son las que están sufriendo un cambio (Tabla 2). Así mismo, el comportamiento se atribuye a la presencia o aporte de los aminoácidos a la matriz de poliuretano (aumento de las intensidades de las bandas) o a la unión entre ambos polímeros (disminución de las bandas). Los cambios significativos en las intensidades de las bandas, se presenta en las membranas injertadas al 15% y 21%, no así en la del 11% (baja disposición de grupos funcionales, debido a la concentración de aminoácidos).

Tabla 2. Comparación de intensidades de las absorbancias y los cambios estructurales en las membranas híbridas (FT-IR).

(FT-IR). Banda (cm ⁻¹)	Funcionalizada en medio ácido		Funcionalizada en medio alcalino	
	15%	21%	15%	21%
Grupos amino				
3290 cm ⁻¹ <i>v_{sy}(NH₂)stretch</i>	88.32	72.023	62.028	54.31
1539 cm ⁻¹ <i>v(N-H) bend</i>	70.61	58.12	44.16	35.80
1503 cm ⁻¹ <i>v(N-H) stretch</i>	66.05	55.72	41.38	30.84
Grupo de los alcanos				
2963 cm ⁻¹ <i>v_{as}(CH₃)stretch</i>	80.61	64.76	44.35	44.35
1453 cm ⁻¹ <i>v(C-CH₂)scissor</i>	78.54	63.60	49.75	42.63
2859 <i>v_{sy}(CH₂)stretch</i>	77.00	56.59	41.16	38.00
1376 cm ⁻¹ <i>v_{sy}(C-CH₃)umbrella</i>	76.91	57.36	41.07	37.36
Grupos aldehído y alifático				
1726 cm ⁻¹ <i>v(C=O)stretch</i>	81.25	71.47	60.29	51.30
1078 cm ⁻¹ <i>v_{as}(C-O-C)</i>	57.64	34.82	12.25	12.25

3.3. Análisis de Adsorción de Manganeso

En la Figura 3 se puede observar los espectros IR para la adsorción de Mn-56, observando que las membranas híbridas con un peso de 0.5 g, fueron las que más removieron el metal, el aminoácido injertado fue modificado en medio alcalino (PUH-Ba11). Sin embargo, se alcanzaron los mayores porcentajes de remoción cuando se realizó el proceso únicamente con los aminoácidos de la harina de hongo, sin injertar (Blanco). Los grupos que están participando principalmente en los enlaces con el Mn-56, son los grupos NH de las amidas, alifáticos (CH₃, CH y CH₂) y éteres (C-O-C).

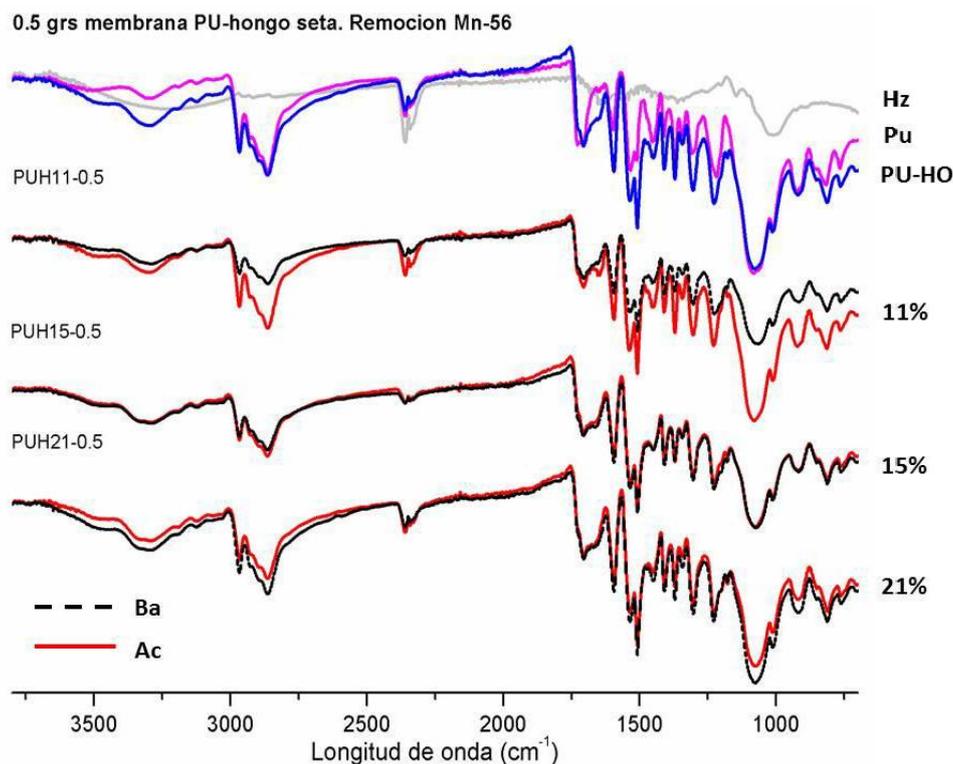


Figura 3. Espectros de membranas injertadas con aminoácidos al 11%, 15% y 21% modificadas en medios ácido y alcalino, después del análisis de adsorción de Mn-56 con un peso de membrana de 0.5 g. Línea roja, aminoácido modificado en medio ácido y línea negra, aminoácido modificado en medio alcalino.

En la Tabla 3, se muestran los datos obtenidos de las remociones de manganeso. Aquí se puede apreciar que la máxima remoción del metal fue del 69.8%, usando la harina de hongo funcionalizada tanto en medio ácido, como en el alcalino. Sin embargo, cuando el aminoácido es injertado, esta absorción se reduce hasta un 60%. Esto se debe, a que la disponibilidad de sitios activos o puntos de unión con el metal disminuye, por los enlaces que se forman entre estos y los monómeros de la matriz de poliuretano, para formar las redes interconectadas del polímero híbrido. Indirectamente, esta disminución en los porcentos de absorción del metal, nos da un panorama del grado en que los grupos del aminoácido, están siendo usados como grupos de enlace entre el poliuretano y los aminoácidos. Sin embargo, no todos están participando en este fenómeno y queda un remanente de grupos funcionales libres o disponibles, para unirse al manganeso. Es así, que la máxima remoción encontrada ya en las membranas híbridas fue del 60%, cuando se utiliza una cantidad de membrana de 0.5 gr en el proceso de adsorción. Con estos datos, se concluye que el peso del absorbente es un parámetro de relevancia en este tipo de materiales, por el contrario la concentración o disponibilidad de sitios

activos de enlace, si juegan un papel primordial para llegar a tasas de absorción y remoción elevadas. Por otro lado, la adsorción no depende únicamente del peso del adsorbente utilizado, sino también de la disponibilidad de sitios activos.

Tabla 3. Adsorción de Mn-56 con membranas de poliuretano injertado con el aminoácido modificado en medio ácido y alcalino.

Material	a) Medio ácido			b) Medio alcalino		
Peso	0.05	0.1	0.15	0.05	0.1	0.15
Hongo Hz	69.76	49.65	53.22	69.76	49.65	53.22
Pu-Ho	56.28	9.09	24.21	56.28	9.09	24.21
11%	54.05	10.52	22.38	56.38	12.24	34.26
15%	60.14	18.29	42.01	60.05	23.08	39.93
21%	51.47	19.4	35.66	52.3	25.57	31.91

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

En las membranas híbridas que se sintetizaron se encontró que existe compatibilidad química y estructural entre el poliuretano (poliol e isocianato) y los aminoácidos de la proteína (hongo *Pleurotus ostreatus*). Las membranas tienen una apariencia lisa cuando aún no es injertada: y cuando es injertada con los aminoácidos esta se modifica a una morfología porosa. A medida que se aumenta la concentración de injerto, se desarrolla mayor cantidad de poros; siendo estos de formas geométricas definidas, con tendencia a ser circulares y en algunos casos ovalados. En los análisis estructurales mediante espectroscopia infrarroja, se observó que los punto de unión entre los aminoaciados naturales del hongo *Pleurotus o.* y el poliuretano, se lleva a cabo primordialmente en los grupos de los enlaces amino, carboxilo, éter y alifáticos (CH). La concentración óptima de injerto de las solución del aminoácido se encontro que fue al 15%. Siendo la modificación en medio alcalino, la que presento el mayor grado de acoplamiento entre el aminoácido y la matriz de poliuretano.

Los estudios de adsorción de manganeso, fueron de suma importancia ya que nos permitieron conocer si las membranas injertadas con el aminoácido eran capaces de absorber manganeso. Se encontró que hay una mayor adsorción utilizando solo los aminoácidos de la harina de hongo siendo del 69.8%, mientras que en las membranas injertadas con aminoácidos modificados en medio alcalino fue del 60%, teniendo una

ligera tendencia a adsorber más, que las membranas en medio ácido. El peso de las membranas no influye de manera directa en la remoción, no así la disponibilidad de los sitios activos que hagan posible la retención de metales.

5. REFERENCIAS

- ¹W.M. Breene. *J. Food Protec.* 53. (1990) 883–894.
- ²S.A. Sayed, S.M. Saleh, E.E. Hasan. *Desalination*, (2005) 181:243.
- ³D.F. Shrivven, P.W. Atkins, C.H. Lagford. (2002) Edition Reverte, España..
- ⁴Hu, H. *NLM, Catalog.* (2002) 110:8.
- ⁵U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).
- ⁶M. Cheryan, N. Rajagopalan, *J. Mater. Sci.* (1998) 151:13.
- ⁷A.W. Zularisam, A.F. Ismail, R. Salim, *Desalination.* (2006) 194:211.
- ⁸R.C. Bermúdez, H.J. Morris, C. Donoso, C.E. Martínez, E.I. Ramos, *Rev Cubana Invest Biomed* (2003) 22:226-31.

TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE UNA INDUSTRIA DE LAMINADOS UTILIZANDO UN SISTEMA DE FILTRACIÓN CON MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

Zaragoza López P.S., Muro Urista C.R., Díaz Nava M.C., Ortega Aguilar R.E.

0801m0732@ittoluca.edu.mx

Resumen

Dentro de los contaminantes de origen industrial, y que son prioritarios para su tratamiento debido a su grado de toxicidad, se encuentran las especies fenólicas. Estos compuestos poseen una alta estabilidad en el medio que las contiene, son de pequeño peso molecular y son difíciles de remover porque generalmente se hallan asociadas a otros compuestos. En los efluentes industriales se encuentran formando soluciones polares y apolares por su uso en la fabricación de resinas, plásticos, textiles y fibras de nylon y sintéticas. También son utilizadas como agente precursor para la obtención de alquilfenoles y polifenoles, refinar petróleo, fabricar colorantes, taninos sintéticos, entre otros. Además constituye la materia prima para la fabricación de jabones, inmunizantes para madera, quitaesmaltes, lacas, caucho y tinta.

En este trabajo se muestran los resultados del tratamiento de efluentes provenientes de la manufactura de resinas para laminados, los cuales presentan alto contenido de compuestos fenólicos derivados del uso en el tratamiento de la madera. El tratamiento consistió en un sistema de filtración continua con membranas tubulares de ultrafiltración, en el que se comparó el grado de depuración del efluente y la eficiencia de permeación de una membrana cerámica y otra polimérica con semejante umbral de corte.

Palabras clave: Ultrafiltración, Fenol, Membranas, Polimérica, Cerámica.

1. INTRODUCCIÓN

El fenol y sus derivados se encuentran en numerosos efluentes industriales por la elaboración de detergentes, pesticidas, colorantes, producción de resinas, plásticos, pinturas, aditivos para aceites y plastificantes, entre otros. Los problemas de disposición de este tipo de efluentes, se debe regularmente a su concentración.

En el caso de efluentes con altas concentraciones de fenol, su conducción a una planta tratadora no es permitida, por lo cual es necesario realizar un tratamiento especial para disminuir la concentración y de esta manera sea aceptado para su tratamiento como una mezcla de efluentes de diferente origen².

Los procesos de producción de industrias como son: farmacéutica, perfumería, explosivos, resinas fenólicas, plásticos, textiles, petróleo, colorantes, cuero, papel, coquerías, destilerías de alquitrán, pesticidas y plaguicidas entre otras, emiten alrededor del 26.3% de los fenoles al aire, aproximadamente el 73,3% a las aguas y cerca del 0,4% en el suelo y los sedimentos acuáticos, provocando su infiltración en aguas subterráneas^{2 4 5}.

En México no hay normativa que marque los límites máximos permisibles de descargas de aguas residuales generadas por industrias que contengan compuestos fenólicos, sin embargo al ser considerado como residuo peligroso (NOM-052-SEMARNAT-2005) se debe en consideración puesto que las normas para descarga de aguas residuales (NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997) mencionan que dichas aguas no deben contener compuestos considerados peligrosos, por lo que no es permitido su vertido a cuerpos de agua y es necesaria la aplicación de tratamientos adecuados para su remoción o al menos reducir los niveles de concentración de estos contaminantes para que el efluente sea tratado en una planta convencional.

Una de las industrias, que son fuentes generadoras de compuestos fenólicos son las que fabrican aglomerados, recubrimientos y laminados. Debido al tipo de materia prima que utilizan para sus acabados, es común encontrar en las descargas, además de gran cantidad de compuestos fenólicos, restos de disolventes y agentes químicos empleados en el tratamiento de la madera, confiriendo al efluente, el carácter de peligroso^{7 8}.

Algunos de los resultados que se han encontrado en el tratamiento de estos efluentes, están referidos a sistemas que son eficientes con baja concentración de compuestos

derivados de fenol, condiciones extremas de operación para lograr remociones altas y generación de sustancias intermediarias que lejos de solucionar el problema, contribuyen a la contaminación de cuerpos de agua. Por lo que se han realizado investigaciones para encontrar métodos eficientes en el tratamiento de aguas residuales de este ramo industrial^{7 8}.

Los procesos de membranas han sido identificados particularmente como procesos depurativos para la remoción del fenol. Los biorreactores de membranas (MBR), osmosis inversa (OI) y nanofiltración (NF) son algunos de ellos, y se han aplicado generalmente en combinación con otros sistemas de remediación. Dentro de los procesos híbridos para remover fenol, se encuentran la adsorción con osmosis inversa (OI) o ultrafiltración (UF). Reportándose remociones del 20-40% en soluciones acuosas con concentraciones de 20 a 200 mg/L. El resultado fue mejorado para alcanzar la remoción de un 80% utilizando NF y adsorción, probando ahora soluciones acuosas con concentraciones de 50 a 200 mg/L. Las condiciones de operación que se consideraron fueron la concentración de fenol, presión y pH₃.

También se han reportado estudios comparativos de tratamiento de fenol por medio de un proceso de NF y OI, demostró que a concentraciones de hasta 500 mg/L, el porcentaje de remoción superó el 90% en el proceso de NF y en el caso de adsorción y OI, el porcentaje de remoción fue casi del 100%¹.

El propósito de esta investigación fue probar un proceso de tratamiento basado en membranas de ultrafiltración para un efluente con alto contenido de fenol proveniente de una industria de laminados.

2. METODOLOGÍA

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE

Dos muestras de 4 L del efluente fueron proporcionados por una empresa de laminados ubicada en el municipio de Lerma, Edo De México. Las muestras fueron distribuidas en recipientes de un litro y almacenadas a 4°C para su posterior uso.

Antes de realizar la caracterización y uso de las muestras; se les realizó una filtración convencional ocupando papel filtro Wattman No. 5, para retirar los sólidos suspendidos. La caracterización del agua residual consistió en una serie de pruebas que se describen en la siguiente tabla.

Tabla 2.1 Parámetros de caracterización del efluente y los métodos para su caracterización.

Parámetro	Método	Equipos
pH	(NMX-AA-008-SCFI-2000)	Potenciómetro HANNA HI 93102 instruments
Conductividad	(NMX-AA-093-SCFI-2000)	Conductímetro Denver Instruments 250
Sólidos Totales	(NMX-AA-034-SCFI-2001)	Estufa
Turbiedad	(NMX-AA-038-SCFI-2001)	Turbidímetro Cole Parmer 60061
Fenoles totales Método colorimétrico	(NMX-AA-050-SCFI-2001)	Espectrofotómetro (Lambda 36)
DQO	(NMX-AA-030-SCFI-2001)	Digestor

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

Dos membranas de ultrafiltración con similar umbral de corte (cerámica y polimérica) fueron seleccionadas para llevar a cabo el tratamiento del efluente. En la tabla 2.2, se presentan algunas de las características de las membranas.

Tabla 2.2 Características de membranas de ultrafiltración.

Membrana	Umbral de corte (kDa)	Tamaño de poro (μm)	Área de permeación (cm^2)	Longitud (cm)	PTM Máxima (Bar)
Polimérica	13	0.087	170	13	1
Cerámica	15	0.14	55.98	29.7	6

Como se puede observar en la tabla 2.2 las membranas son de similar umbral de corte, teniendo la membrana cerámica un tamaño de poro mayor al de la membrana polimérica. En el caso del área de permeación la polimérica tiene 170 cm^2 y la cerámica 55.98 cm^2 , en comparación con su longitud la cual la cerámica tiene 29.7 cm siendo mayor que la polimérica que tiene 13 cm, la PTM es mayor para la cerámica siendo de 6 bar y la polimérica de 1 bar solamente.

En la caracterización de las membranas se consideraron las condiciones de operación que rigen el proceso y sus propiedades de filtración o permeación. A continuación se mencionan los parámetros que fueron determinados.

Se determinaron las condiciones de operación de las membranas más adecuadas para la investigación de acuerdo a las características del efluente.

Las condiciones fueron la presión transmembrana (PTM) y velocidad de flujo (V_f). El efecto de estas variables se midieron en función de la densidad de flujo de permeado (J_p), de igual manera se determinó la resistencia hidráulica de las membranas (R_m), y el punto isoeléctrico (pI) de las mismas.

En las figuras 2.1 y 2.2 se presentan los equipos de membranas utilizados en los procesos de filtración.



Figura 2.1 Equipo de tratamiento de ultrafiltración con una membrana polimérica.



Figura 2.2 Equipo de tratamiento de ultrafiltración con la membrana cerámica.

2.3 EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO DEL EFLUENTE UTILIZANDO UN SISTEMA DE ULTRAFILTRACIÓN.

Los procesos de filtración para ambas membranas se realizaron de la siguiente manera. La alimentación estuvo contenida dentro de un recipiente de 1L, con ayuda de una bomba peristáltica fue conducido el flujo hacia el módulo de la membrana, a la entrada del módulo se ubicó un manómetro del cual se tomó la presión de entrada; el fluido

entró tangencialmente al módulo. Una válvula a la salida a la membrana se usó para ir regulando la presión en el sistema, dicha presión fue tomada con otro manómetro ubicado después de la válvula. De las membranas se obtuvieron dos corrientes; la de permeado y la de retenido, el permeado se acumuló sobre la superficie exterior de las membranas y fue almacenado en un recipiente, el concentrado se recirculó al tanque de alimentación puesto que en ambas membranas se trabajó en un proceso continuo.

Cada 15 min., se tomaron muestras de los permeados a las cuales se les determino los parámetros establecidos en la caracterización del efluente., DQO, turbiedad, conductividad, pH y fenoles totales todos estos parámetros realizados con los equipos y bajo las normas ya descritas en la caracterización, dichos parámetros fueron realizados para determinar la calidad en los permeados y la eficiencia en ambas membranas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE

Las muestras de agua provenientes de la industria de aglomerados, presentaron una coloración rosa y un olor dulce penetrante, característico del fenol. En la ilustración 3.1 se aprecia el color del efluente.



Ilustración 3.1 Muestra de agua de la industria de aglomerados

Los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras del efluente se presentan en la tabla 3.1, en la que se pueden apreciar que todos los parámetros corresponden a valores

muy altos de contaminación. Lo anterior indica un efluente con alto contenido de fenol, sales y material suspendido y disuelto.

Tabla 3.1 Características del efluente de la industria de laminados.

Fenoles totales (mg/L)	DQO (mg/L)	Turbiedad (NTU)	Conductividad (ms/cm)	Sólidos totales (g)	pH
34059.7	35555.28	752.33	1087.66	0.03695	6.9

Mediante el método de fenoles totales, se determinó la gran cantidad de fenoles en la muestra. El valor de la DQO del efluente también resultó muy elevado, y pudiera estar relacionado con el contenido de fenol en el efluente.

Por otro lado se puede observar que el pH del efluente es neutro, este valor es favorable para los tratamientos del efluente con las membranas, debido a que el punto isoeléctrico de ambas se encuentra alrededor de 7 unidades de pH; lo cual evita que se presente colmatación temprana en las membranas durante el proceso de tratamiento.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS.

Los resultados de esta sección corresponden a la caracterización de las membranas utilizadas, la cual incluye los parámetros de funcionamiento dependientes de la PTM.

En la tabla 3.2 se observan las condiciones de operación a las que se realizó la caracterización de las membranas.

Tabla 3.2 Parámetros de operación dependientes de la PTM en ambas membranas.

Parámetros	Membrana polimérica PTM (bar)					Membrana cerámica PTM (bar)				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1	2	3	4	5
Densidad de flujo de permeado (Jp) (L/h m ²)	1.25	2.45	3	3.5	3.75	7	10	12	15	17
Coefficiente de permeabilidad hidráulica (Lp)(L/hm ² bar)	12.9	16.2	10.8	10.3	9.8	6.62	4.82	4.14	3.75	3.47
Resistencia hidráulica (Rm)(1x10 ⁵ m ⁻¹)	7.77	6.2	0.93	0.77	0.58	25.1	17.2	13.4	11.1	9.61

Para la determinación del punto isoeléctrico se utilizaron soluciones de agua destilada con pH de alimentación (pH_f) aproximados de 5, 6, 7, 8 y 9, registrando el pH de salida

(pHp), En las gráficas 3.2 y 3.3 se observa que el pH de los permeados para ambas membranas tienden a alcanzar un valor constante entre 6 y 7 desde el primer permeado recolectado a los 10 min. En este intervalo de pH, es donde se encuentra el pI de esta membrana.

El pH de la alimentación deberá mantenerse cercano a ese valor para evitar la colmatación y así evitar dificultades durante el proceso.

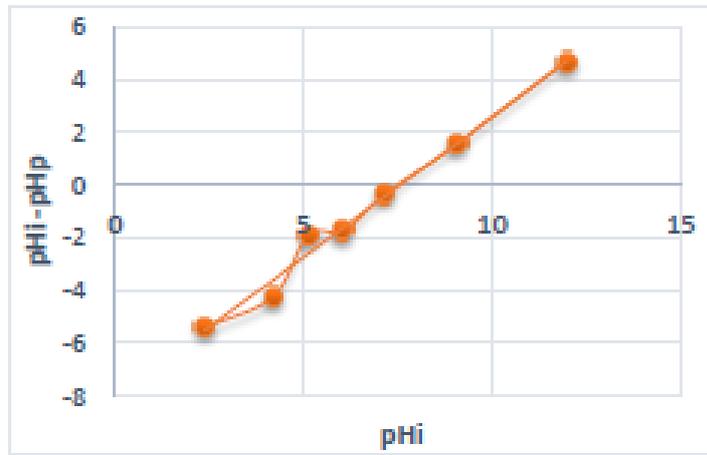


Figura 3.2. Determinación del punto isoeléctrico de la membrana polimérica.

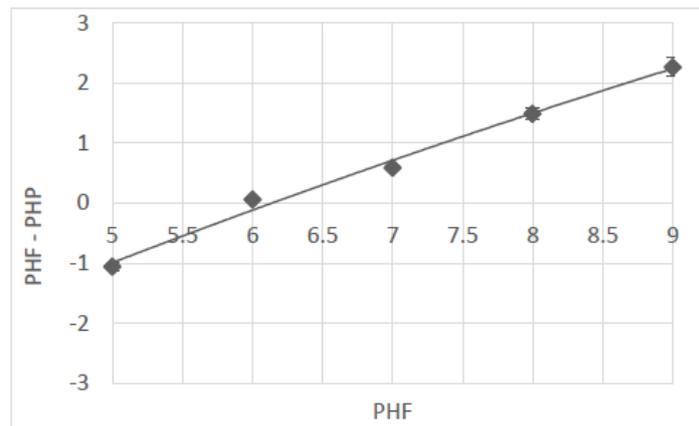


Figura 3.3. Determinación del punto isoeléctrico de la membrana cerámica.

Tabla 3.3 Parámetros de operación en los tratamientos con ambas membranas.

Membrana	PTM (bar)	Velocidad de flujo (m/s)	Densidad de permeado (L/hm ²)	Coefficiente de permeabilidad (L/hm ² bar)	Tiempo de operación (h)
Polimérica	0.3	0.1898	5.9412	19.804	1.5
Cerámica	1.6	3.5	8.038	5.024	2.5

En la tabla 3.3 se puede observar el valor de la velocidad de flujo de cada membrana, la cual resultó de 3.5 m/s para la cerámica y de 0.1898 m/s para la polimérica. Estos valores fueron obtenidos a través de la potencia de la bomba y el área de cada membrana. La velocidad es referida al flujo más alto de permeado obtenido.

La densidad de permeado de cada membrana está dado de acuerdo al caudal de permeado obtenido durante el tiempo de operación y el área superficial de cada membrana, en esta prueba es apreciable que se obtiene un flujo mayor en la membrana cerámica; esto debido a las características de área, potencia de la bomba y PTM.

El coeficiente de permeabilidad depende de la densidad de permeado y de la PTM, obteniendo un mayor coeficiente con la membrana polimérica, debido a que la presión utilizada en la membrana polimérica es menor a la utilizada en la membrana cerámica.

Los tiempos de operación son referidos al tiempo en que cada membrana mantuvo un flujo de permeado constante, considerando que las filtraciones para ambas membrana se realizaron a flujo continuo.

En la figura 3.4 se pueden apreciar los efluentes después de los tratamientos con membranas.

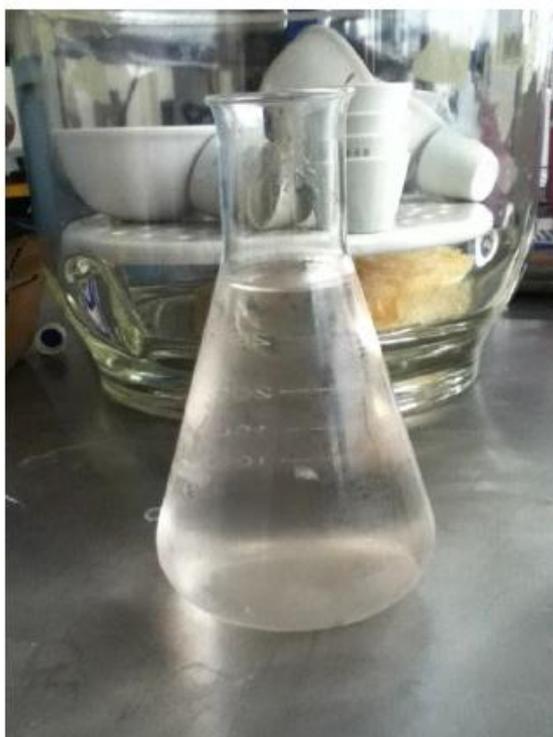


Figura.3.4 Efluente después de los tratamientos con membranas de UF.

Los resultados de la caracterización a los permeados provenientes del proceso de ultrafiltración para ambas membranas se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Características del efluente de la industria de aglomerados después del proceso de ultrafiltración

Parámetros / membrana	Fenoles totales (mg/L)	DQO (mg/L)	Turbiedad (NTU)	Conductividad (ms/cm)	Sólidos totales (g)	pH
Cerámica	340.64	350.028	8.30	779	0.00286	7.5
Polimérica	336.50	316.692	7.24	760	0.00229	7.5

En la tabla 3.4 se puede observar la disminución de la concentración de fenoles totales teniendo una remoción del 88.27% ocupando la membrana cerámica y una remoción de 88.42% cuando se ocupó la membrana polimérica.

Acerca de la DQO se presentó una disminución del 99.01% para la membrana cerámica y de un 99.98% para la membrana polimérica.

En cuanto a la conductividad se ve una gran disminución por ambos tratamientos que fue de un 71.6% para el caso de la membrana cerámica y de un 69.8% para el caso de la membrana polimérica.

La turbiedad fue otro parámetro que disminuyó considerablemente con remociones de 89.89% ocupando la membrana cerámica y de 99% con la membrana polimérica.

Los resultados de los parámetros realizados al efluente para ambas membranas son muy similares, pero cabe mencionar que las condiciones de operación de cada membrana fueron diferentes por lo que no se puede decir de manera concreta cual tratamiento es mejor, pero sí que ambos son eficientes para la remoción de fenol que contenía el efluente.

4. CONCLUSIONES

Los parámetros relevantes que presento el efluente fue una elevada concentración de fenoles totales, de DQO, conductividad y turbiedad; dichas concentraciones tan elevadas pudieran estar referidas a la gran cantidad de compuestos fenólicos contenidos en el efluente.

En los dos sistemas de membranas se trabajó a flujo continuo, en la membrana cerámica se trabajó con una PTM de 0.3 bar, obteniendo una velocidad de flujo de 0.1898 m/s, con un tiempo de operación de 1.5 h, en la membrana cerámica se trabajó con una PTM de 1.6 bar y una velocidad de flujo de 3.5 m/s, con un tiempo de operación de 2.5 h.

Respecto al tratamiento con ambas membranas se reportó una calidad del efluente muy similar, pero teniendo distintas condiciones de operación, y que al realizar la caracterización a los permeados obtenidos en ambos procesos de membranas se obtuvieron remociones de alrededor del 90% para fenoles totales, una disminución de 99% de DQO.

5. REFERENCIAS

¹A. Sotto Diaz. “Aplicación de la tecnología de membranas de nonfiltración y osmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos. Universidad Rey San Carlos, (2008).

- ²Bertram, G.K. (1987). *Farmacología básica clínica*. 3a edición. Editorial El ManualModerno S.A. de C.V. México. D.F. 921 p.
- ³Bódalo, A., Gómez, J.L., Gómez, E., Hidalgo, A.M., Murcia, M.D. y Gómez, M. Bódalo, A., Gómez, J.L., Gómez, E., Hidalgo, A.M., Murcia, M.D. y Gómez, M. Eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales. *Ingeniería Química*. N° 431. Enero (2006).
- ⁴Erickson, J. (1993). *Un Mundo en Desequilibrio. La Contaminación de Nuestro Planeta*. McGraw-Hill Interamericana S.A. Madrid, España. 209 p.
- ⁵Mosby. 1995. *Mosby's Medical & Nursing Dictionary*. Laurence Urdang, editor. The C.V. Mosby Company. USA. 1437 p.
- ⁶Pérez, B. y Tello, J. *Tecnología de membranas para la obtención de componentes a partir de aguas residuales de bodegas*. Instituto Tecnológico Pesquero y Alimentario, (2008).
- ⁷Sarria, V. M. y Torres, R. A., 2000. *Nuevos Sistemas Fotoquímicos y Electroquímicos Aplicados al Tratamiento de Aguas*. Memorias Curso Sistemas Fotoquímicos y Electroquímicos Aplicados al Tratamiento de Aguas. Universidad de Antioquia, Medellín,
- ⁸Serna, B. L., 2002. *Recuperación de Fenol de Aguas Residuales por Tratamiento con NaCl*. Trabajo Dirigido de Grado. WA: Universidad Nacional de Colombia, Medellín.

ESTRATEGIA DE OPERACIÓN Y CONFIGURACIÓN DE UN BIORREACTOR CON MEMBRANA PARA LA REMOCIÓN DE MICRO-CONTAMINANTES

Alma Chávez-Mejía¹, Diana González-Tenorio¹, Francisco Torner Morales¹ y Blanca Jiménez Cisneros¹

¹Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Circuito Escolar S/N, Edificio 5, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, México, D. F., 04510, México.

Email: AChavezM@iingen.unam.mx

RESUMEN

En la presente investigación se evaluó la remoción de seis Micro Contaminantes Orgánicos (MCO), de un tratamiento basado en la tecnología de un biorreactor con nanofiltración, también se determinaron los fenómenos que predominan en su remoción en cada proceso que comprendió el tren de tratamiento y se establecieron las estrategias a seguir para reducir el taponamiento de la membrana.

Se contó con un biorreactor aerobio aclimatado mediante un sistema en lote para posteriormente trabajar en continuo y al cual se le acopló una membrana externa (MBR) que trabajó bajo el criterio de flux sostenible y estableciendo diversas técnicas de limpieza. En una segunda etapa se valoró el desempeño de un biorreactor aerobio acoplado a una sedimentación secundaria y una nanofiltración como proceso terciario (PT) comparando el desempeño de ambos procesos mediante la remoción de los SST, la turbiedad, la DQO, el COT y el NH_4^+ y los MCO.

Una de las principales estrategias de operación que se determinó fue la de operar la membrana dentro de un intervalo de flux sustentable (entre 1.69 y 2.53 bars) y por debajo de la presión transmembrana la que se presenta el flux crítico (3.2 bars), Asimismo, es importante utilizar una limpieza a base de aire a co-corriente de manera permanente con el fin de prolongar el tiempo de la vida de la misma. Bajo estas condiciones se genera un permeado con 14,5 mg/L de COT, 11.9 mg/L de DQO y 0.11 mg/L de NH_4^+ para el MBR y de 6.0 mg/L de COT, 9.8 mg/L de DQO y 0.02 mg/L de NH_4^+ para el PT. Respecto a los MCO la remoción obtenida en el proceso MBR varió entre 76.1% y 98.7% dependiendo del compuesto, mientras que la configuración como proceso terciario se mejoró la calidad del permeado al obtener remociones entre 93.2 y 100%. Se determinó que el proceso que predomina en la remoción fue la biodegradación pero solo para el ácido salicílico, el ibuprofeno y la estrona mientras que para diclofenaco, nonilfenoles y triclosán, la sorción juega un papel importante en el sistema.

Palabras clave: Biorreactor con membrana, MBR, estrategias operacionales, microcontaminantes, sistema lote y continuo.

1. INTRODUCCIÓN

Las plantas de tratamiento convencionales, especialmente las que involucran procesos biológicos, remueven de manera parcial a los micro-contaminantes orgánicos, (MCO), debido a que no fueron diseñadas con este propósito¹. La razón de la transformación incompleta de dichos MCO y la dificultad de su eliminación se debe a sus diferentes propiedades fisicoquímicas (polaridad, solubilidad, estructura química, etc.) y por su distinta reacción frente a los diferentes procesos del tratamiento ya sean abióticos (sorción, volatilización, fotodegradación) o bióticos (biodegradación)².

En la literatura se reporta que la remoción de los MCO mediante el sistema de lodos activados, que es el proceso más empleado en plantas de tratamiento (PTAR's), es hasta del 90% para compuestos como el triclosán; pero existen otros compuestos como la carbamazepina donde su remoción es marginal o nula al señalar eficiencias de sólo el 7%¹. Por ende, para mejorar la remoción, en especial los de difícil separación, es necesario modificar o combinar el diseño de las PTAR's y operación o incluir la utilización de tratamientos terciarios como: oxidación avanzada, carbón activado, filtración mediante membranas, así como combinaciones de estas operaciones y procesos.^{1,3}

Una opción novedosa para la eliminación de estos compuestos, es el uso de biorreactores con membrana (*Membrane Bioreactor*, MBR, por sus siglas en inglés). Este tratamiento combina un proceso biológico y un tratamiento físico, es decir, involucra una biodegradación y una micro o ultrafiltración que permite obtener altas remociones de MCO⁴ ya que de manera adicional ofrece la opción del tratamiento de agua residual para la obtención de un efluente desinfectado y de alta calidad para su reúso. De hecho en países como Austria, Alemania, España y Bélgica el uso de los biorreactores con membrana se está empleando con este fin.

Por ello, este estudio tuvo por objeto determinar la remoción de los MCO, mediante el proceso de tratamiento basado en la tecnología de un biorreactor con nanofiltración. Adicionalmente se determinaron los fenómenos que predominan en la remoción de los MCO en cada una de las operaciones unitarias que comprendió el tren de tratamiento y definieron las estrategias de operación en el sistema de membrana.

2. METODOLOGÍA

El estudio se realizó a nivel laboratorio, empleando agua residual (para la alimentación del biorreactor) y lodos (para inoculación y determinación del taponamiento de la membrana) provenientes de la PTAR de la Ciudad de México. En el biorreactor aerobio, se realizó una aclimatación en el sistema lote donde se evaluaron ciclos desde 21 días hasta 8 horas para posteriormente trabajarlo en continuo con la última un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 8 h. Las condiciones de operación del biorreactor cuya capacidad fue de 3 L fueron: temperatura constante de 20°C, con una concentración de 5.5 mg de O₂/L, la concentración SSVLM fue de 3.4 mg/L en promedio y el pH se mantuvo controlado a 7.

En una primera etapa, en el sistema de membrana de nanofiltración se determinaron el flux crítico, el flux sostenible y la presión transmembrana. Posteriormente, se conjuntaron el proceso biológico con el de la nanofiltración y se operó el proceso de biorreactor con membrana externa (MBR) (Figura 1). Bajo esta configuración se evaluaron 9 maneras de llevar a cabo la limpieza de la membrana. Elegidas las condiciones de operación y de limpieza, se trabajó con el biorreactor aerobio seguido de una sedimentación y una nanofiltración como proceso terciario (PT) (Figura 2) y se efectuó una comparación del desempeño en ambos.



Figura 1. Biorreactor acoplado al módulo de membrana en configuración de membrana externa (MBR)



Figura 2. Biorreactor con módulo de membrana como proceso terciario (PT)

Para el desempeño de cada etapa (incluyendo la alimentación) y para cada configuración, se consideró la determinación de los parámetros mostrados en la Tabla 1.

La determinación y cuantificación de los MCO en la fase acuosa se llevó a cabo siguiendo la metodología propuesta⁵ consiste de una extracción en fase sólida y cromatografía de gases acoplado a un detector de espectrometría selectivo de masas (cromatógrafo de gases HP 6890N acoplado al detector de la marca HP 5973N). Todos los reactivos utilizados para extracción y procesamiento de las muestras del reactor fueron grado analítico y en el caso de los solventes, grado HPLC.

Para la fase sólida (muestras de lodos) se empleó una modificación de la experimentación reportada por⁶. Para la extracción se utilizó la técnica de extracción acelerada con disolventes (ASE). El extracto obtenido se transfirió a un cartucho Oasis® HLB. A partir de este punto la muestra se trata de la misma forma que en la fase acuosa.

Tabla 1. Técnicas y métodos empleados para evaluar la calidad de las matrices

Parámetro	Método
COT	Colorimetría ⁷
DQO	Colorimetría ⁷
Conductividad	Diferencia de potencial ⁸
Nitrógeno amoniacal	Colorimetría ⁷
pH	Diferencia de potencial ⁹
Micro-contaminantes en agua ⁵	
Micro-contaminantes en biomasa ⁶	
Microbiología	Varios*

*Filtro de membrana, 9222C, D y E *National Standard Method W 5 Issue 3. Of the Specialist and Reference Microbiology Division -Health protection Agency.*, método para la cuenta de bacterias aerobias en placa., Técnica de doble capa Norma ISO 10705 con *Escherichia coli* WG5, Método 1623 **USEPA**, NMX-AA-113-SEMARNAT-1999⁸

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estrategias operacionales de la membrana

Flux crítico y sostenible

La medición tanto del flux crítico como el sostenible se realizó con base en la metodología reportada por¹⁰. Se inició con la medición del flux permeado a una presión mínima de operación, Posteriormente el experimento se repitió con una presión mayor y finalmente con una presión intermedia (Ver Figura 3). Consecutivamente, se repitió esta operación para una presión baja alternada con una mayor sin sobrepasar los 5 bars.

La determinación del flux sostenible consistió en trabajar a determinada presión de operación, por debajo y por arriba del flux crítico y se midió el flux permeado, esto se realizó por largos tiempos de operación y posteriormente se compararon estos resultados. Cuando se encontró un flux posiblemente sostenible se realizó la misma experimentación por un período de 24 horas para evaluar la pérdida de flux respecto a un mayor tiempo de operación.

El flux crítico con una membrana nueva fue de 56.6 L/m²h a una Presión Trans Membrana, (PTM) de 3.2 bar y al final del experimento se redujo hasta 27.4 L/m² h. Se determinó (datos no mostrados) que para una membrana usada el flux se redujo entre 2.7 y 3.6 veces menos con respecto a la membrana nueva, ello como consecuencia del ensuciamiento formado y a las variaciones propias que ocurren en el biorreactor como: la disminución de la concentración de la biomasa, la modificación del tamaño de los flóculos y la concentración de las sustancias poliméricas.

Entre los valores de flux obtenidos se consideró como el flux crítico para la membrana nueva aquel que se presentara una PTM de 3.2-3.3 bar, en las cuales se considera que ocurre un ensuciamiento irreversible.

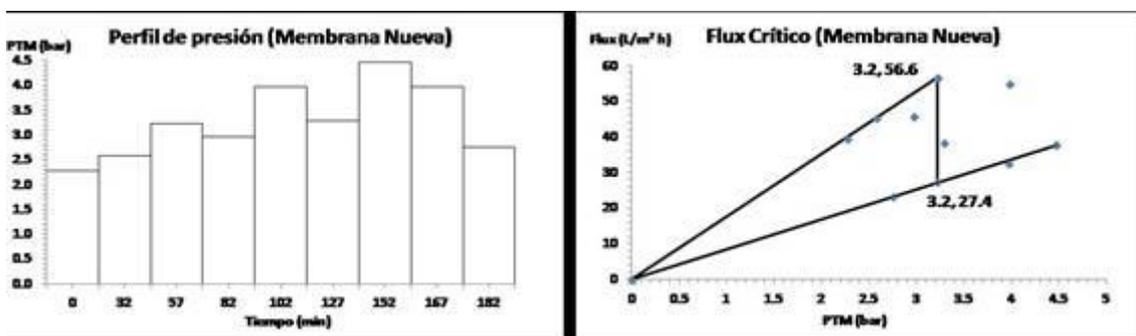


Figura 3. Flux crítico determinado experimentalmente para una membrana plana nueva

Retrolavado

Se evaluaron un total de nueve métodos de limpieza, la primera evaluación se operó sin limpieza alguna y se observó la respuesta del equipo y de la membrana. En la Figura 4, cada color representa un método de limpieza diferente. Las condiciones de operación para las membranas fueron: un flux de 56.6 L/m² h y una PTM por debajo de los 3.2 bar. El valor donde se consideró la membrana saturada fue de 4.4 L/m² h y cuando se obtenía este valor se hacía un cambio de la misma.

Con base en los resultados, se determinó que sólo cuatro métodos de limpieza no sobrepasaron la PTM, que corresponde al flux crítico que fue de 3.2 bars. A saber, *a*) agua y aire durante 5 minutos cada 2 horas, a co-corriente (\blacktriangle), *b*) agua y aire por 30-45 segundos a co-corriente (\blacktriangle), *c*) agua y aire, durante 30-45 segundos, cada 30 minutos a co-corriente (\blacktriangle) y *d*) aire permanente a co-corriente (\blacktriangle). De estas tres de las cuatro formas de limpieza que no sobrepasaron la PTM correspondiente al flux crítico fueron a co-corriente; en esta dirección de limpieza el flujo transversal fluye a través de la membrana con una mayor rapidez que durante la operación, por lo que ocurre una turbulencia y un gradiente en la PTM, produciendo que las partículas adsorbidas en la membrana sean liberadas.

3.2 Evaluación del desempeño de la membrana

Remoción de parámetros básicos

En la Tabla 2, se presenta los valores obtenidos tanto para el agua de alimentación como el permeado del sistema MBR y el PT. En todos los parámetros se observa que al operar un sistema biológico+sedimentación+membrana (PT), la calidad del agua es mejor en comparación con la obtenida en el sistema MBR ello debido al efecto del acoplamiento del sedimentador secundarios previo a la nanofiltración a pesar de la variabilidad que existió en el influente.

PTM a lo largo de la operación

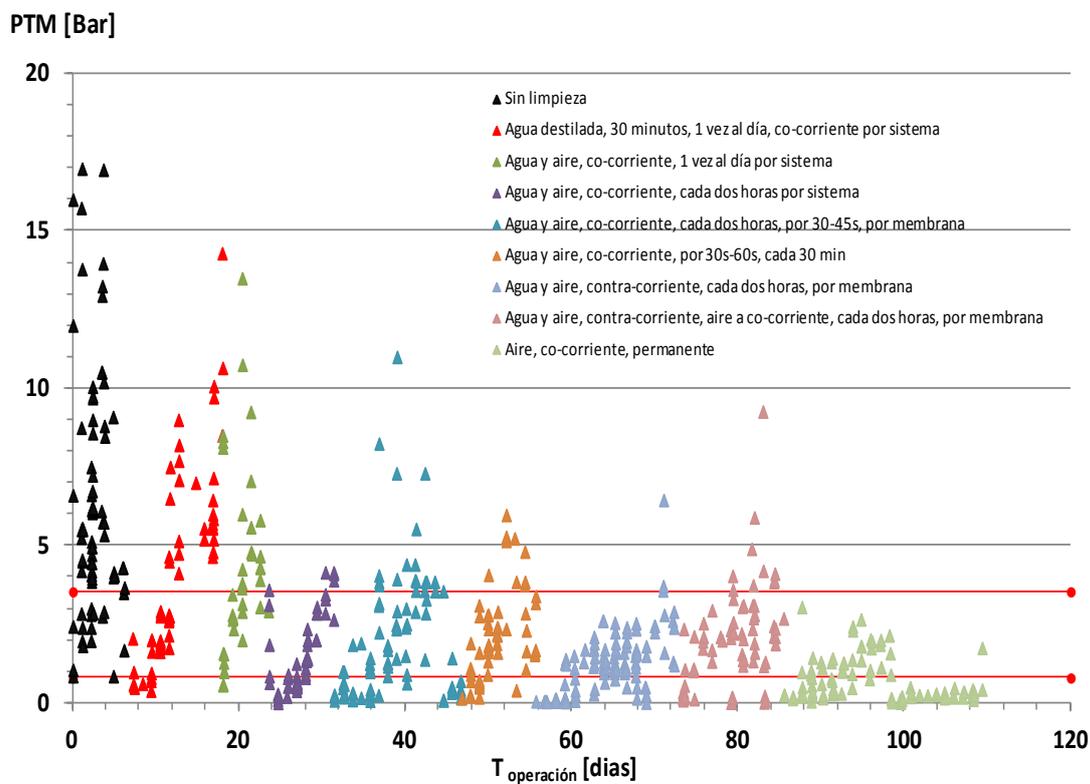


Figura 4. Flux y PTM a lo largo de la operación del proceso MBR

Remoción de MCO

En la Tabla 3 se presenta la comparación de la remoción para todos los MCO estudiados con aquellos que se reportan en la literatura para procesos homólogos (micro filtración, MF y ultrafiltración, UF). En el proceso biológico continuo se obtuvieron valores por arriba de los que se reporta en la literatura para el ibuprofeno, el diclofenaco, la estrona y el triclosán.

Tabla 2. Calidad del Influyente y Permeado producido en el MBR y PT

Parámetro	Influyente MBR	Efluente MBR	Influyente del (PT)	Permeado o efluente del PT
pH	7.4±0.2	7.2±0.8	7.5±0.3	7.4±0.8
Conductividad [μ S/cm]	673±109	538±106	855±168	664±221
Absorbancia [1/cm]	0.458 ± 0.13	0.10±0.05	0.166±0.31	0.0035±0.02
Transmitancia [%]	36.2 ± 9.9	81.9±0.05	55.6±34.9	
Turbiedad [UTN]	56.9 ± 46	0.46 ± 0.3	74.3 ± 84.3	0.12 ± 0.1
COT [mg/L]	100.9 ±	14.5 ± 3.4	219.1 ± 384.4	6.0 ± 2.6

	52.7			
DQO [mg/L]	185.0 ± 56.9	11.9 ± 7.9	492.9 ± 169	9.8 ± 4.5
N-NH ₄ ⁺ [mg/L]	23.3 ± 18.4	0.11 ± 0.3	20.4 ± 3.6	0.02 ± 0.03
NO ₃ ⁻ [mg/L]	0.5 ± 0.5	20.18 ± 3.6	0.6 ± 0.1	26.0 ± 2.4

En el proceso MBR donde la membrana es de nanofiltración (NF), no existe literatura seria con la que se puedan comparar los resultados obtenidos en el presente estudio. Sin embargo, para el ácido salicílico, el ibuprofeno, el nonilfenol y el triclosán se obtuvieron remociones mayores las obtenidas en el proceso biológico continuo.

Para ambos procesos estudiados (MBR y PT), la alta remoción lograda se atribuye a la aclimatación previa de los lodos y en parte también al menor tamaño de poro de la membrana empleada, comparado con el típico MBR que utiliza MF y/o UF.

3.3 Balance de masas

A partir de un estudio de balance de masas (datos no reportados en este artículo), se establece que la mayor cantidad de ácido salicílico y diclofenaco queda adsorbido a lo largo del tiempo, ello como resultado de una mayor interacción entre la biomasa y los compuestos tal y como lo establece en¹¹.

En el caso de la estrona, triclosán y nonilfenoles (NPs) su presencia en la biomasa sigue una tendencia inversa. La concentración máxima que se retiene en la biomasa tiende a disminuir de manera paulatina como resultado de la biodegradación del compuesto sobre la misma biomasa. Por ende se establece que para estos casos el fenómeno que predominó fue el de la biodegradación para estos compuestos.

En relación con el ibuprofeno se establece una sorción máxima (< 50%) al inicio de la operación, efecto que va disminuyendo a través del tiempo para dar paso a una mayor biodegradación.

Tabla 3. Remociones comparativas de micro-contaminantes orgánicos de procesos reportados y los resultados de esta tesis

Compuesto	MF y UF (Proceso terciario)	MBR MF-UF Membrana externa	Proceso biológico continuo*	NF MBR Membrana Externa*	NF (Proceso terciario)*
Ácido Salicílico			91.5±8.9 ^p	96.7±14.3 ^p	92 ^k , 97.9±2.0 ^p
Ibuprofeno	<10 ^b	99 ^e , 99 ^f , 85 ^g , 99 ^m , 97 ⁿ	91.8±11.8 ^p , 82.5 ^m	98.7±1.5 ^p	99 ⁿ 10 ^a , 100±0 ^p
Diclofenaco	<10 ^a , <10 ^b , 20 ⁿ	50 ^e , 65 ^f , 76 ^g , 87.4 ^m	77.7±11.5 ^p , 50.1 ^m , 96.7 ^o	76.1±15.0 ^p	<10 ^a , 93 ⁿ , 93.2±2.9 ^p
Estrona	42 ^a , 91 ^b , 100 ⁿ		100.0±0 ^p	98.1±2.9 ^p	5 ^a , 99.6 ^d , 20 ^j , 95.9±1.0 ^p
Nonilfenoles (NP's)	100 ⁿ	70-99 ^c , 94 ⁱ	82.9±3.3 ^p , 99.3 ^o	93.3±12.3 ^p	93.8 ^d , 97 ^h , 98.4±0.3 ^p
Triclosán	85 ^a , 88 ^b , 17 ⁿ		95.0±3.3 ^p , 91.8 ^o	96.1±9.6 ^p	90 ^a , 1.0 ^p

Referencias: a⁽¹²⁾, b⁽¹³⁾, c⁽¹⁴⁾, d⁽¹⁵⁾, e⁽¹⁶⁾, f(2), g⁽¹⁷⁾, h⁽¹⁸⁾, i⁽¹⁹⁾, j⁽²⁰⁾, k⁽²¹⁾, l⁽²²⁾, n⁽²³⁾, o⁽²⁴⁾, p remociones obtenidas en esta investigación por⁽²⁵⁾.

4. CONCLUSIONES

Con base en lo antes expuesto, se llega a las siguientes conclusiones:

La estrategia de operación de prolongar la vida de la membrana es: operar por debajo de las condiciones críticas (<27 L/m² h y a una PTM de 3.2 bars), a condiciones sustentables de 19 a 27 L/m² h y utilizar una limpieza constante de aire a co-corriente, con ello, se evita el ensuciamiento irreversible en el proceso MBR. Tanto el sistema MBR como el PT son igualmente factibles de utilizar desde el punto de vista de la remoción de parámetros convencionales. Para el sistema MBR se logran remociones del 90.4%, 73% y 99.4% para la DQO, el COT y NH₄, respectivamente mientras que para el sistema terciario la remoción es de 96.3%, 84.5% y 99.9% para los mismos parámetros mencionados. La máxima remoción de MCO se obtiene al añadir un proceso terciario (PT) al obtener remociones de ácido salicílico (97.9%), diclofenaco (93.2%), ibuprofeno (100%), nonilfenoles (98.4%), triclosán (98.7%), estrona (98.1%)

En el proceso MBR, para algunos compuestos, la remoción fue superior a la reportada en la literatura internacional.

Los compuestos que poseen en su estructura química grupos como hidroxilo o estructuras no sustituidas (ácido salicílico, ibuprofeno) tienen una alta tendencia a la biodegradación; los compuestos que contienen grupos como el carboxilo, amina o alquilo (como es el caso del diclofenaco, nonilfenoles, triclosán) tendrán menor tendencia a ser biodegradados. Las concentraciones de micro-contaminantes orgánicos en el permeado obtenidas por el sistema MBR y terciario de NF, están por debajo de las concentraciones consideradas para realizar una evaluación de daños al ambiente, por debajo de los valores para contaminantes orgánicos en la legislación mexicana vigente. Sin embargo, rebasan las concentraciones máximas propuestas en el Proyecto de la NOM para el agua potable. Se hace evidente la necesidad de realizar trabajos experimentales a nivel laboratorio, para establecer criterios de diseño a nivel piloto con el fin de predecir los resultados obtenidos o modificar las condiciones de operación para lograr la remoción máxima de los contaminantes.

5. REFERENCIAS

- ¹Petrovic M., González D.S. Barceló D. (2003). ANALYSIS AND REMOVAL OF EMERGING CONTAMINANTS IN WASTEWATER AND DRINKING WATER. Trends in Analytical Chemistry. 22:(10) 685-693.
 - ²Radjenovic J., Petrovic M. y Barceló D. (2009). FATE AND DISTRIBUTION OF PHARMACEUTICALS IN WASTEWATER AND SEWAGE SLUDGE OF THE CONVENTIONAL ACTIVATED SLUDGE (CAS) AND ADVANCED MEMBRANE BIOREACTOR (MBR) TREATMENT. Water Research. 43:831-841.
 - ³Chávez A., Maya C., Gibson R. y Jiménez B. (2011). THE REMOVAL OF MICROORGANISMS AND ORGANIC MICROPOLLUTANTS FROM WASTEWATER DURING INFILTRATION TO AQUIFERS AFTER IRRIGATION OF FARMLAND IN THE TULA VALLEY, MEXICO. Environmental Pollution. 159: 1354-1362.
- ELUTION AND ANALYSIS BY GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY. Journal of Chromatography A. 1169:31-39.

- ⁴Auriol M, Filali-Meknassi Y., Tyagi R., D., Adams C. D. y Surampalli R. Y. (2006). ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS REMOVAL FROM WASTEWATER, A NEW CHALLENGE. *Process Biochemistry*. 41: 525-539.
- ⁵Gibson R., Becerril-Bravo E., Silva-Castro V. y Jiménez B. (2007) DETERMINATION OF ACID PHARMACEUTICALS AND POTENTIAL ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS IN WASTEWATERS AND SPRING WATERS BY SELECTIVE.
- ⁶Durán-Álvarez J., Becerril-Bravo E., Castro S. V., Jiménez B. y Gibson R. (2009). THE ANALYSIS OF A GROUP OF ACIDIC PHARMACEUTICALS, CARBAMAZEPINE, AND POTENTIAL ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS IN WASTEWATER IRRIGATED SOILS BY GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY. *Talanta*. 78:1159-1166.
- ⁷HACH company (2003) WATER ANALYSIS HANDBOOK. 4th edition U.S.A.
- ⁸APHA, AWWA Y WEF (2005). STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation 20va. Edición. Washinton D. C. U.S.A.
- ¹⁰Espinasse B., Bacchin P., Aimar P., (2002). ON AN EXPERIMENTAL METHOD TO MEASURE CRITICAL FLUX IN ULTRAFILTRATION. *Desalination*. 146: 91-96.
- ¹¹Sipma J., Osuna B., Collado N., Monclús H., Ferrero G., Comas J. y Rodríguez-Roda I. (2010). COMPARISON OF REMOVAL OF PHARMACEUTICALS IN MBR AND ACTIVATED SLUDGE SYSTEMS. *Desalination* 250 (2): 653-659.
- ¹²Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S. A., Wert E. C. y Yoon J. (2007). REMOVAL OF ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS AND PHARMACEUTICALS BY NANOFILTRATION AND ULTRAFILTRATION MEMBRANES. *Desalination*. 202:16-23.
- ¹³Snyder S. A., Adham S., Redding A. M., Cannonon F. S., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert C.E. y Yoom Y. (2007). ROLE OF MEMBRANES AND ACTIVATED CARBON IN THE REMOVAL OF ENDOCRINE DISRUPTORS AND PHARMACEUTICALS. *Desalination*. 202:156-181.

- ¹⁴Wintgens T., Gallenkemper M. y Melin T. (2004). REMOVAL OF ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS WITH MEMBRANE PROCESSES IN WASTEWATER TREATMENT AND REUSE. *Water Science and Technology*. 50: (5)1-8.
- ¹⁵Weber S., Gallenkemper M., Melin T., Dott W. y Hollender J. (2004). EFFICIENCY OF NANOFILTRATION FOR THE ELIMINATION OF STEROIDS FROM WATER. *Water Science and Technology*. 50:(5) 9-14.
- ¹⁶Clara M. Strenn B., Gans O., Martínez E., Kreuzinger N. y Kroiss H. (2005). REMOVAL OF SELECTED PHARMACEUTICALS, FRAGRANCES AND ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS IN A MEMBRANE BIOREACTOR AND CONVENTIONAL WASTEWATER TREATMENT PLANTS. *Water Research*. 39:4797-4807.
- ¹⁷Clara M., Strenn B., Ausserleitner M. y Kreuzinger N. (2004). COMPARISON OF THE BEHAVIOUR OF SELECTED MICROPOLLUTANTS IN A MEMBRANE BIOREACTOR AND A CONVENTIONAL WASTEWATER TREATMENT PLANT. *Water Science and Technology*. 50:(5) 29-36.
- ¹⁸Kim S. D., Cho J., Kim I. S. Vanderford B. J. y Snyder S. A. (2007). OCCURRENCE AND REMOVAL OF PHARMACEUTICALS AND ENDOCRINE DISRUPTORS IN SOUTH KOREAN SURFACE, DRINKING, AND WASTEWATER. *Water Research*. 41: 1013-1021.
- ¹⁹Wintgens T., Gallenkemper M. y Melin T. (2002). ENDOCRINE DISRUPTER REMOVAL FROM WASTEWATER USING MEMBRANE BIOREACTOR AND NANOFILTRATION TECHNOLOGY. *Desalination*. 146:387-391.
- ²⁰Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S. A., Wert E. C. y Yoon J. (2006). NANOFILTRATION AND ULTRAFILTRATION OF ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUND PHARMACEUTICALS AND PERSONAL CARE PRODUCTS. *Journal of Membrane Science* 270:88-100.
- ²¹Kimura K., Hara H. y Watanabe Y. (2003). REMOVAL OF PHARMACEUTICAL COMPOUNDS BY SUBMERGED MEMBRANE BIOREACTORS (MBRS) *Desalination* 178:135-14
- ²²Barrios A. I. (2014) ESCALAMIENTO DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUA CON MEMBRANA DE NANOFILTRACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE MICROCONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUA RESIDUAL DE LA CIUDAD DE MÉXICO. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM.

- ²³Radjenovic J., Petrovic M. y Barceló D. (2007b). ANALYSIS OF PHARMACEUTICALS IN WASTEWATER AND REMOVAL USING A MEMBRANE BIOREACTOR. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 387:1365-1377.
- ²⁵Tadkaew N., Hai F. I. Mc Donal JA., Khan S. J. y Nghiem L. D. (2011). REMOVAL OF TRACE ORGANICS BY MBR TREATMENT: THE ROLE OF MOLECULAR PROPERTIES. *Water Research*. 45(8): 2439-2451.
- ²⁶González T., Diana, Maestría en Ingeniería Ambiental, UNAM. ESTRATEGIA DE OPERACIÓN Y CONFIGURACIÓN DE UN BIORREACTOR CON MEMBRANAS PARA LA REMOCIÓN DE MICROCONTAMINANTES. Fecha de titulación, 4 de febrero de 2014.

POTABILIZACIÓN DE UNA FUENTE NO CONVENCIONAL MEDIANTE UN SISTEMA DE MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN: REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y SALINIDAD

Alma Chávez*¹, Francisco Torner¹, Inés Navarro¹, J. Antonio Barrios¹, J. Elías Becerril¹, Catalina Maya¹, Daniel Sanchez¹ y Blanca Jiménez¹.

¹Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Circuito Escolar S/N, Edificio 5, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, México, D. F., 04510, México.

*Email: AChavezM@iingen.unam.mx

RESUMEN

El presente estudio determinó la efectividad del tren de tratamiento a base de membranas de nanofiltración para producir un agua potable en términos del contenido de contaminantes orgánicos; ácido salicílico, carbamazepina, ibuprofeno, gemfibrozil, triclosán, mezcla de nonilfenoles, bisfenol A y dietilhexil ftalato; materia orgánica medida como COT y DQO, la Dureza total y los SDT. El sistema trató el agua de un manantial que se recarga con agua residual sin tratamiento, la importancia del estudio radica que en un futuro dicha fuente se pretende utilizar como suministro a la Ciudad de México.

El sistema de nanofiltración se trabajó con una presión operativa sostenible de 1,172 kPa, condición en la cual se obtuvieron resultados satisfactorios en cuanto a la capacidad de la membrana para remover la mayoría de los contaminantes emergentes (con excepción del nonilfenol y el ácido salicílico) y más del 90% de materia orgánica. Se obtuvo así mismo una remoción total de los microorganismos patógenos.

Finalmente, los estudios de fotodegradación con luz UV, como propuesta de postratamiento para la corriente de rechazo de la membrana, mostraron resultados satisfactorios para tiempos de retención largos (>1 hora) en la remoción de contaminantes emergentes, pero insuficiente para la remoción de la carga orgánica neta.

Palabras Clave: *Nanofiltración, contaminantes emergentes, fuentes no convencionales, agua potable, inyección al acuífero.*

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional desmedido de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) ha ocasionado un problema por falta de agua para la población (20.5 millones de habitantes), los servicios y la industria; aunado a ello, para el 2020 se espera que la población se incremente a 22.5 millones de habitantes¹. Las necesidades de abasto de agua de la ZMCM están llevando a la búsqueda de nuevas fuentes para cubrir futuras demandas para lo cual se evalúa importar agua de tres posibles fuentes: la cuenca del Alto Tecolutla; la denominada IV Etapa del Cutzamala, Temascaltepec y la cuenca del Valle del Mezquital, esta última con un gran potencial pero con una gran polémica debido al origen mismo del agua ya que se incrementó la disponibilidad por la recarga continua de agua en dicha región durante muchas décadas por el riego de las tierras con agua residual proveniente del Valle de México.

En México, los estudios referentes a la presencia de contaminantes emergentes se han concentrado en el acuífero del Valle del Mezquital, por ser el sitio más grande y antiguo en el reúso del agua cruda para riego agrícola. En el caso específico del manantial Cerro Colorado, ubicado en el mismo valle, se ha determinado la presencia de compuestos orgánicos (Tabla 1), donde cabe destacar que 8 de 18 contaminantes investigados presentan concentraciones en nanogramos por litro (ng/L). Así mismo, en la Tabla 1 destaca la presencia de parámetros relacionados con la salinidad (sodio, sulfatos, carbonato, cloruro, dureza de calcio, bicarbonato, conductividad eléctrica y potasio). Los sólidos disueltos totales (SDT) y los nitratos exceden el valor de norma (1000 y 10 mg/L, respectivamente) por lo que estos parámetros han de tomarse en cuenta en el momento de establecer el sistema de potabilización.

En esta misma fuente y con relación a los microorganismos, se reporta la presencia de por lo menos algún indicador de contaminación fecal tales como coliformes fecales, los fagos somáticos y enterococos, los cuales fueron detectados en las norias cercanas a la zona y algunos de los manantiales, escenario que implica una situación de riesgo para la salud de la población. El origen de estos organismos en parte se puede explicar por la falta de protección sanitaria de las fuentes de suministro así como por la falta de saneamiento local.

Tabla 1. Datos históricos de la calidad microbiológica, parámetros básicos y contaminantes emergentes entre 1997 y 2011, Manantial Cerro Colorado, valle del Mezquital.

Parámetros	Mínimo	Máximo		Mínimo	Máximo
Parámetros microbiológicos			Contaminantes emergentes (ng/L)		
Estreptococos fecales (UFC/100mL)	0.5	21.0	4-Nonilfenol	1.82	16
Bacteriófagos somáticos (UFP/100mL)	21.0	24.0	Triclosán	0.76	8.9
Coliformes fecales (UFC/100mL)	11.4	930.0	Bisfenol-A	0.81	2.15
Coliformes totales (UFC/100mL)	38.0	2566	Ftalato de Butil Bencilo	0.95	16.7
<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	13.4	19.7	Ftalato de 2-etilhexanol (DEHF)	15.8	70.4
<i>Giardia spp.</i> (quistes/L)	0.0	0.0	Estrona	0.165	0.26
<i>Enterococci</i> (UFC/100mL)	2.7	11.7	Estradiol	0.06	0.06
<i>E. Clostridium</i> (UFC/100mL)	0.0	3.6	EtinilEstradiol (EE2)	0.06	0.06
Entero Virus, UFP/100mL	0.0	0.0	Ácido clofíbrico	0	0.18
Salmonella (3 variedades), UFC/mL	0.0	0.0	2,4-D	0	0
<i>E. histolytica</i> , quistes/L	0.0	0.0	Ketoprofeno	0	0.17
Shigella, UFC/mL	0.0	0.0	Gemfibrozil	0	0.06
Huevos de helmintos, huevos/L	0.0	0.0	Ibuprofeno	0	1.5
Análisis básicos			Ácido salicílico	0.29	11.4
			Naproxeno	0	0.99
Turbiedad, UTN	0.0	5.0	Diclofenaco	0	0.4
Sólidos disueltos totales (mg/L)	12.0	11128.0	Carbamazepina	0	7.7
Oxígeno disuelto (mg/L)	5.5	5.5			
Carbón orgánico disuelto (mg/L)	1.9	49.0			
Carbón orgánico total soluble (mg/L)	1.0	32.0			
Nitratos (mg/L)	0.1	50.0			
Dureza total, mg CaCO ₃ /L	48.0	1009			
Calcio (mg/L)	69.0	132.0			
Conductividad, µmhos/cm	332.0	3613.0			
Sulfatos (mg/L)	149.0	1750.0			
Sulfuros (mg/L)	3.4	3.4			

Adaptado de ^{2,3, 4,5,6,7, 8, 9; 10; 11;12}

Por otro lado, el uso de la tecnología de membranas en el tratamiento de agua con fines de abastecimiento o para inyección al acuífero se ha ido incrementado en diversas regiones del planeta debido a que éstas han demostrado ser capaces de producir permeado libres de microorganismos, turbiedad y materia orgánica provenientes de efluentes de ríos, lagos y aguas subterráneas, lo cual reduce las dosis de cloro durante la desinfección y el riesgo de formación de subproductos de dicho proceso¹³. Adicionalmente, diversas investigaciones han comprobado que la nanofiltración es capaz de remover contaminantes orgánicos de bajo peso molecular, particularmente pesticidas,^{14,15} compuestos farmacéuticos¹⁶ y compuestos disruptores del sistema endócrino.^{15,17}

Ante ello, la presente investigación tuvo por objetivo establecer la efectividad del tren de tratamiento a base de membranas de nanotecnología para producir un agua potable en términos del contenido de contaminantes emergentes, materia orgánica medida como carbón orgánico total y disuelto (COT y COD), dureza total y sólidos disueltos totales.

2. METODOLOGÍA

La planta piloto evaluada se instaló en el manantial “Cerro Colorado” ubicado en el municipio de Tlahuelilpan, estado de Hidalgo, en el área del Distrito de Riego 003 Tula, dentro de la zona del Valle del Mezquital (Figura 1). El manantial abastece a cerca de 140 mil personas¹ con un gasto de 600 L/s. Al igual que los otros manantiales que han surgido en la zona, procede de la infiltración del agua residual, sin previo tratamiento, empleada para riego.

Previo a su instalación, se realizó un estudio a nivel laboratorio donde se seleccionó la membrana de nanofiltración NF-270, el pretratamiento de suavización por resina de intercambio iónico para reducir la incrustación de la membrana y prolongar su vida útil, así como el intervalo de flux, presiones y flujo de operación de la misma¹⁸.

El esquema de tratamiento consistió en un sistema de bombeo, prefiltrado (poli bicarbonato de 5 μm de tamaño de poro), suavización (30,000 granos de resina de intercambio iónico) y el módulo de membranas [NF270, de Poliamida con permeado alto de iones monovalentes (Na^+ , K^+ , Cl^-), medio para dureza (Ca^{2+} y Mg^{2+}) de la marca Dow Chemical Company]. Además, la planta piloto contó con una válvula de control de la presión de operación y la instrumentación para la medición de flujos, pH, SDT y la presión en distintos puntos del sistema. El piloto operó con una presión de 170 psi (valor determinado en el laboratorio) a lo largo de 800 horas de operación (Figura 2).



Figura 1. Planta piloto de nanofiltración instalada junto al manantial.

Como parte de la evaluación del sistema, se monitorearon diversos parámetros convencionales a lo largo de la operación: conductividad, dureza, demanda química de oxígeno, SDT, pH, absorbancia UV a 254 nm y COT, para lo cual se emplearon los métodos estandarizados¹⁹ excepto en el último parámetro que fue medido con la técnica señalada por²⁰.

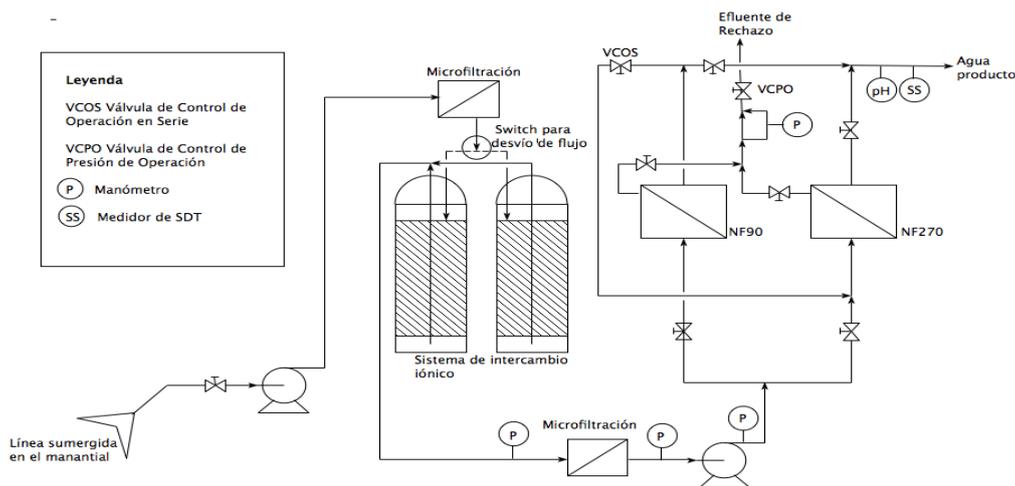


Figura 2. Diagrama de flujo de proceso (DFP) de la planta piloto en Cerro Colorado.

Para la cuantificación de contaminantes emergentes, se seleccionaron doce compuestos orgánicos identificados en el agua del manantial Cerro Colorado por diversos autores.^{7,12,21} Su extracción y cuantificación se realizó mediante la técnica de extracción en fase sólida, cromatografía de gases y espectrometría másica propuesta y validada por⁷ la cual agrupa los compuestos en dos fracciones: ácida (ácido salicílico, Carbamazepina, Diclofenaco, Gemfibrizol, Ibuprofeno, Naproxeno) y fenólica (Bisfenol-A, Ftalato de Butil Bencilo (BuBeF), Ftalato de 2-etilhexanol (DEHF), Estradiol, Nonilfenol (Mezcla de isómeros), Triclosán), con base en las especificaciones de elusión. Todos los reactivos utilizados para extracción y procesamiento de las muestras del reactor fueron grado analítico y, en el caso de los solventes, grado HPLC.

Al mismo tiempo, se llevaron a cabo mediciones de los posibles patógenos y parásitos presentes en dos fechas definidas separadas por 15 días de operación de la planta a 170 psi de presión operativa.

Los parámetros biológicos seleccionados para evaluar la eficiencia del proceso de nanofiltración incluye el grupo de bacterias Bacterias, [(Coliformes fecales (CF),

Enterococcus faecalis, *Salmonella* spp. Esporas de *Clostridium perfringens* Cuenta en placa (bacterias heterotróficas)], Bacteriófagos somáticos, Protozoos, (*Giardia lamblia* y *Cryptosporidium* spp y los Helmintos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez establecidas las condiciones de operación de la membrana a nivel laboratorio (datos no mostrados), se realizó una prueba “*in situ*” para establecer la evolución del flux crítico y presión de operación para operar la planta piloto. La prueba se dividió en dos sesiones, una para el intervalo de baja presión (BP, 517 a 1,207 kPa), y otra para el intervalo de alta presión (AP, 862 a 1,344 kPa) (Figura 3). De esta prueba se observó que el incremento en el flux es directamente proporcional a la presión de operación y se mantiene en tendencia ascendente, sin aparente flux crítico lo que permite señalar que para la planta analizada no existe flux crítico en el intervalo de presión operativa disponible para la planta piloto (345 a 1,345 kPa). Así, se seleccionaron los 1,172 kPa como la presión operativa sostenible para el sistema en la cual la pérdida de flux ocurrió aproximadamente a razón de -1.92×10^{-6} L/(m²sh); lo que se traduce en una reducción del 19% del flux inicial (6.52×10^{-3} L/m²s) tras 650 horas de operación. De acuerdo con la literatura,^{22, 23} la causa de este fenómeno es el ensuciamiento termodinámicamente reversible como consecuencia de la elevada concentración de material orgánico en el agua del manantial.

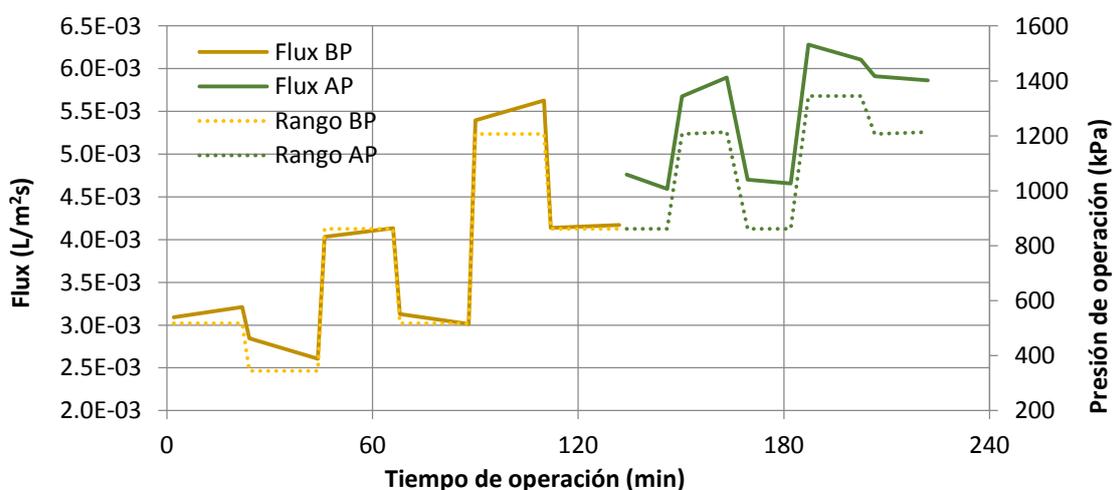


Figura 3. Comportamiento del flux de permeado y la presión a lo largo del tiempo de operación para la determinación del flux crítico en la planta piloto.

La Tabla 2 muestra el desempeño del tren de tratamiento a lo largo de 800 horas de operación, se incluye además, la calidad del agua de rechazo generado. En lo que respecta a la dureza, se observa que en el sistema se ha eliminado prácticamente todo el contenido original del manantial (488 mg/L), y principalmente durante la suavización (92% de remoción). En relación a la materia orgánica se determinó que pese a la gran variabilidad del contenido de la DQO, esta se redujo en un 82%, mientras el COT lo hizo en un 92%, para este último parámetro hubo un incremento en la concentración durante la etapa de suavización como resultado de una decoloración de monómeros, colorantes y plastificantes en la resina, asimismo, se observó que el manantial presentó una gran variabilidad de ambos parámetros a lo largo del día, como resultado de la presencia de algas en la fuente, alterando con ello las características organolépticas.

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos de calidad del agua de todas las corrientes del tren de tratamiento desde T0 – T800 horas de operación (julio – agosto, 2012)

Parámetros	Agua del manantial (agua cruda)	Agua Suavizada	Permeado	Agua del rechazo de membrana	Normatividad Nacional	
					Agua Potable [§]	Recarga Acuíferos ^²
pH	7.93 – 7.25	7.36-7.27	6.75 -7.09	7.65 -7.35	6.5 – 8.5	6.5 – 8.5
Conductividad (µS/cm)	1859 - 1159	1418 – 1194	368 – 380	2990- 1946	NR	NR
SDT (mg/L)	1083 - 998	1043-1232	443 – 371	5187 -2152	1000	1000
Absorbancia UV	0.057 - 0.093	0.028-0.047	0.014 - 0.006	0.503 -0.223	NR	NR
Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	782.7 - 193.27	<10	<10	50.4 -<10*	500	500
DQO (mg/L)	25 - 45	207.5 -45	8 - 4.5	227.5 -70	NR	NR
COT (mg/L)	165 - 249	150 -270	6 - 28.2	470 -586	NR	≤16 () recarga indirecta

nr= no referido en la norma, [§]NOM-127-SSA1-1994, ^² NOM-014-CONAGUA-2003

En lo que se refiere a los contaminantes emergentes, en la fuente (manantial) no se detectó la presencia de ibuprofeno, naproxeno o diclofenaco. Sin embargo, destaca la magnitud de la concentración de otros contaminantes emergentes en el agua de manantial, como Bisfenol A y ácido salicílico con 210 ng/L (Tabla 3).

El dren de tratamiento propuesto presentó una capacidad considerable para remover los contaminantes emergentes orgánicos contenidos en el agua de manantial. Puede notarse que en el caso de la carbamazepina y diclofenaco, el sistema de tratamiento demostró tener una retención total de los compuestos (100%).

La evidencia experimental señala que la mezcla de nonilfenol tiene retención marginal a través de la membrana de nanofiltración, ya que fue el compuesto con el menor porcentaje de retención registrado.

Por otro lado, el compuesto que presentó la mayor desviación estándar proporcional, además de un muy bajo porcentaje de retención, fue el ácido salicílico ($6\% \pm 37\%$). Al parecer, en este caso la elevada desviación estándar se debe a dos muestras (387 y 756 horas) en las que se obtuvieron tasas de retención negativas.

Se estableció que la hidrofobicidad, medida a través del coeficiente de partición octanol-agua (Pow)²⁴ no tiene relación aparente con la retención de los compuestos por el sistema, ya que no existió una tendencia observable entre dichos valores (figura no presentada).

En relación a los patógenos, en el agua de alimentación no se detectaron huevos de helmintos ni bacteriófagos, pero sí se detectaron en cantidades pequeñas coliformes fecales, estreptococos fecales, *Salmonella* spp., esporas de *Clostridium perfringens*, bacterias heterótrofas, quistes de *Giardia* y ooquistes de *Cryptosporidium*. Todas las especies patógenas presentes fueron retenidas por la membrana, no obstante, quedó como remanente un 6% de las bacterias heterótrofas de cuenta en placa, lo que habla de la capacidad del proceso de nanofiltración de remover los organismos patógenos.

Tabla 3. Concentración (ng/L) de contaminantes emergentes en dos corrientes de proceso de la planta piloto durante el tiempo de operación.

CE	Manantial (alimentación)					Nanofiltración (Permeado)					Remociones de CE con NF de esta investigación	Remociones de CE mediante NF reportadas en la literatura ^{25,16,10}
	0 h	198 h	387 h	587 h	756 h	0 h	198 h	387 h	587h	756 h		
Ácido salicílico	210 (±20)	4 (±4)	62 (±8)	9 (±11)	5 (±2)	167 (±6)	4 (±2)	87 (±86)	4 (±2)	6 (±2)	%6 (±%37)	92
Carbamazepina	<LOD	<LOD	<LOD	6 (±14)	13 (±22)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	100%	98
Diclofenaco	4 (±6)	1 (±2)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	100%	
Gemfibrozil	1 (±1)	4 (±1)	1 (±1)	1 (±0)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1 (±0)	<LOD	%76 (±%48)	98
Bisfenol-A	202 (±3)	17 (±9)	2 (±2)	<LOD	76 (±7)	3 (±0)	11 (±8)	<LOD	<LOD	50 (±28)	%66 (±%38)	90-94
Ftalato de Butil Bencilo	2 (±4)	<LOD	<LOD	7 (±0)	4 (±1)	<LOD	<LOD	<LOD	1 (±0)	2 (±1)	%79 (±%25)	98
Ftalato de 2-etilhexanol (DEHF)	116 (±94)	25 (±10)	37 (±33)	342 (±22)	620 (±142)	13 (±2)	17 (±8)	16 (±16)	358 (±51)	740 (±68)	%31 (±%44)	
Estradiol	1 (±2)	1 (±1)	3 (±2)	<LOD	36 (±47)	2 (±3)	<LOD	<LOD	<LOD	14 (±7)	%66 (±%47)	
Nonil fenoles	<LOD	<LOD	55 (±34)	63 (±7)	72 (±63)	<LOD	<LOD	52 (±18)	74 (±11)	54 (±4)	%5 (±%21)	90-97
Triclosán	7 (±6)	6 (±5)	1 (±1)	<LOD	30 (±3)	2 (±1)	<LOD	1 (±1)	<LOD	14 (±12)	%68 (±%25)	91

(±) Desviación estándar

3.1 Tratamiento del rechazo

De acuerdo con las pruebas de luz UV, se establece que es posible reducir la concentración de todas las especies de contaminantes emergentes, excepto el DEHF, en más de 89% y producir una mineralización de 4% del carbón orgánico total al suministrar 79.14 kJ/L de radiación, para mejorar la eficiencia, se requieren largos tiempos de retención (> a una hora) lo que implica un alto costo energético y de inversión en infraestructura, además que con dicha tecnología la materia orgánica no es mineralizada. Finalmente, con respecto al exceso de sales de la corriente de rechazo, producto de la separación por la membrana, es necesario definir un esquema de tratamiento que reduzca su concentración o permita su disposición adecuada

4. CONCLUSIONES

La experimentación prueba que 1,172 kPa es una presión operativa sostenible para el sistema que genera una producción de permeado de 60% a 66% del influente, y se reduce a 47% tras 600 horas de operación.

Con base en los resultados se establece que el tren probado a base de nanofiltración mostró una gran efectividad para la remoción de contaminantes, reflejándose en la reducción en los valores de diversos parámetros convencionales, así como en la remoción de algunos de los contaminantes emergentes teniendo la siguiente selectividad: Carbamazepina y Diclofenaco (100%), > Ftalato de Butil Bencilo (79%) > Gemfibrozil (76%) > Triclosán y Bisfenol A (68%) > Estradiol (66%) y una selectividad marginal al Ácido Salicílico y los nonilfenoles (5-6 %). Así mismo, se alcanzan remociones de 92% del carbón orgánico total, 60% de sólidos disueltos totales, 91% de la alcalinidad y 75% de conductividad, las cuales aseguran que el agua filtrada cumpla con la norma tanto de agua potable (NOM 127 SSA1 1994) como de inyección al acuífero (NOM-014-CONAGUA-2003).

El rechazo de la nanofiltración contendrá una alta salinidad y alto contenido de contaminantes emergentes por lo que su manejo deberá estar contemplado dentro del tratamiento integral de la fuente no convencional para la producción de un agua segura. Se requiere una evaluación de costos y un mayor número de pruebas para determinar si la fotodegradación con luz UV de 1,180 THz es un tratamiento factible para el efluente de rechazo de nanofiltración o si se requiere un proceso de tratamiento alterno.

5. REFERENCIAS

¹INEGI. INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICA Y GEOGRAFÍA. CENSO DE POBLACIÓN Y VIVIENDA. Disponible: <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/default.aspx?src=487&e=13>.

²Jiménez B. and Chávez A. (1997) “TREATMENT OF MEXICO CITY WASTEWATER FOR IRRIGATION PURPOSE “. *Environmental Technology*. (18):721-736.

³Jiménez B. y Chávez A (1999) EVALUACIÓN DE LA APLICABILIDAD DE MEMBRANAS PARA POTABILIZAR EL AGUA DEL ACUÍFERO DEL MEZQUITAL. Elaborado para la Comisión Nacional del Agua por el Instituto de Ingeniería, UNAM. Proyecto 9340. Informe Parcial. (Noviembre 1999) (In Spanish).

⁴Torres R.J.L. (2001), POTABILIZACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA DEL VALLE DEL MEZQUITAL MEDIANTE MEMBRANAS PARA EL SUMINISTRO A LA CIUDAD DE MÉXICO, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, Programa de Maestría y doctorado en ingeniería.

⁵Jimenez B. and Chávez A. (2004) “QUALITY ASSESSMENT OF AN AQUIFER RECHARGED WITH WASTEWATER FOR ITS POTENTIAL USE AS DRINKING SOURCE: EL MEZQUITAL VALLEY CASE”. *Water Science and Technology*, 50: 269-273.

⁶Jimenez B. (2005) TREATMENT TECHNOLOGY AND STANDARDS FOR AGRICULTURAL WASTEWATER REUSE: A CASE STUDY IN MEXICO. *Irrigation and Drainage*, **54**(1) :23-35

⁷Gibson R., Becerril-Bravo E., Castro Silva V., Jiménez B.,(2007). DETERMINATION OF ACIDIC PHARMACEUTICALS AND POTENTIAL ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS IN WASTEWATERS AND SPRING WATERS BY SELECTIVE ELUTION AND ANALYSIS BY GAS CHROMATOGRAPHY–MASS SPECTROMETRY- *Journal of Chromatography A*, **1169**, 31–39.

⁸Silva Vanesa (2008), TESIS DE MAESTRÍA: EVALUACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN FUENTES DE ABASTECIMIENTO DEL VALLE DE TULA.

⁹UNESCO-IHP Water Quality Case Study. Jiménez B. Chávez A., Navarro I., Gibson R., Durán J. C., Guimarães A. y Zarandayaa S. (2010) *FATE OF EMERGING POLLUTANTS IN SOILS IRRIGATED WITH UNTREATED WASTEWATER– TULA VALLEY, MEXICO*.

¹⁰ Neira R.F.A. (2010). EVIDENCIA DEL FLUX CRÍTICO PARA LA ANTICIPACIÓN Y CONTROL DEL ENSUCIAMIENTO EN MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN. Tesis de maestría no publicada. Biblioteca Central, Universidad Nacional Autónoma de México.

¹¹Arcos A.O.A. (2010), CONSIDERACIONES BÁSICAS DE INGENIERÍA PARA EL DISEÑO DE UNA PLANTA POTABILIZADORA PARA CERRO COLORADO CON UN PROCESO DE NANOFILTRACIÓN, Universidad Nacional Autónoma de México, Programa de Maestría y doctorado en ingeniería

¹²Chávez A., Maya C., Gibson R. y Jiménez B. (2011) THE REMOVAL OF MICROORGANISMS AND ORGANIC MICROPOLLUTANTS FROM WASTEWATER DURING INFILTRATION TO AQUIFERS AFTER IRRIGATION OF FARMLAND IN THE TULA VALLEY, MEXICO. *Environmental Pollution*. **159**: 1354-1362

¹³Snyder S. A., Adham S., Redding A. M., Cannonon F. S., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert C.E. y Yoom Y. (2007) ROLE OF MEMBRANES AND ACTIVATED CARBON IN THE REMOVAL OF ENDOCRINE DISRUPTORS AND PHARMACEUTICALS. *Desalination*. **202**:156-181.

¹⁴Van der Bruggen B., Schaep J., Wilms D., Vandecasteele C. (1999) INFLUENCE OF MOLECULAR SIZE, POLARITY AND CHARGE ON THE RETENTION OF ORGANIC MOLECULES BY NANOFILTRATION *Journal. Membrane. Science*, **156**: 29–41

¹⁵Zhang Y., Causserand C., P. Aimarb, J.P. Cravedic (2006) REMOVAL OF BISPHENOL A BY A NANOFILTRATION MEMBRANE IN VIEW OF DRINKING WATER PRODUCTION *Water Research* **40**:3793-3799.

¹⁶Kimura K., Hara H. y Watanabe Y. (2003). REMOVAL OF PHARMACEUTICAL COMPOUNDS BY SUBMERGED MEMBRANE BIOREACTORS (MBRS) *Desalination* 178:135-14.

¹⁷Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S., Wert E. C., Yoon J. (2007) REMOVAL OF ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS AND PHARMACEUTICALS BY NANOFILTRATION AND ULTRAFILTRATION MEMBRANES *Desalination* **202**:16–23

¹⁸Sánchez, 2014 OPERACIÓN DE UNA PLANTA DE NANOFILTRACIÓN PARA EL TRATAMIENTO INTEGRAL DE AGUA DE MANANTIAL EN EL VALLE DE TULA. UNAM, Facultad de Química.

¹⁹APHA, AWWA, WEF (2005). STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 22th Edition. American Public Health Association, Washington, DC.

²⁰HACH company (2003) Water analysis handbook. 4th edition U.S.A.

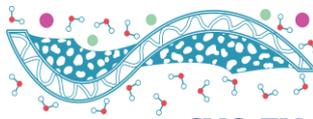
²¹Siemens J., Huschek G., Siebe C. y Kaupenjohann M. (2008). “CONCENTRATIONS AND MOBILITY OF HUMAN PHARMACEUTICALS IN THE WORLD'S LARGEST WASTEWATER IRRIGATION SYSTEM, MEXICO CITY-MEZQUITAL VALLEY”; *Water Research*, vol. 42, pp [2124 – 2134].

²²Bacchin P., Aimar P., Field R.W. (2006). “CRITICAL AND SUSTAINABLE FLUXES: THEORY, EXPERIMENTS AND APPLICATIONS”; *Journal of Membrane Science*, vol. 281, pp. [42–69].

²³Van der Bruggen B., Mänttari M., Nyström M. (2008). “DRAWBACKS OF APPLYING NANOFILTRATION AND HOW TO AVOID THEM: A REVIEW” *Separation and Purification Technology*, Vol.63. Pp [251–263]

²⁴Jiménez, B., Chavez, A., Gibson, R., Maya, C., (2012) UNPLANENED AQUIFER RECHARGE IN EL MEZQUITAL/TULA VALLEY, MÉXICO. EN “WATER RECLAMATION TECHNOLOGIES FOR SAFE MANAGED AQUIFER RECHARGE”. Kazner, C., Wintgens, T., Dillon, P., IWA PUBLISHING. London, 141-143.

²⁵Yangali-Quintanilla, Verliefe V. A., Kim T. U., Sadmani A., Kennedy M. y Amy G. (2009) ARTIFICIAL NEURAL NETWORK MODELS BASE DON QSAR FOR PREDICTING REJECTION OF NEUTRAL ORGANIC COMPOUND BY POLYAMIDE NANOFILTRATION AND REVERSE OSMOSIS MEMBRANES. *Journald Membrane Science*. **342**:251-262.



²⁶Comerton A., Andrews R., Bagley D. (2009) THE INFLUENCE OF NATURAL ORGANIC MATTER AND CATIONS ON THE REJECTION OF ENDOCRINE DISRUPTING AND PHARMACEUTICALLY ACTIVE COMPOUNDS BY NANOFILTRATION, *Water Research*, 43 (613-622).

REMOVAL OF BORON FROM WATER THROUGH SOLUBLE POLYMER BASED ON N-METHYL-D-GLUCAMINE AND REGENERATED-CELLULOSE MEMBRANE

Julio Sánchez^{1*}, Joanna Wolska², Eren Yörükoğlu³, Bernabé L. Rivas¹, Marek Bryjak²,
Nalan Kabay³

¹Polymer Department, Faculty of Chemistry, University of Concepción, Casilla 160-C,
Concepción, Chile

²Department Polymer and Carbon Materials, Wroclaw University of Technology,
Wroclaw, Poland

³Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ege University, Izmir,
35100 Turkey

e-mail: juliosanchez@udec.cl

ABSTRACT

This work presents a systematic study of boron removal from aqueous systems by means of polymer-enhanced ultrafiltration. Poly(glycidyl methacrylate-N-methyl-D-glucamine), P(GMA-NMG), was prepared and used to form complexes with boron, and a cellulose-regenerated membrane was used as a complex separator. The removal experiments of boron were conducted at 1 bar of pressure by varying pH, polymer:boron molar ratio, and presence of interfering ions.

The results showed higher retention capacity for boron at pH 9.5 with the polymer containing NMG group. The optimal polymer:boron molar ratio was 40:1.

The second removal tests were performed using two simulated water samples from northern Chile with the same pH and concentrations of boron, arsenic, and chloride.

P(GMA-NMG) showed a maximum of 60% boron retention for these artificial waters.

Studies of boron enrichment using P(GMA-NMG) with simulated water showed that the soluble polymer reached maximum retention capacity values between 2.0 and 12.0 mg of B retained per gram of polymer.

Keywords: Boron, cellulose membrane, polymer, ultrafiltration, water.

1. INTRODUCTION

Boron is widely distributed in the environment and the presence of this element concerned to the scientific community due to the effect of boron on living organisms, especially in the case of plants¹. Boron is an essential element in the human diet, but the specific biochemical function is not yet identified². Boron at certain concentrations has been considered as a water contaminant, which has to be regulated³. Excessive intake of boron can cause nausea, headache, diarrhea, kidney damage, and even death from circulatory collapse⁴. The World Health Organization (WHO) suggests a maximal permissible limit of 2.4 mg boron/L⁵. Boron in water comes from natural and anthropogenic sources⁶. In Northern Chile, it is possible to find water containing high concentrations of boron, arsenic along with sulfates and chlorides⁷⁻⁹.

Chemistry of boron should be taken into account to develop new alternative methods for its removal from aqueous environments efficiently. The boron appears in water mostly as boric acid- a weak acid with a pK_a of 9.2. At pH below 9.2, boron is found mostly as boric acid $[B(OH)_3]$ while at pH above 9.2 it is found as borate ion $[B(OH)_4]^{-}$ ^{10,11}. Different technologies have been used to remove boron from natural or industrial wastewater. Some researchers have studied clays and other minerals for boron adsorption¹²⁻¹⁴. Solvent extraction has also been used in the removal of boron¹⁵. Ion exchange is the most widely used technique for removal of boron¹⁶⁻¹⁹. Membrane separation is an useful method for removal of boron. Supported liquid membranes, reverse osmosis and electrodialysis were studied for the retention of boron²⁰⁻²³. Recently, the separation of toxic inorganic species has been investigated by a hybrid method using membranes coupled to water-soluble functional polymers. This method is known as polymer enhanced ultrafiltration (PEUF) or liquid-phase polymer-based retention (LPR)^{24,25}. The process involves the simultaneous use of a ultrafiltration membrane and water-soluble polymers having functional groups which interact with the ionic species of low molecular weight, form complexes which cannot pass through the membrane. Through LPR, it is possible to separate a series of metal cations, as well as toxic inorganic anions. LPR presents a number of advantages compared with other separation systems because the process runs in homogeneous medium that eliminates problems with diffusion into sorbent particles and interface mass transfer restrictions are avoided.

It is also possible to perform the selective interaction of the polymer towards certain species of interest. Lately, we have synthesized and characterized the soluble polymer poly(glycidylmethacrylate-N-methyl-D-glucamine), P(GMA-NMG), and studied its capacity to remove borate and arsenate ^{26, 27}.

The present study is focused on the separation of boron from aqueous solution by PEUF. First, we optimized the separation parameters such as pH, polymer:boron molar ratio and presence of interfering ions. Then, using the optimized conditions boron was removed from simulated water of northern Chile. Finally we determined the maximum retention capacity of polymer.

2. METODOLOGY

2.1. Materials

N-methyl-D-glucamine (NMG), glycidyl methacrylate (GMA), and ammonium persulfate (PA) were purchased from Sigma-Aldrich. Boric acid and azomethine were obtained from Merck. Ultrafiltration membranes composed of regenerated cellulose (50 and 10 kDa MMCO) were obtained from Millipore.

2.2. Synthesis of P(GMA-NMG)

The synthesis of P(GMA-NMG) was conducted as follows: 60 mL of NMG solution (0.83 M) was placed in a three-neck round-bottom flask. Then, 6.8 mL (50 mmol) of GMA was added slowly to the solution. The reaction mixture was heated to 70 °C with vigorous stirring for 5 h. The product was washed with diethyl ether to remove excess GMA. The monomer solution was submitted to radical polymerization using 1 mol% of ammonium persulfate as an initiator at 70 °C for 24 h in an inert atmosphere. After polymerization, the polymer solution was fractionated using an ultrafiltration membrane with a molecular-weight cut-off of 50 kDa to eliminate any unreacted monomer. The polymer structure is shown in Figure 1.

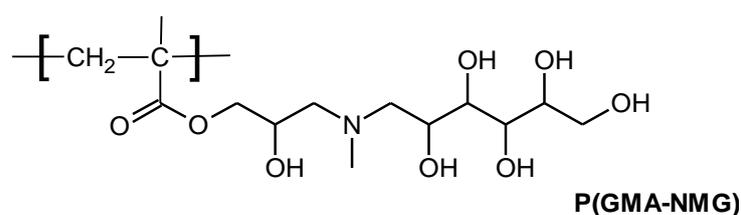


Figure 1. Chemical structure of water-soluble polymer based on N-methyl-D-glucamine, P(GMA-NMG).

2.3. LPR technique

The LPR system consisted of a filtration cell (Amicon 8050 stirred cell volume of 50 mL) equipped with a regenerated-cellulose ultrafiltration membrane with a molecular-weight cut-off of 10 kDa and a diameter of 44.5 mm, a liquid reservoir with a volume of 800 mL, and a pressure source. A detailed description of the system is provided elsewhere^{26,27}. The boron removal capacity of P(GMA-NMG) was studied by LPR via the washing and enrichment methods.

In the washing method, the P(GMA-NMG) was dissolved in 20 mL of water containing suitable amounts of boron. After dissolving the polymer, the pH value was adjusted using 0.1 mol/L of NaOH or HNO₃. This solution was washed with water at the same pH from the reservoir. Ultrafiltration studies were performed at 1 bar of pressure at room temperature. The molecular-weight fraction of P(GMA-NMG) was above 50 kDa. The total volume (20 mL) in the cell was kept constant during ultrafiltration, and fractions of 10 mL were obtained in the filtrate. The boron concentration in the filtrate was measured by the azomethine-H method. The arsenic concentration was measured by atomic absorption spectrometry (AAS) using a Perkin Elmer 3100 spectrometer.

Results are systematically presented as percent retention (% R) versus filtration factor (Z). Retention R is defined as follows:

$$R = [B_{\text{cell}}] / [B_{\text{initial}}] \quad (1)$$

where [B_{cell}] is the amount of boron retained in the cell and [B_{initial}] is the initial amount of boron in the feed. The filtration factor (Z) is the ratio between the total volume of the permeates (V_p) and the retained volume (V_r) in the ultrafiltration cell.

$$Z = V_p / V_r \quad (2)$$

The second method used for boron removal is the enrichment method. With this method, it is possible to determine the maximum retention capacity (MRC) of a soluble polymer. MRC is the maximum amount of boron (mg) retained per gram of polymer. To determine the MRC of the polymer used in this study, we defined the measure as follows:

$$\text{MRC} = MV / P_m \quad (3)$$

where P_m is the amount of polymer (g), M is the initial concentration of boron (mg/L), and V is the volume of the permeate (mL). The amounts of polymer used were 75 mg

for 3 mg/L of B and 125 mg for 5 mg/L of B. The total volume of the permeate varied from 100 to 200 mL.

In this evaluation, artificial water containing boron, arsenic, and chlorides was passed from the reservoir into an ultrafiltration cell containing the polymer solution. The artificial water was simulated according to the concentrations observed in water samples of northern Chile (see Table 1). The sorption-desorption method was then applied directly to the real water samples using the same procedure.

In both methods, washing and enrichment, a blank experiment (in the absence of soluble polymer) was performed.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Effect of pH on Boron Removal

First, the blank run without water-soluble polymer was conducted to determine the effect of the membrane material on boron removal. It was shown that the membrane sorbed boron. However, the extent of sorption was not so high because the removal of boron was below 20%.

On the other hand, the polymer containing hydroxyl groups is capable to interact with borate anion. The presence of borate ion is enhanced in the basic medium, therefore the chelation of borate with -OH functional groups are favored at higher pH values. The boron retention capacity of P(GMA-NMG) was 60% at pH 10 using 2.0 mg/L of boron. (see Figure 2).

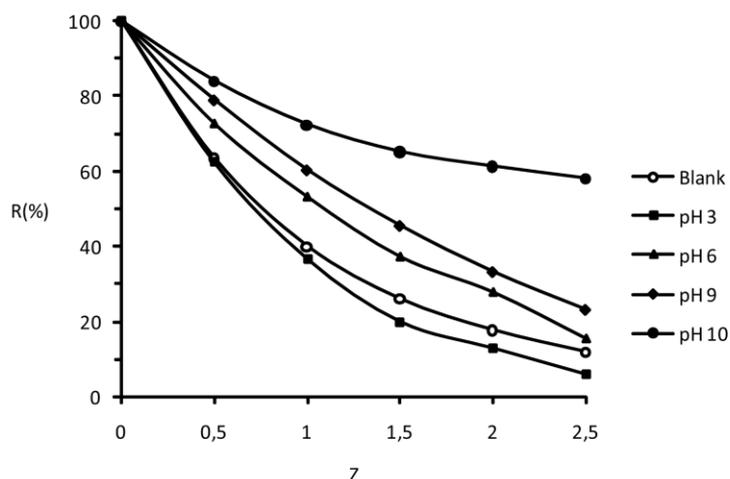


Figure 2. Retention profile of boron as a function of pH using polymer P(GMA-NMG).

3.2 Optimum Polymer: Boron Molar Ratio

The removal of boron was optimized by changing the polymer:boron ratio. The influence of the polymer concentration on boron removal was studied using the washing method. Different polymer:boron molar ratios, such as 100:1, 40:1, and 5:1, were prepared at pH 10. The change in boron retention R(%) versus Z is shown in Figure 3. The experimental data indicated that a polymer:boron molar ratio of 40:1 for P(GMA-NMG) was needed to reach a maximum boron removal (60%).

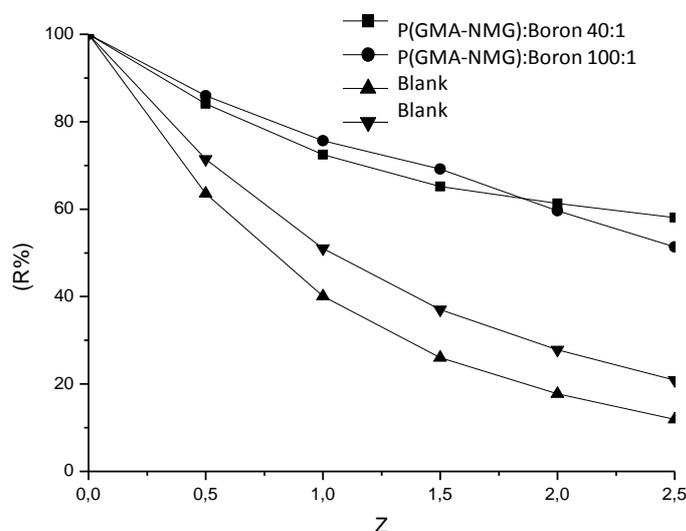


Figure 3. Retention profile of boron at different polymer:boron molar ratio.

3.3. Water samples from Antofagasta Region, Chile

Water samples from the region of Antofagasta were received and analyzed according to their concentrations of boron, arsenic, and chloride and pH (see Table 1). This study was conducted on three water samples: the first was from the Loa River in Conchi reservoir (#1), the second was tap water from Calama (#2), and the third was an aqueous solution containing boron (#3).

Table 1. Concentrations of boron, arsenic, and chloride in water samples of Antofagasta Region, Chile

Sample	Station name	pH [at 25 °C]	Boron [mg/L]	Arsenic [mg/L]	Chloride [mg/L]
1	Loa River water	8.3	3.00	0.056	1200
2	Tap water, Calama	6.8	5.00	0.005	300
3	Aqueous solution	9.5	2.00	---	---

The water-soluble polymer showed approximately 60% boron retention for different artificial waters (see Figure 4). P(GMA-NMG) contains N-methyl-D-glucamine ligands able to complex borate ions at pH 9.5, and the interfering ions did not affect the complexation.

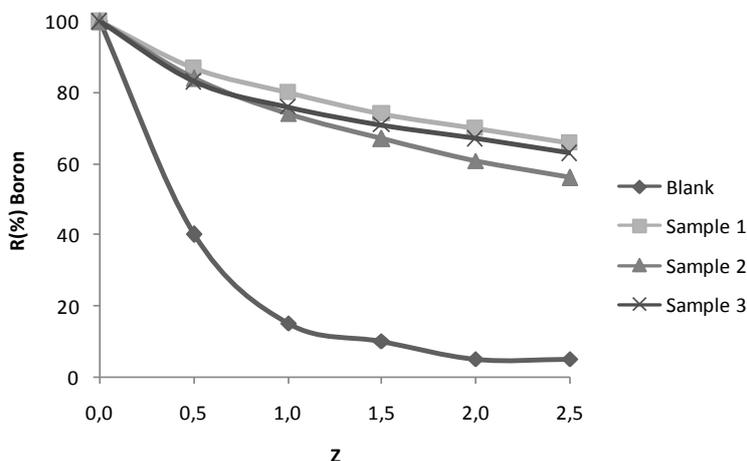


Figure 4. Retention profile of boron from simulated samples 1, 2, and 3 at pH 9.5. Blank represents the experiment performed in the absence of P(GMA-NMG).

The results obtained for simulated water samples 1, 2, and 3 can be observed to be similar. The retention of boron in sample 1 showed that the polymer is efficient in separating boron even in presence of high concentrations of chloride. This experiment demonstrated the high selectivity of P(GMA-NMG) toward interacting and retaining boron.

3.4. Enrichment method

The maximum retention capacity (MRC) of boron was evaluated by the enrichment method. Figure 5 shows the changes in the boron concentration in the permeate in relation to the permeate volume. To calculate the MRC, a blank experiment without the water-soluble polymer was performed. Using the difference in the slopes of curves obtained, the MRC can be calculated. According to the data obtained from the blank test, it can be observed that the boron concentration reached the feed concentration within the first 20 mL of permeate added. Therefore, the retention by the membrane was considered negligible under our experimental conditions.

A study of the enrichment of boron with P(GMA-NMG) showed that sample 1 reached the saturation level of the polymer at 100 mL of permeate, whereas sample 2 reached saturation at 50 mL of permeate.

On the other hand, sample 3 reach saturation at 180 mL of permeate. The values of the MRC were 4.0 mg B/g of polymer, 2.0 mg B/g of polymer, and 12.0 mg B/g of polymer for samples 1, 2, and 3, respectively.

Despite containing a high salt content, sample 1 exhibited more efficient boron removal than did sample 2. However, the MRC measured in simulated water was lower than that measured in aqueous solution.

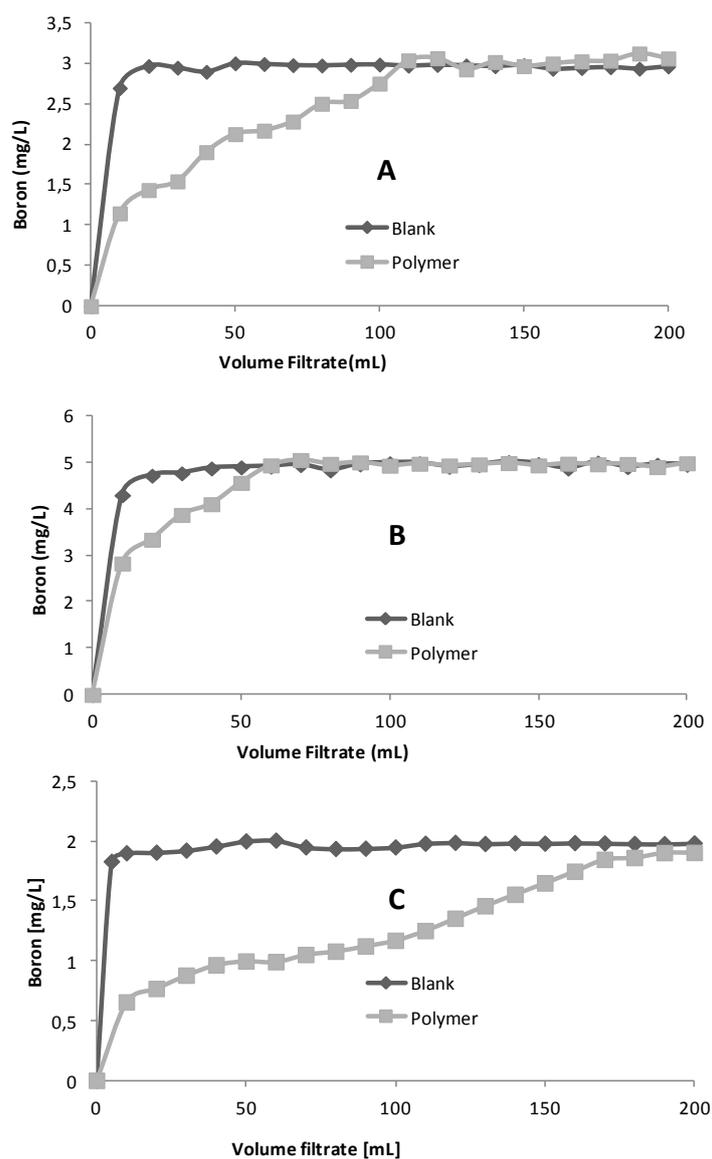


Figure 5. Boron concentration in filtrate versus volume of filtrate using *P(GMA-NMG)* as extracting agent at pH 9.5 in A) sample 1, B) sample 2, and C) sample 3. Blank represents the experiment performed without polymer.

4. CONCLUSIONS

This research was focused on the use of P(GMA-NMG) for quantitative boron removal from aqueous environments. The results showed that 60% of retention capacity for boron was obtained at pH 9.5 with the polymer containing NMG group. The optimum polymer:boron molar ratio was 40:1. Boron removal studies were also carried out with simulated water samples from northern Chile. P(GMA NMG) showed a maximum of 60% boron retention for these artificial waters.

In studies of the enrichment of boron, P(GMA-NMG) reached MRC values between 2.0 and 12.0 mg of B retained per gram of polymer. It is considered that the LPR method is a potential alternative for the removal of boron from aqueous solutions.

Acknowledgments

The authors are grateful for the 7FP-MC Actions Grant, so-called CHILTURPOL2 (PIRSES-GA-2009 Project, Grant Number: 269153). The authors are also grateful for the financial supported provided through grants from FONDECYT (No 1110079) and PIA (Grant Anillo ACT 130). Julio Sánchez thanks FONDECYT (postdoctoral Grant No 3120048) and CIPA.

5. REFERENCES

1. Nable, R. O., Bañuelos, G. S., Paull, J. G. *Plant Soil* **1997**, 193, 181-198.
2. Kabay, N., Güler, E., Bryjak, M. *Desalination* **2010**, 261, 212-217.
3. Parks, J. L. and Edwards, M. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 35, 81-114.
4. Zhai, X., Meng, J., Li, R., Ni, L., Zhang Y. *Desalination* **2011**, 274, 136-143.
5. Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, ISBN: 978 92 4 154815 1, World Health Organization, **2011**.
6. Xu, Y. and Jiang, J-Q. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 16-24.
7. Bañuelos, G. S., Ajwa, H. A., Caceres, L., Dyer, D. *Ecotox. Environ. Safe* **1999**, 43, 62-67.
8. Bastías, E. I., González-Moro, M. B., González-Murua, C. *Plant Soil* **2004**, 267, 73-84.
9. Cornejo, L., Lienqueo, H., Arenas, M., Acarpi, J., Contreras, D., Yáñez, J., Mansilla, H. D. *Environ. Pollut.* **2008**, 156, 827-831.

10. Choi, W-W. and Chen, K. Y. *Environ. Sci. Technol.* **1979**, 13, 189-196.
11. Power, P. P. and Woods, W. G. *Plant Soil* **1997**, 193, 1-13.
12. Keren, R. and O'Connor, G. A. *Clay Clay Miner.* **1982**, 30, 341-346.
13. Yuksel, S. and Yurum, Y. *Sep. Sci. Technol.* **2010**, 45, 105-115.
14. Rodionov, A. I., Voitova, O. M., Ya Romanov, N. *Russ. Chem. Rev.* **1991**, 60 1271-1279.
15. Grinstead, R. R. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1972**, 11, 454-460.
16. Nadav, N. *Desalination*, **1999**, 124, 131-135.
17. Yilmaz-Ipek, I., Koseoglu, P., Yuksel, U., Yasar, N., Yolsek, G., Yuksel, M., Kabay, N. *Sep. Sci. Technol.*, **2010**, 45, 809-813.
18. Liua, H., Yea, X., Li, Q., Kim, T., Qing, B., Guo, M., Ge, F., Wu, Z., Lee, K. *Colloid Surface A*, **2009**, 341, 118-126.
19. Yilmaz-Ipek, I., Kabay, N., Yuksel, M., Kirmizisakal, O., Bryjak, M. *Chem. Eng. Com.* **2008**, 196, 277-289.
20. Bachelier, N., Chappey, C., Langevin, D., Metayer, M., Verchere, J.-F. *J. Membr. Sci.* **1996**, 119, 285-294.
21. Perie, M., Perie, J., Chemla, M., Camp, J. J. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 365, 107-118.
22. Melnik, L., Vysotskaya, O., Kornilovich, B. *Desalination*, **1999**, 124, 125-130.
23. Prats, D., Chillón-Arias, M. F., Rodríguez-Pastor, M. *Desalination*, **2000**, 128, 269-273.
24. Rivas, B.L., Pereira, E. D., Moreno-Villoslada, I. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 173-208.
25. Rivas, B.L., Pereira, E. D., Palencia, M., Sánchez, J. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 294-322.
26. Sánchez, J., Rivas, B.L., Nazar, E., Bryjak, M., Kabay, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129, 1541-1545.
27. Toledo, L., Rivas, B.L., Urbano, B.F., Sánchez, J. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 103, 1-7.

REMOCIÓN DE NONILFENOLES DE UN EFLUENTE BIOLÓGICO SECUNDARIO MEDIANTE EL ACOPLAMIENTO DE LOS PROCESOS OZONO-FILTRACIÓN EN MEMBRANAS (UF)

Ignacio Monje Ramírez^{*}, M.T. Orta Ledesma, Raúl Ramírez-Hermenegildo[†]

Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-472, Coyoacán 04510, D.F., México.

^{*}e-mail: imonjer@iingen.unam.mx

RESUMEN

El propósito de esta investigación fue estudiar el acoplamiento de la oxidación con ozono y la filtración en membrana para remover nonilfenoles de un efluente secundario. Las pruebas de filtración se realizaron en una membrana de ultrafiltración de fibra hueca escala laboratorio (ZeeWeed-1) con tamaño de poro de 0.08 μm , manteniendo un flux de operación constante de 0.53L/min.m². El proceso de ultrafiltración por sí solo es capaz de reducir hasta en un 51% la concentración inicial de los nonilfenoles del efluente biológico (105 $\mu\text{g/L}$). Sin embargo, la presión de membrana aumenta en forma lineal con respecto al tiempo producto del taponamiento de la membrana alcanzando el valor máximo recomendado (65kPa) después de 10.8h de operación. La aplicación de bajas dosis de ozono (4 mgO₃/L agua) como etapa de pre-tratamiento incrementa significativamente el tiempo de operación a 34.2h. Con el acoplamiento ozono-UF la remoción de nonilfenoles se incrementa al 57% y se tienen mejoras en la calidad de efluente tratado, obteniendo remociones del 82% en color, 87% en turbiedad y 42% DQO. Adicionalmente, el ozono puede ser utilizado para mejorar la biodegradabilidad del agua de rechazo de filtración incrementando la relación DBO/DQO de 0.08 a 0.4.

Palabras clave: aguas residuales, nonilfenoles, ozonación, ultrafiltración.

1. INTRODUCCIÓN

Debido al impacto negativo que causan en el ambiente y en la salud pública, existe creciente interés en los denominados contaminantes emergentes presentes en aguas residuales, en especial en los compuestos disruptores endocrinos (EDC, por sus siglas en inglés). Se ha reportado que hay cierta relación entre la exposición a EDCs presentes en el ambiente y la tendencia en el deterioro de la salud humana incluyendo incremento en padecimiento de cáncer (testículos, próstata, ovarios, mama), disfunciones reproductivas, entre otras anormalidades¹.

En México la producción de alquilfenoles, una de las familias de EDCs más ampliamente distribuidas, presentaba una capacidad instalada de producción en 2007 de 9,238 toneladas, incluyéndose en este grupo dodecilfenoles y nonilfenoles². El volumen de producción de alquilfenoles para ese mismo año fue de 7,343 toneladas con un valor de producción de 131,268 millones de pesos; presentándose volúmenes de exportación de 396 toneladas y de importación de 5,394 toneladas en 2007.

Su presencia en el ambiente (aguas superficiales, acuíferos, suelos) se atribuye en parte a la limitada efectividad del tratamiento convencional que reciben las aguas residuales³. El nonilfenol por ejemplo, es un compuesto usado en la producción de antioxidantes, aditivos para aceites lubricantes y surfactantes principalmente, de ahí que una de las fuentes principales de dispersión en el ambiente sea la descarga de aguas residuales y de efluentes de plantas de tratamiento. En los Estados Unidos se han reportado la presencia de alquilfenoles hasta en un 82% de las plantas de tratamiento⁴. En el caso de México, se han identificado este tipo de compuestos en plantas de tratamiento de aguas residuales (Cerro del Agua en Ciudad Universitaria, Cerro de la Estrella, El Llano y Aragón; Ciudad de México), en donde se ha encontrado que los procesos de depuración aplicados, logran remover entre 15 y 89% del 4-nonilfenol y de 11 a 90% de la mezcla de nonilfenoles⁵.

La Agencia de Protección al Ambiente, EPA (Environmental Protection Agency, USA) ha reconocido los riesgos que representa los nonilfenoles en ambientes acuáticos y recomienda concentraciones en agua superficial por debajo de 6.6 µg/L⁶. Debido a los efectos negativos que tienen los EDCs, aún a nivel de concentraciones traza, la aplicación de procesos avanzados para obtener efluentes de mejor calidad con el fin de un reúso seguro de las aguas residuales tratadas, empieza a ser necesaria.

En el ámbito internacional un importante número de investigaciones demuestran la efectividad del ozono (O_3) y la filtración en membranas (UF, NF, RO) en la remoción de EDCs de aguas residuales^{7,8,9,10,11}, aunque una de los inconvenientes que tienden a afectar al proceso de filtración, es el ensuciamiento o taponamiento (“fouling”, en inglés) de las membranas, provocando baja permeabilidad, reducción de los tiempos de operación y disminución de la eficiencia para separar los contaminantes. Una solución a este problema es el acoplamiento de los procesos ozono-filtración en membranas, donde el oxidante bajo condiciones controladas de dosis, tiende a mejorar el desempeño y la vida útil de las membranas^{12,13,14,15} además de mejorar la calidad del agua tratada.

En este trabajo se estudia la remoción de compuestos disruptores endocrinos, específicamente del grupo alquifenoles (nonilfenoles), acoplando la oxidación química con ozono al proceso de filtración en membranas de un efluente biológico secundario. Analizando por una parte la mejora en el desempeño de una membrana de ultrafiltración (ZW-1) mediante pre-tratamiento con ozono y la capacidad de depuración de nonilfenoles de efluentes secundarios.

2. METODOLOGÍA

2.1 Efluente biológico secundario

Se trabajó con el efluente biológico secundario de la planta de tratamiento de aguas residuales “Cerro de la Estrella” ubicada al sureste de la Cd. de México. Se tomaron volúmenes de 80L agua del sedimentador secundario, la cual se caracterizó midiendo por triplicado en cada uno de los muestreos realizados los parámetros: pH, color, turbidez y demanda química de oxígeno (DQO) de acuerdo con los métodos normalizados de aguas¹⁶.

2.2 Tratamiento con ozono y Ultrafiltración

El pre-tratamiento con ozono se realizó por lote en una columna de burbujeo de vidrio utilizando 1.8L de efluente biológico secundario. El ozono fue obtenido a partir de un generador Labo 76 (Emery Trailigaz, USA) empleando como gas de alimentación aire enriquecido con oxígeno suministrado mediante un separador como se muestra en la Figura 1a.

El ozono se aplicó con un flujo de 0.3 L/min y una concentración en el gas de 2.4 ± 0.2 mg/L por periodos de 5 - 15 min para aplicar dosis de 2 - 6 mg/L. Las concentraciones de ozono en fase gas fueron determinadas con un analizador UV (Ozone Monitor 465H, Teledyne Instruments) y, en la fase líquida con un electrodo de membrana (Dissolved Ozone Monitor, modelo A15/64, ATI).

Las pruebas de ultrafiltración se realizaron en unidad de filtración provista de un módulo comercial de fibra hueca sumergible (ZW-1, GE Water and Process Technologies, Oakville, ON, Canada): 175 mm de altura, 56 mm de longitud, área superficial de 0.047 m^2 , máxima presión transmembrana de 62 kPa (0.62 bar, 9 psig) y una presión de trabajo de 10-50kPa. La membrana de fibra hueca está compuesta de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con tamaño de poro nominal de $0.08 \mu\text{m}$, y es considerada de tipo no iónica e hidrofílica. El agua a tratar era suministrada continuamente a un tanque receptor de 2L donde se encontraba sumergida la membrana de ultrafiltración (Figura 1b). El flujo de succión de la membrana se fijó en 25 ml/min (flujo máximo de operación) manteniendo un flux constante de 0.53 l/min.m^2 durante el tiempo de tratamiento.

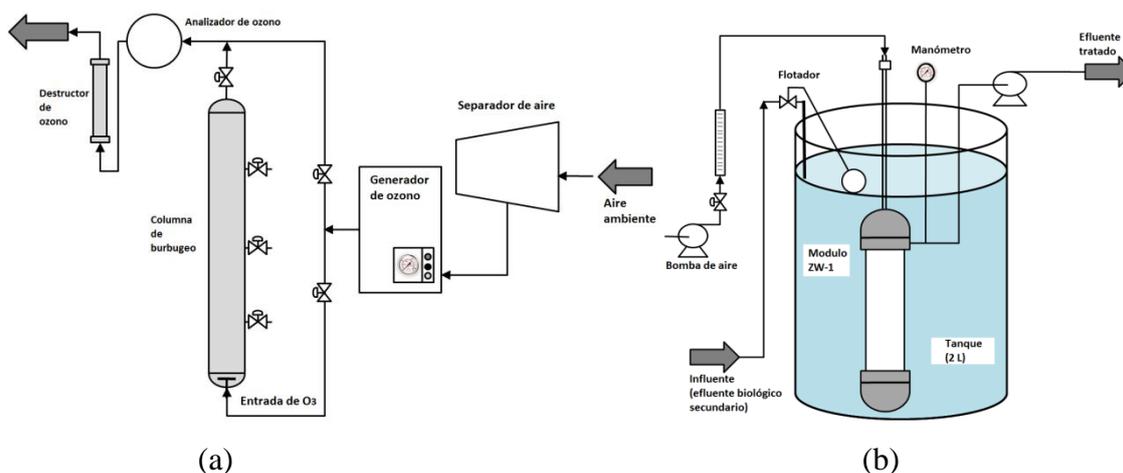


Figura 1. Unidades de oxidación con ozono (a) y ultrafiltración (b).

2.3 Cuantificación de nonilfenoles

La cuantificación de nonilfenoles se realizó por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) utilizando extracción en fase sólida (SPE) para la concentración y recuperación de los compuestos orgánicos siguiendo el procedimiento reportado por Gibson et al.¹⁷

Se empleó un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con una columna capilar DB5-MS (30 m x 0.25 mm, 0.25 μm de espesor de película) y conectado a un detector selectivo de masas HP 5973. Como gas acarreador se utilizó helio (flujo de 1 ml/min) y se usó la técnica de inyección en el modo “splitless” introduciendo 1 μL de muestra a una temperatura de entrada de 250°C. El horno fue programado de la siguiente manera: 100 °C por 1 min, 20 °C/min hasta llegar a 280 °C por 10 min. El detector fue utilizado inicialmente en modo “scan” en un rango de 50 a 500 m/z para conocer los tiempos de retención de los compuestos de interés (nonilfenoles). Después fue programado en modo “SIM” (iones seleccionado), utilizando los iones característicos reportados por Gibson et al. (2007), siendo 193, 207 y 221 m/z para la identificación de los nonilfenoles con tiempos de retención de 7.3 a 7.7 min aproximadamente.

2.4 Diseño de experimentos y análisis estadístico

Las condiciones de operación del acoplamiento de los procesos O₃-UF fueron evaluadas mediante un diseño factorial de 3k¹⁸ aplicando dos factores (dosis de ozono, X₁ y flujo de agua a tratar, X₂) con tres niveles cada factor respectivamente. Como parámetros de respuesta se midió la turbiedad (Y₁), el color (Y₂) y la demanda química de oxígeno (Y₃). Se utilizó el programa ESTATISTICA 7.0 para el análisis de varianza de los resultados y la obtención de los modelos de superficie de respuesta respectivos.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Remoción de materia orgánica y nonilfenoles del efluente secundario mediante ultrafiltración.

La Tabla 1 compara la calidad del efluente secundario antes y después de ultrafiltración utilizando parámetros indicadores de presencia de materia orgánica.

Tabla 1. Características fisicoquímicas del efluente biológico tratado por ultrafiltración.

Parámetro	Efluente biológico	Efluente tratado por Ultrafiltración	
		Residual	% remoción
Color (U Pt-Co)	45	34	24
Turbiedad (mg/L)	1.9	0.32	83
DQO total (mg/L)	26	22	15

Por los resultados de remoción de turbidez, color y DQO respectivamente, se deduce que la membrana está reteniendo ciertos contaminantes del efluente biológico. Estos resultados se encuentran dentro de lo reportado por Lubello et al.¹⁹ en términos de remoción de turbidez (98.7%) y por debajo con respecto a la DQO (35%), obtenido con un módulo de ultrafiltración escala piloto (ZW-10, Zenon Environmental) con membranas de fibra hueca de menor tamaño de poro (0.04 μ m).

En la Figura 2 muestra el comportamiento de la concentración residual de nonilfenoles en el permeado durante un ciclo de operación de 8h. Se observa en los primeros minutos una baja remoción y/o retención de nonilfenoles (24%) y conforme el tiempo transcurre, dicho porcentaje se incrementa a un 50.6% después de 3h de operación.

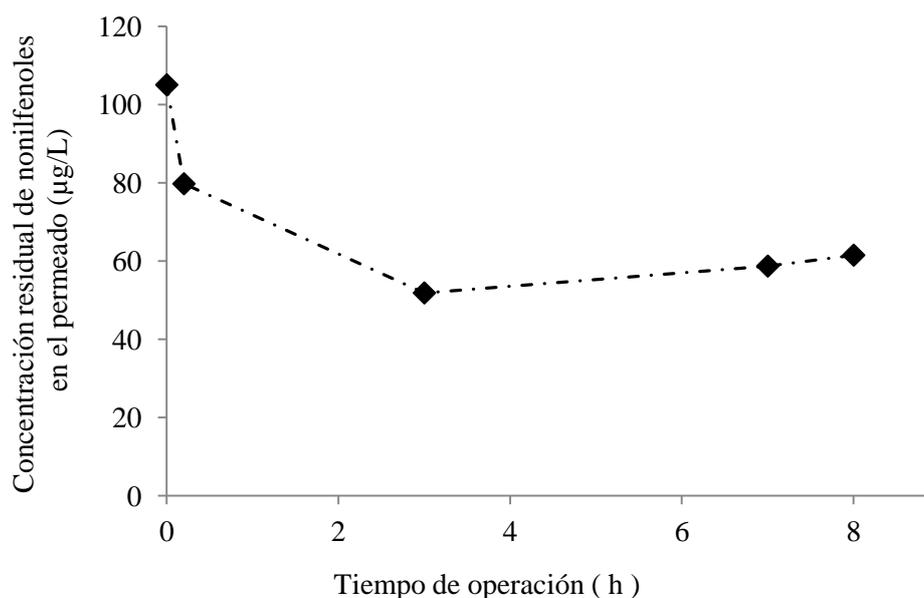


Figura 2. Remoción de nonilfenoles por ultrafiltración del efluente secundario

Este comportamiento puede ser debido a la concentración de polarización en la membrana creada por la materia orgánica natural y sustancias húmicas^{20,21}. Los nonilfenoles se adhieren a las capas formadas por el ensuciamiento de la membrana, debido a interacciones hidrofóbicas tales como las fuerzas intermoleculares dominantes en este fenómeno, causando su retención después de tiempos prolongados de operación aunado a las obstrucciones físicas que ofrece este proceso por su tamaño de poro.

3.2 Efecto del ozono en el desempeño de la membrana de ultrafiltración

Se observó que la aplicación de pequeñas dosis de ozono como pre-tratamiento reduce el ensuciamiento de la membrana significativamente y aumenta el tiempo de operación. Usando dosis de 2 mgO₃/L y 4 mgO₃/L, la operación de la membrana se amplió de 10.8h a 17.5 h y de 10.8 h a 34.2 respectivamente hasta alcanzar la presión máxima recomendada (65kPa) como se muestra en la Figura 3. El ozono oxida estructuras orgánicas complejas que contienen enlaces dobles carbono-carbono y compuestos aromáticos con alta densidad de electrones (eje. alcoholes aromáticos). Dichas estructuras están presentes en la materia orgánica natural que es en gran parte responsable del taponamiento de las membranas, y que al ser oxidada experimenta la transformación de compuestos de mayor a menor peso molecular¹⁴.

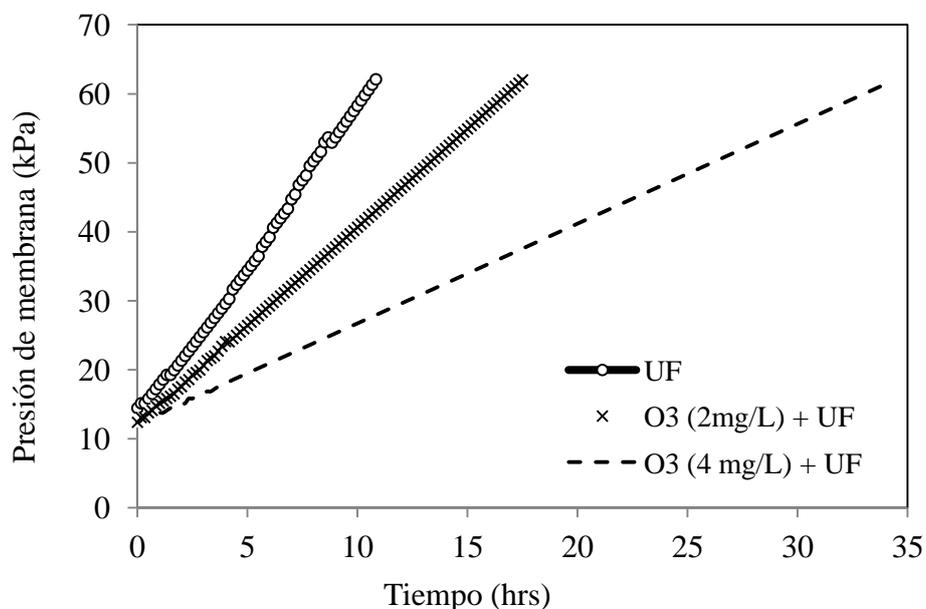


Figura 3. Efecto del ozono en la presión de membrana durante la filtración del efluente biológico.

3.3 Acoplamiento de los procesos ozono-ultrafiltración

Para definir las mejores condiciones de operación se aplicó un diseño de experimentos factorial 3^k estableciendo 2h de filtración como tiempo de operación de la membrana, utilizando como parámetros indicadores de materia orgánica (turbiedad, color y DQO). La Tabla 2 muestra el análisis de varianza y el efecto estimado resultante de los factores dosis de ozono (X_1) y flujo de agua (X_2) sobre los parámetros de respuesta.

Tabla 2. Análisis de varianza de los resultados del acoplamiento ozono-ultrafiltración.

Factor e Interacción	Turbiedad (Y_1)		Color (Y_2)		DQO (Y_3)	
	Efecto		Efecto		Efecto	
	estimado	Valor P	estimado	Valor P	estimado	Valor P
X_1	0.0228	0.9774	62.9942	0.0000	0.5821	0.5689
X_2	2.5677	0.1044	3.1257	0.0683	0.0357	0.9649
X_1X_2	0.9761	0.0445	0.9490	0.04587	0.6240	0.6513

Los resultados indican que de acuerdo al valor P, no hay significancia de los factores y ni de su interacción en la remoción de DQO; la interacción dosis de ozono-flujo de agua tienen un efecto significativo en la remoción de turbiedad ($P=0.045$) y color (0.046). La dosis de ozono es el parámetro de mayor significancia en la remoción de color ($P=0.00$). Las mejores condiciones de operación para el acoplamiento O_3 -UF obtenidas de los modelos de superficie respuesta (dosis de O_3 6 mg/L; flujo de agua 25L/min) arrojaron los siguientes porcentajes de remoción: 89.4% turbiedad, 86% color y 33% DQO.

3.4 Remoción de nonilfenoles mediante el acoplamiento ozono-ultrafiltración

La eliminación de nonilfenoles se evaluó con las mejores condiciones para el acoplamiento O_3 -UF con las cuales se obtienen las eficiencias de remoción de contaminantes más altas y el mejor desempeño de la membrana de UF. Los resultados indican que en la etapa de pre-tratamiento, el contenido inicial de nonilfenoles se reduce 17.5%, dejando una concentración residual de 88.6 mg/L para la etapa de filtración.

Con respecto a esta última, se observó que en los primeros 20 minutos de operación se registra en el permeado un decremento del 26% en la concentración de nonilfenoles, resultados similares a lo obtenido durante la filtración directa del efluente secundario

(Figura 3). Conforme avanza el tiempo de operación, el porcentaje de remoción de nonilfenoles mejora significativamente alcanzándose un 57% de abatimiento global a las 4 h de tratamiento; obteniendo en el permeado una concentración remanente de 44 $\mu\text{g/L}$.

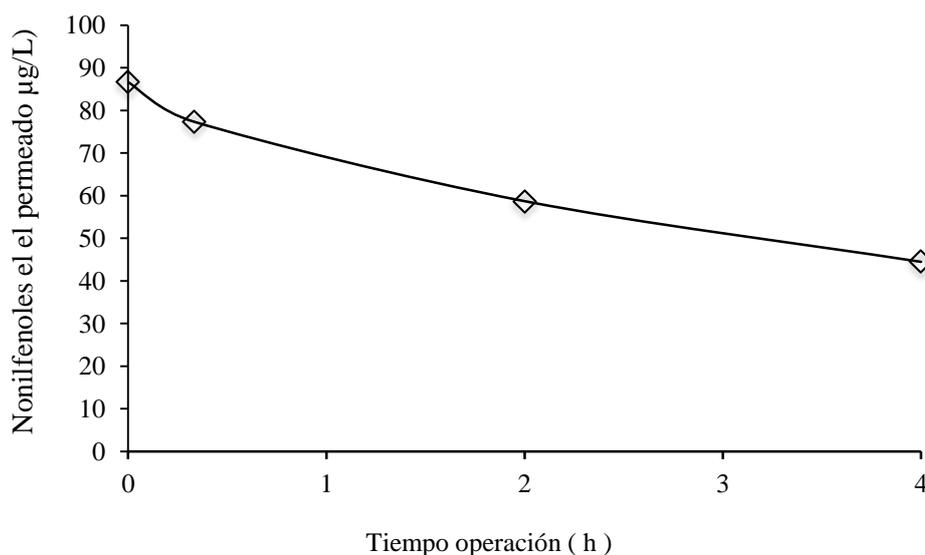


Figura 4. Remoción de nonilfenoles mediante el acoplamiento O3-UF.

De la misma forma que ocurre en la filtración directa del efluente biológico, en el acoplamiento, la retención de nonilfenoles mejora con el transcurso del tiempo y se puede atribuir en cierta medida a la interacción de los compuestos presente en la capa o torta de la membrana formada por el ensuciamiento. Este comportamiento sugiere que la oxidación de la materia orgánica con ozono no afecta la interacción entre nonilfenoles y los compuestos presentes en la capa de polarización que forma en la membrana. Bajo las condiciones del acoplamiento y como etapa de pre-tratamiento el ozono remueve de manera parcial los nonilfenoles, lo cual se debe a las bajas dosis empleadas y la demanda de ozono del efluente secundario. No obstante, existe la posibilidad de lograr remociones del 88%²² en aguas residuales tratadas, cuando el objetivo es la oxidación completa de este contaminante.

En este estudio se realizaron pruebas preliminares de oxidación del agua de rechazo del proceso de filtración, obtenida después de 8 h de operación y con características altamente recalcitrante (DBO/DQO: 0.08). Los resultados indican que se puede obtener

un agua tratada con características altamente biodegradables (DBO/DQO: 0.4) la cual se puede integrar nuevamente a un tratamiento biológico.

4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en ésta investigación se concluye que, la ultrafiltración permite llevar a cabo la remoción de nonilfenoles a partir de un efluente biológico, considerando las propiedades de tamaño de poro nominal (0.08 μm) de la membrana utilizada. La retención de los nonilfenoles por la membrana está asociada a capa de polarización o “torta” formada por la acumulación de materia sobre la membrana. El uso de pequeñas dosis de ozono (2-6mg/L) como pretratamiento reduce el taponamiento temprano de la membrana y prolonga el tiempo de los ciclos de operación de 10.8h (sin pretratamiento) hasta 34.2h; adicionalmente puede reducir la concentración inicial de nonilfenoles en un 17.5%. Mediante el acoplamiento O_3 -UF es posible reducir la concentración de nonilfenoles en al menos un 57% a partir de las 4 h de operación.

5. REFERENCIAS

- ¹L.D. Nghiem, A. Manis, K. Soldenhohoff, A.I. Schafer, J. Membrane Sci. 242 (2004) 37-45.
- ²INEGI. Instituto Nacional de Estadística e Informática. Serie estadísticas sectoriales (2009).
- ³R.L. Gomes, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester, Trends Anal. Chem. 22 (2003) 697-707.
- ⁴J.E Drewes, J. Hemming, S. Ladenburger, J. Schauer, W. Sonzogni. Water Environ. Res. 77(2005) 12-23.
- ⁵D. Molina, G. Buitrón, Memorias XVI congreso nacional de ingeniería sanitaria y ciencias ambientales, Ciudad de México, 21-26 de abril 2008.
- ⁶USEPA. United States Environmental Protection Agency. CAS Registry Number 84852-15-3; CAS Registry Number 25154-52-3 (2005).
- ⁷S. Nakawa, Y. Kenmochi, K. Tutumi, T. Tanaka, I. Hirasawa. 3rd International conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment, Goslar Germany (2003).

- ⁸M. Petrovic, S. Gonzalez, D. Barcelo. *Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 685-696.
- ⁹T. Wintgens, M. Gallenkemper, T. Melin. *Water Sci. Technol.* 50 (2004) 1-8.
- ¹⁰Y. Yoon, P. Westerhoff, S.A. Snyder, E.C. Wert. *J. Membrane Sci.* 207 (2006) 88-100.
- ¹¹B. Ning, N.J.D. Graham, Y. Zhang. *Chemosphere.* 68 (2007) 1173-1179.
- ¹²Y.G. Park. *Desalination.* 147 (2002) 43-48.
- ¹³M. Minhalma, J.R. Domínguez, M.N. De Pinho. *Desalination* 191(2006) 148-152.
- ¹⁴X. Wang, L. Wang, Y. Liu, W. Duan. *J. Membrane Sci.* 287(2007) 187-191.
- ¹⁵S-H. You, D-H. Tseng, W-C. Hsu. *Desalination.* 202(2007) 224-230.
- ¹⁶APHA. AWWA, WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed. Washington DC, 1995.
- ¹⁷R. Gibson, E. Becerril-Bravo, V. Silva-Castro, B. Jiménez, J. of *Chrom. A.* 1169 (2007) 31-39.
- ¹⁸F. Rigas, E. Sachini, G. Chatzoudis, N. Kanellopoulos. *Can. J. Soil. Sci.* 79 (1999) 225-231.
- ¹⁹C. Lubello, R. Gori, M.A. De Bernardinis, G. Simonelli. *Water Sci. Technol.* 3 (2003) 161-168.
- ²⁰F. Gadelle, W.J. Koros, R.S. Schechter, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35(1996) 3687-3696.
- ²¹D. Jermann, W. Pronk, M. Boller, A.I. Schafer. *J. Membrane Sci.* 329 (2009) 75-84.
- ²²H. Zhang H, H. Yamada, H. Tsuno. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3375-3380.

GENERACIÓN DE PRESIÓN TRANSMEMBRANA MEDIANTE COLUMNA DE AGUA Y POR VACÍO: EFECTO SOBRE EL DESEMPEÑO DE LA FILTRACIÓN DINÁMICA DE EFLUENTE TRATADO POR VÍA ANAEROBIA

José González-Ortega ^{a*}, Daniel de los Cobos Vasconcelos^a, Adalberto Noyola Robles^a

^a Instituto de Ingeniería, UNAM

* e-mail: JGonzalezO@iingen.unam.mx

RESUMEN

El uso de biorreactores anaerobios de membrana en tratamiento de agua residual es limitado debido al problema del taponamiento de la membrana. La filtración dinámica convierte esta desventaja en ventaja y aprovecha la capa taponante formada como membrana secundaria, pero su reto consiste en identificar condiciones apropiadas para su formación y operación.

Se presentan los resultados de la operación de dos módulos de filtración dinámica, de agua residual tipo municipal tratada previamente por un reactor anaerobio de lecho de cama de lodos de flujo ascendente (UASB por sus siglas en inglés). Un módulo operó con una presión transmembrana (PTM) constante de 12 kPa, generada por una columna hidrostática en un reactor UASB y otro con una PTM comparable pero generada por succión mediante una bomba peristáltica.

El propósito del estudio fue conocer la influencia de la forma de generar la PTM en la operación de la membrana dinámica y evaluar su alcance en términos de flux y remoción de turbidez. Los resultados sugieren que la presión por succión permite un mayor flux pero incrementa el paso de sólidos hasta el permeado disminuyendo su calidad; en contraste la PTM generada por columna de agua logra mayor remoción pero con menor flux.

Palabras clave: membrana, dinámica, anaerobia, presión transmembrana.

1. INTRODUCCIÓN

La filtración dinámica consiste en el aprovechamiento de una capa taponante formada *ex profeso* y de manera controlada como unidad funcional de tratamiento, a tal grado que esta capa (llamada membrana dinámica) puede determinar las propiedades de retención del sistema¹.

Las principales ventajas de la filtración con membranas dinámicas (MD) son la reducción del taponamiento interno del soporte lo que lleva a un valor más alto de flux a comparación de la filtración convencional² y la eliminación del costo inicial de membranas comerciales, al ser formadas en un material de bajo costo que puede ser fácilmente reemplazado al término de su vida útil.

Las ventajas de las MD se potencian al ser empleadas en un medio anaerobio, con las ventajas de reducción en el consumo energético al no requerirse aireación, menor generación de lodos residuales para tratamiento y disposición final y un potencial aprovechamiento del metano contenido en el biogás generado.

No obstante, múltiples factores y en ocasiones sus interacciones son responsables de la apropiada formación y operación de una MD; su complejidad es patente incluso en sistemas a escala laboratorio donde las variables están controladas³.

En este trabajo se evaluó la influencia de la presión transmembrana (PTM), la cual puede tener una importante influencia en la formación y operación estable del proceso de filtración dinámica⁴. El desempeño de una MD operada con PTM constante generada por una columna hidrostática fue comparado con otra MD operada a presión similar pero generada por succión de bomba. Los resultados sugieren que la forma de generación de la PTM influye en el desempeño (en términos de productividad y calidad) de la MD.

2. METODOLOGÍA

Se diseñaron y construyeron dos módulos de tipo placa plana, con un textil tejido de polipropileno (MFISA, México), con un peso de 768 g/m² y un espesor de 2 mm. En el

interior se colocó una esponja de poliuretano como soporte del textil y en esta se colocó un tubo recolector de permeado con una salida hacia la zona de toma de muestras.

El módulo se cosió y selló con pegamento epóxico para evitar fugas de agua a través de las costuras. A continuación se efectuó una prueba de fugas y se secó durante 24 horas a 36 °C para determinar su peso.

El elemento central del experimento fue un reactor UASB piloto que durante la prueba trató agua residual tipo municipal del campus de Ciudad Universitaria de la UNAM. Algunos datos del reactor se muestran en la

Tabla 1:

Tabla 1. Información del reactor UASB.

<i>Parámetro, unidad</i>	<i>Valor</i>
<i>Tipo de reactor y agua tratada</i>	<i>UASB, tipo municipal</i>
<i>Velocidad ascendente, m/h</i>	<i>0.5</i>
<i>TRH, h</i>	<i>8</i>
<i>Temperatura del reactor, °C</i>	<i>Ambiente (18-21)</i>
<i>Volumen neto, m³</i>	<i>0.69</i>

a) Montaje para PTM generada por columna de agua

Un módulo se sumergió a una profundidad de 1.2 m en la zona de sedimentación del reactor. El tubo recolector de permeado se conectó a un tubo de PVC de 40 mm de diámetro a presión atmosférica, lo que generó un diferencial de presión para efectuar la filtración dinámica.

El permeado fue conducido desde el fondo del tubo de recolección hasta la zona de toma de muestras en la parte superior del reactor por medio de una manguera opaca y una bomba peristáltica Modelo 07553-30 L/S Master Flex, Cole-Parmer, EUA. De la misma forma se obtuvo una muestra del licor mezcla en la zona de ubicación del módulo para calcular el porcentaje de remoción de turbiedad de la MD.

b) Montaje para PTM generada por succión

A diferencia del montaje con PTM hidrostática, la prueba para el modo de operación con succión fue llevada a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM. El montaje experimental se muestra en la Figura 1:

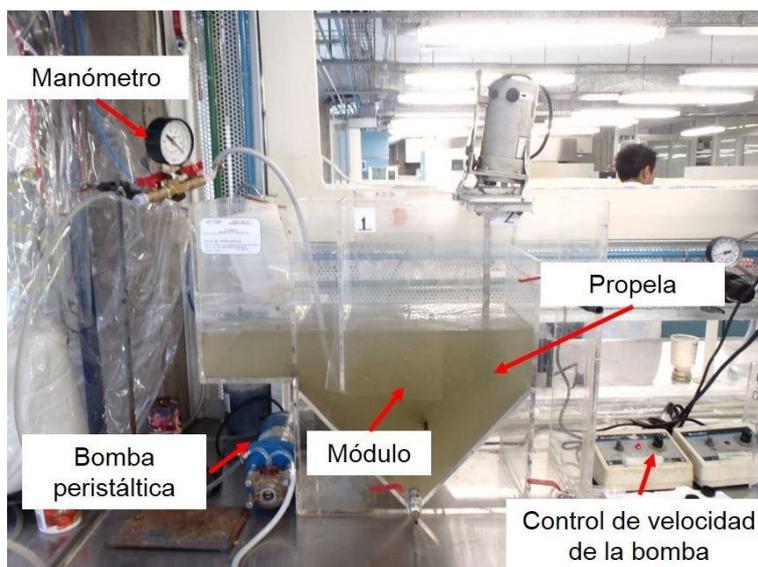


Figura 1. Montaje experimental de la prueba con PTM con succión

Se vertió efluente del reactor UASB en un recipiente de 34 L completamente mezclado. Dentro del mismo se dispuso de otro módulo que se conectó a una bomba peristáltica de velocidad variable, la cual funcionó de forma ininterrumpida.

Debido a la dificultad de controlar la presión del sistema, se ajustó la potencia de la bomba de forma escalonada hasta alcanzar el valor de 12 kPa al final del experimento. Si bien en la primera mitad de esta prueba el valor promedio de la PTM fue menor a los 12 kPa requeridos, el valor obtenido es menor (aunque comparable) al de la operación a PTM hidrostática.

Las lecturas de presión se obtuvieron mediante un manómetro ubicado entre el módulo y la bomba. Debido a la elevada demanda de agua del módulo, durante las noches se recirculó el permeado al tanque para evitar que este quedara vacío. Al inicio del

siguiente día la recirculación finalizaba y se suministró al sistema agua residual fresca en suficiente cantidad para operar por ~12 horas.

Ambos montajes filtraron 24 horas al día y las muestras de los permeados se obtuvieron mediante su recolección en probetas y midiendo el tiempo requerido para llenar un volumen mínimo, de esta manera se calculó el valor de flux. Se monitoreó el flux, PTM y turbiedad del permeado y del licor mezcla, con las técnica 2130 B descrita por el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater⁵.

Al finalizar las pruebas, los módulos se extrajeron del licor mezcla y se examinaron visualmente; se secaron durante 24 h a 36°C para determinar su peso con capa taponante y fueron sometidos a una autopsia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las gráficas de desempeño de los tratamientos se muestran en la Figura 2 para presión hidrostática y en la Figura 3 para presión por succión.

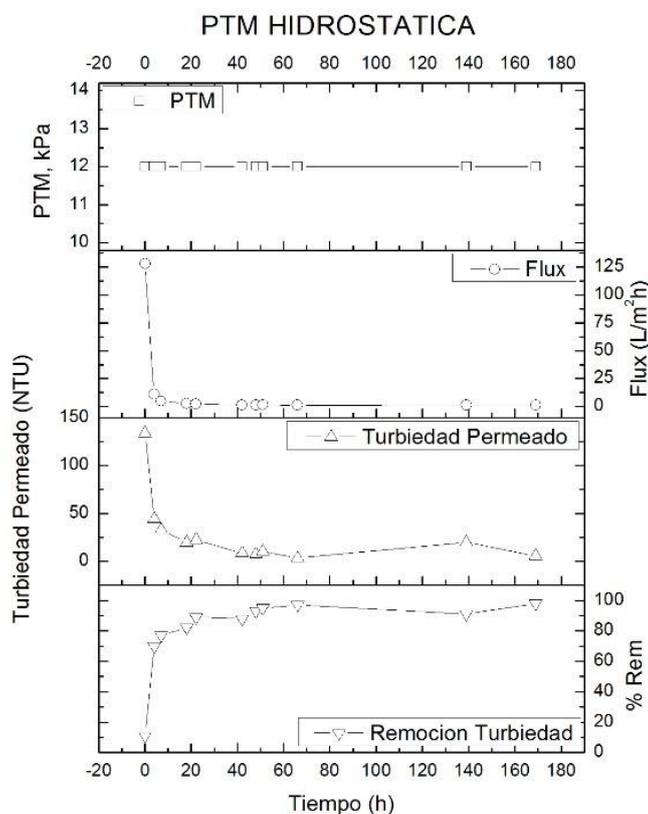


Figura 2. Series de tiempo para el módulo operado con PTM por columna de agua.

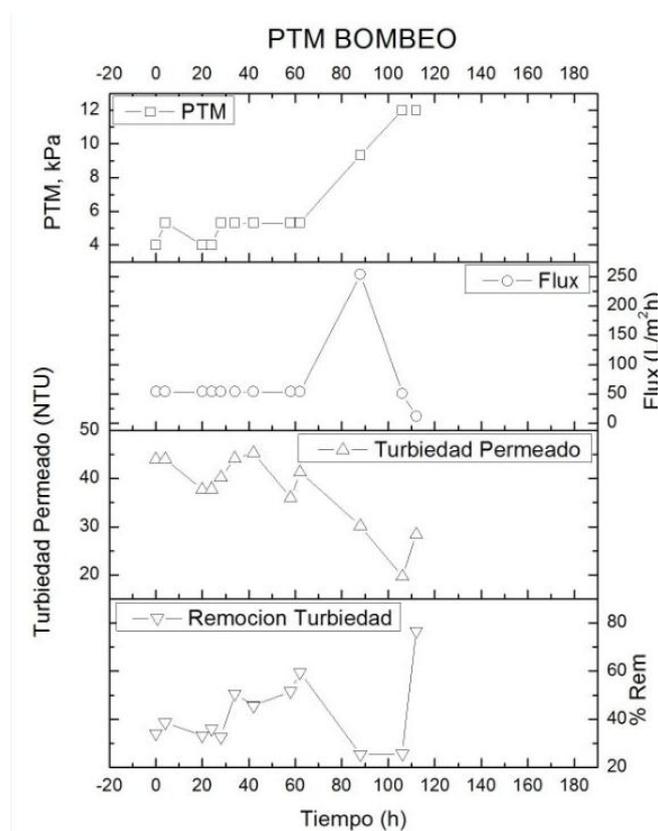


Figura 3. Series de tiempo para el módulo operado con PTM por succión

En la Tabla 2 se muestra un cuadro resumen de los resultados obtenidos para las dos pruebas:

Tabla 2. Tabla resumen de resultados

Parámetro	PTM (hidrostática)	PTM (succión)
Tamaño de muestra	n=11	n=13
Duración de la filtración, h	169	112
Área efectiva de filtración, cm ²	225	201
Peso sin capa taponante, g	38.76	40.77
Peso con capa taponante, g	38.77 (↑0.03%)	43.58 (↑6.8%)
Masa taponante (Δ masa), g	0.01	2.81
Flux promedio	14.3 ± 37.9	65.7 ± 57.7
Turbiedad promedio licor mezcla, NTU	152 ± 69	72 ± 25.2
Turbiedad promedio permeado, NTU	28.1 ± 37.3	38 ± 7.7
Remoción de turbiedad promedio, %	81.0 ± 24.8	42.8 ± 14.5
PTM, kPa	12	6.4 ± 2.8

En el caso de la PTM generada por columna de agua, se observó una remoción de turbiedad promedio de 81 % y la producción de permeado con una turbiedad promedio de 28.1 NTU. El comportamiento del flux muestra la típica curva de operación a PTM constante, con una caída pronunciada en las primeras horas para concluir con un valor aparentemente constante de 1.4 L/m²h. Si bien se observó un buen desempeño en cuanto a remoción de turbiedad, el bajo valor de flux representa un cuello de botella para aplicaciones ingenieriles.

Para el caso de la PTM generada por succión se observó una remoción promedio de 42.8%, poco más de la mitad de la remoción obtenida por la operación a PTM hidrostática. Esta baja remoción pudo deberse a la escasa y poco homogénea formación de capa taponante como se observa la Figura 4 a comparación del módulo operado por PTM hidrostática. No obstante, los valores de flux fueron más altos que los obtenidos en la prueba con columna de agua, con un promedio de 65.7 L/m²h.

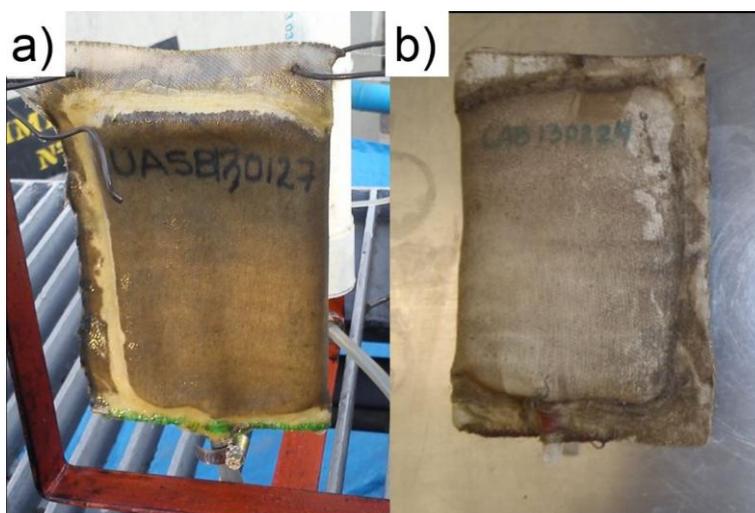


Figura 4. Módulos después de ser ensayados; a) columna de agua y b) succión

En un experimento a flux constante, Jeison y colaboradores en 2008 operó un reactor con MD anaerobia en el rango mesófilo y obtuvo un flux de 3 L/m²h y una retención de SST de 99%, con un permeado de SST en el permeado de alrededor de 20 mg/L⁶. Así mismo, Zhang y colaboradores en el 2010 operaron un sistema de MD en un reactor UASB con un flux de 65 L/m²h y una remoción promedio de DQO de 57.3%⁷.

El valor de flux promedio obtenido en el experimento con succión es comparable con el de Zhang *et al.*, aunque las altas lecturas de flux al inicio de la filtración opacan los bajos valores obtenidos al final del experimento. Además en el presente trabajo no se monitoreó la remoción de DQO y no es posible efectuar una comparación en este ámbito. No obstante y considerando el parámetro turbiedad, la calidad de permeado fue inadecuada, lo que podría sugerir un compromiso entre productividad y calidad en la operación de la filtración dinámica anaerobia.

Al efectuar la autopsia de los módulos, se observó que aquel operado con PTM hidrostática se encontró más limpio a comparación del módulo operado por succión, como se muestra en la Figura 5.

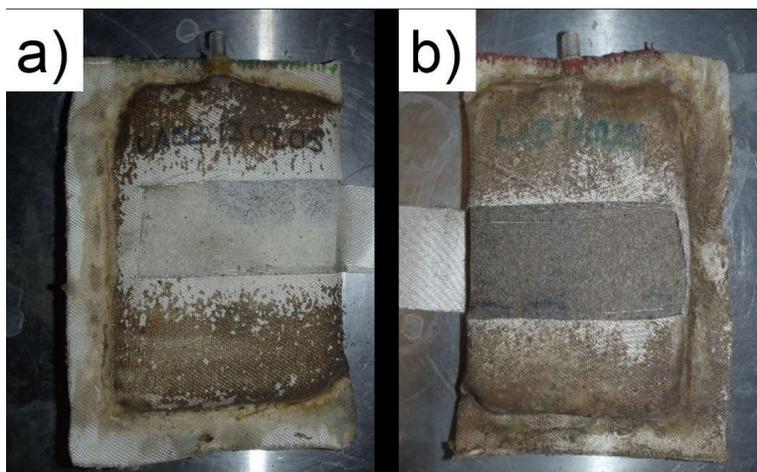


Figura 5. Autopsia de los módulos operados bajo a) columna de agua y b) succión

La menor suciedad en el soporte interno (esponja) del módulo operado con PTM hidrostática podría ser un indicio de que esta forma de presión es más homogénea a lo largo y ancho de la superficie de filtración y evitaría que las partículas en el licor mezcla sean extruidas por el textil, se retengan en el soporte primario y eventualmente salgan en el permeado, lo que podría ser una explicación de los menores valores de turbiedad obtenidos. Este hecho está respaldado por el mayor incremento del peso del módulo operado bajo succión (6.8%), a comparación del módulo operado con PTM hidrostática (0.03%).

4. CONCLUSIONES

En el presente estudio se obtuvo una remoción de 81 % de turbiedad para la operación con PTM hidrostática *versus* 42.8% de remoción bajo PTM generada por succión. Los valores de flux se ubicaron en 14.3 y 65.7 L/m²h, respectivamente.

Se concluye que la presión por succión (bombeo) podría incrementar la extrusión de sólidos hasta el soporte interno (esponja) y hasta el permeado, lo que puede ser una explicación de los mayores valores de turbiedad encontrados en esta forma de operación.

Se generó una mejor calidad de permeado con la operación con columna de agua, con la desventaja de contar con una menor productividad, por lo que el reto para futuras investigaciones en esta forma de operación es al menos mantener el nivel de calidad y elevar sustancialmente el valor de flux.

5. REFERENCIAS

- ¹M. E. Ersahin, H. Ozgun, R. K. Dereli, I. Ozturk, K. Roest, J. B. van Lier, *Bioresource Technology* 122 (2012) 196-206.
- ²A. A. Poostchi, M R. Mehrnia, F. Rezvani, M H. Sarrafzede, *Desalination* 286 (2012) 429-435.
- ³H. Ozgun, R. K. Dereli, M. E. Ersahin, C. Kinaci, H. Spanjers, J. B. van Lier, *Sep. and Pur. Tech.* 118 (2013) 89-104.
- ⁴Z. Yu, B. Dong, 2011 International Symposium on Water Resource and Environmental Protection IEEE 2 (2011).
- ⁵APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22th edition, Washington D.C., 2012.
- ⁶D. Jeison, I. Diaz, J. B. van Lier, *Electronic Journal of Biotechnology* 11-4 (2008) 1-7.
- ⁷X. Zhang, Z. Wang, Z. Wu, F. Lu, J. Tong, L. Zang, *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 175-183.

DEGRADACIÓN DEL COLORANTE AZUL ÁCIDO 129 UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 SOPORTADAS EN MEMBRANAS DE MICROFILTRACIÓN

Fabiola Valeria Arias Ruiz^a, Gustavo Rangel Porras^a, Antonio Reyes Aguilera^b, Pilar González Muñoz^{a*}.

^aDepartamento de Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Campus Guanajuato. Universidad de Guanajuato.

^bDepartamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica. División de Ciencias e Ingenierías. Campus León. Universidad de Guanajuato.

*e-mail: gomupi@ugto.mx

RESUMEN

El TiO_2 es un fotocatalizador muy conocido, químicamente y biológicamente inerte. La velocidad de degradación de TiO_2 en la fotocatálisis heterogénea depende de la capacidad de adsorción, que está asociada con la superficie específica. Sin embargo, hay algunas restricciones utilizando las nanopartículas de TiO_2 , tales como inmovilización, dispersión de las nanopartículas y problemas de reciclaje. Estos problemas se han resuelto mediante el apoyo de partículas nanométricas de TiO_2 incorporadas a materiales mesoporosos. Las membranas de microfiltración pueden hacer el papel de material mesoporoso, depositando las nanopartículas de TiO_2 sobre las mismas, logrando que el área superficial del catalizador sea mayor y por lo tanto incrementa su efecto catalítico.

El objetivo de este trabajo es soportar nanopartículas de TiO_2 , en membranas de Microfiltración, y probar su eficiencia en la degradación del colorante azul ácido 129. Se estudiaron diversos factores que afectan la eficiencia de la degradación tales como el polímero que compone la membrana, pH y concentración del colorante en solución. Determinando que el uso de una membrana de poliétersulfona, un pH de 1.5 y una concentración de 10 ppm, proporciona un mejor desempeño de la membrana en la degradación del colorante.

Palabras clave: Fotocatálisis, TiO_2 , Microfiltración, Azul ácido 129.

1. INTRODUCCIÓN

Los efluentes de agua residuales de procesos de acabado textil representan un problema medioambiental importante en nuestro país. Debido a que la mayoría de los colorantes sintéticos tienen estructuras moleculares aromáticas muy complejas, las cuales los hace inertes y difícilmente biodegradables cuando son desechados en el medio ambiente¹.

Varios procesos de eliminación de colorantes de soluciones acuosas se han desarrollado, dentro de los que encontramos distintos procesos físicos, químicos y biológicos^{1,2}; generalmente, estas técnicas presentan serios problemas como contaminación secundaria y altos costos de operación.

La fotocatalisis heterogénea se considera un método atractivo y altamente eficiente para degradar contaminantes orgánicos tóxicos y no biodegradables. El proceso acontece mediante la excitación de material semiconductor por radiación UV. El material semiconductor inicia entonces una reacción redox donde los contaminantes son oxidados en la superficie del material. Las ventajas de esta metodología fotocatalítica incluyen el uso de luz solar, no hay producción de lodos y, reducción de la DQO.

El óxido de titanio es un fotocatalizador estable y muy conocido, química y biológicamente inerte, amigable con el medio ambiente y disponible comercialmente. Se ha sabido que la velocidad de degradación de TiO_2 en la fotocatalisis heterogénea depende en gran medida la capacidad de adsorción que está asociada con la superficie específica. Sin embargo, hay algunas restricciones básicas al emplear las nanopartículas de TiO_2 tradicionales, tales como la inmovilización, el problema de dispersión de las nanopartículas y problemas de reciclaje. Estos problemas se han resuelto mediante el apoyo de partículas nanométricas de TiO_2 sobre los materiales mesoporosos, o su incorporación a la mesoestructura^{1,2}.

Las membranas poliméricas de microfiltración pueden fungir de material mesoporoso donde se pueden incorporar las nanopartículas de TiO_2 logrando que el área superficial del catalizador sea mayor y por lo tanto se pueda incrementar su efecto catalítico; además el tamaño de poro de las membranas de microfiltración puede permitir que el flujo del reactivo que pasa a través de la membrana tenga contacto íntimo con las nanopartículas y un tiempo de contacto adecuado. Adicionalmente, el uso de membranas de microfiltración posee ventajas tales como: un control aceptable de las incrustaciones, bajo consumo de energía y bajo costo de operación³.

Variedad de membranas cerámicas modificadas con óxidos inorgánicos han sido utilizadas para el tratamiento de efluentes industriales que contienen colorantes; a pesar de que las membranas cerámicas presentan varias ventajas como alta resistencia química, mecánica y térmica con respecto a las membranas poliméricas, una seria desventaja es que tiene un alto costo. En este trabajo se comparara la degradación del colorante azul ácido 129 utilizando nanopartículas de TiO₂ soportadas en diferentes tipos de membranas poliméricas; además se compararan diferentes parámetros que pueden afectar dicho proceso tales como pH y concentración de la solución de colorante.

2. METODOLOGÍA

La solución coloidal de dióxido de titanio se preparó por hidrólisis ácida utilizando como precursor isopropóxido de titanio (IV) y una solución de ácido acético a pH 2. La solución resultante se dejó en agitación constante a 5 °C durante 24 horas, finalizado este proceso se caracterizó el tamaño de partícula obtenido.

Las partículas de óxido de titanio obtenidas fueron incorporadas a la membrana de microfiltración, por el método de inmersión, el cual consiste en sumergir la membrana en la solución coloidal, durante 30 min aplicando ultrasonido, posteriormente la membrana se seco a temperatura ambiente por 30 minutos, para posteriormente secarse en la estufa durante aproximadamente 12 horas a una temperatura no mayor a 75°C.

Una vez preparadas las membranas se probó su eficiencia fotocatalítica en la degradación (%D) del colorante azul ácido 129. La concentración de la solución de colorante empleada fue de 50 ppm, variando pH y adicionando H₂O₂ al 5%, dicha solución se permeo a través de la membrana y se aplicó luz ultravioleta, la degradación se evaluó utilizando la siguiente ecuación.

$$\%D = \frac{[\text{Permeato}]}{[\text{Alimentación}]}(100)$$

La cuantificación del colorante en las diferentes soluciones se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV-Vis, a una longitud de onda de 630 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las nanopartículas de TiO₂ se soportaron en membranas de microfiltración de diferente naturaleza química (Polietersulfona, Polisulfona, PVDF y PTFE). En la Tabla 1 se

presentan los resultados de la variación de la eficiencia catalítica en función de la naturaleza química de la membrana, tal como se muestra en la Tabla 1 la poliétersulfona (PES) permite un mayor porcentaje de degradación en comparación a la polisulfona y PVDF a pesar de que las tres tienen el mismo carácter hidrofílico, a partir de los valores de caudal obtenidos podemos entonces decir que la membrana de PES presenta un mayor grado de hidrofiliidad seguido por la membrana de PS y PVDF. Así la mayor permeabilidad de la membrana de PES permite una mayor interacción del colorante con las partículas de TiO₂.

Para el caso de las membranas hidrófobas su uso no es factible pues aún modificando su superficie con la incorporación de TiO₂ no es posible cambiar su hidrofobicidad lo cual trae como consecuencia que el permeado sea muy lento.

Tabla 1 Degradación en función del soporte polimérico

Membrana	Hidrofiliidad	Caudal Agua a 2 bar mL/min*cm ²	% degradación
Polietersulfona	hidrófila	40	30.00 %
Polisulfona	hidrófila	7.6	26.41 %
PVDF	hidrófila	6.7	25.60 %
PVDF	hidrófoba	---	25.30 %
PTFE	hidrófoba	---	5.57%

Una vez establecido el polímero que proporciona las mejores condiciones de degradación, se prosiguió a evaluar el efecto del pH en la eficiencia del proceso de degradación del colorante azul ácido 129, este factor puede relacionarse al estado de ionización que presenta el TiO₂ en solución, los grupos hidroxilo en la superficie del TiO₂ se pueden someterse a los siguientes equilibrios ácido-base^{4,5,6}:



Por lo que al realizar cambios de pH se puede influir en la adsorción de moléculas de colorante sobre las superficies de TiO₂, un paso importante para que la reacción fotocatalítica se lleve a cabo.

La degradación del colorante con respecto a diversos valores de pH en el medio de reacción para el proceso de fotocatalisis se muestra en la Figura 1.

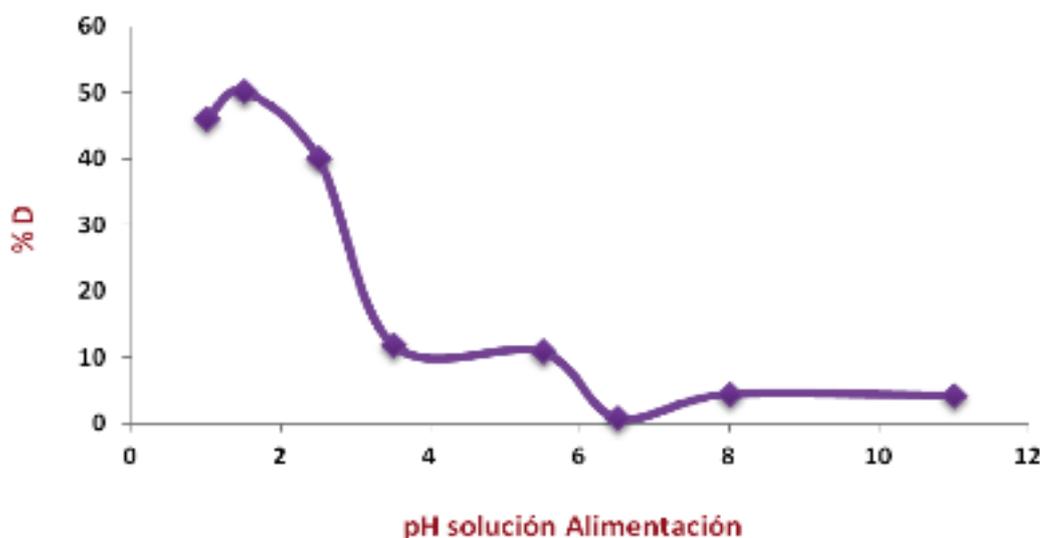


Figura 1 Variación del porcentaje de degradación en función del pH para una solución de 50 ppm del colorante

Tal como se muestra en la Figura 1 a valores bajos de pH se tiene un incremento en la degradación del colorante esto se debe a la fuerte adsorción del colorante sobre las partículas de TiO_2 como resultado de una fuerte atracción electrostática de la carga neta negativa del colorante, obteniendo que a un valor de pH de 1.5 se logra un porcentaje de degradación del 50%, para una solución de colorante de 50ppm. Por el contrario cuando se trabaja a pH alcalinos las moléculas del TiO_2 se encuentran cargadas negativamente lo que ocasiona una repulsión sobre el colorante el cual posee una carga negativa, provocando que el colorante apenas se adsorba sobre la superficie del TiO_2 disminuyendo así el proceso fotocatalítico. El TiO_2 presenta un punto de carga cero aproximadamente a un pH de 6.25-6.8^{7,8,9}, en este punto la molécula no presenta carga sobre su superficie es por eso que al evaluar la degradación del colorante a este pH se observa una degradación mínima pues no existe interacción alguna con la molécula.

También resulta importante destacar que al aumentar considerablemente la acidez de la solución el porcentaje de degradación comienza a disminuir contrario a lo que se pensaría según lo expuesto anteriormente, sin embargo esto se atribuye a que a un pH de 1 comienza a protonarse la molécula del colorante en el átomo de nitrógeno lo que provoca que la molécula adquiera una carga positiva⁶ que interaccionará con las partículas de TiO₂ en forma de repulsión evitando que se adsorba eficientemente la molécula del colorante sobre la misma disminuyendo la degradación.

Otro factor importante en el proceso de degradación de colorante es la concentración inicial del mismo, para esto se varió la concentración de colorante en un intervalo de 10 a 100 ppm a un pH de 2.5; tal como se puede observar en la Figura 2, a bajas concentraciones de colorante (10 ppm) se tienen porcentajes de degradación del 45% sin embargo, al incrementar la concentración del colorante, el porcentaje de degradación disminuye y se mantiene constante a un valor cercano al 15% (concentración de 60 ppm y superiores). Este fenómeno puede deberse a que a concentraciones bajas de colorante existe una mayor probabilidad de que dichas moléculas interactúen con las partículas de TiO₂ incrementando así el proceso fotocatalítico. Por el contrario la eficiencia disminuye por el aumento de la concentración de colorante pues los sitios activos del TiO₂ quedan cubiertos por los iones de colorante inactivando al catalizador. Por otra parte está el efecto de la luz UV, para una alta concentración de colorante una cantidad significativa de la radiación UV puede ser absorbida por las moléculas del colorante en lugar de por las partículas de TiO₂.

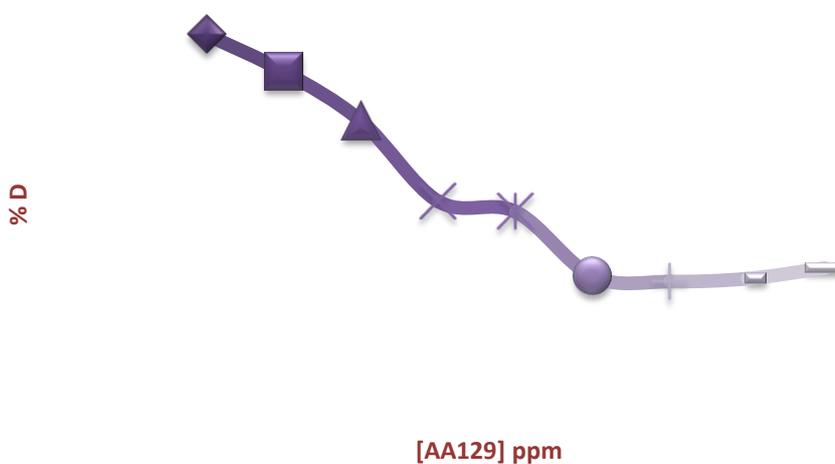


Figura 2. Porcentaje de degradación en función de la concentración de colorante, pH de trabajo 2.5.

4. CONCLUSIONES

El tipo de soporte polimérico influye significativamente en el proceso de degradación, teniendo así que el mejor soporte para las partículas de TiO_2 es el de la membrana de poliétersulfona.

El pH y la concentración inicial de la solución del colorante azul ácido 129 influyen significativamente en el proceso fotocatalítico teniendo que a pH 2 y concentraciones bajas la degradación del colorante incrementa significativamente.

5. REFERENCIAS

- ¹Imen Khouni, Benoît Marrot, Philippe Moulin, Raja Ben Amar; *Desalination* 268 (2011) 27–37.
- ²Chih-Hung Huang, Kai-Ping Chang, Hong-De Ou, Yu-Chun Chiang, E.-E. Chang, Chu-Fang Wan; *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1174–1182
- ³Somen Jana, M.K. Purkait, Kaustubha Mohanty; *Applied Clay Science* 50 (2010) 337–341.
- ⁴Mohammad Hossein Habibi, Ali Hassanzadeh, Shahla Mahdavi; *The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions*; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 172, (2005) 89–96
- ⁵Michael R. Hoffmann,* Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann; *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*; *Chem. Rev.* 95; (1995) 69-96
- ⁶Olivier Thomas, Christopher Burgess *UV-visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*; Volume 27, Pages 1-360 (2007).
- ⁷Julia Cáceres V; Tesis Doctoral *Evaluación Analítica Y Optimización De Procesos De Oxidación Avanzada En Planta Piloto Solar*; Universidad De Almería, 2002.
- ⁸Chu W, Wong CC; *The photocatalytic degradation of dicamba in TiO_2 suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations*; *Water Res.* 38;(2004) 1037-1043.
- ⁹Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter *Procesos Avanzados De Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes*; *Water Research* 38 (2004) 1037–104

EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE CU (II) EN MEDIOS ACUOSOS A TRAVÉS DE DISPOSITIVOS DE MEMBRANA LÍQUIDA SOPORTADA (MLS) Y DOS ESPECIES DE MICROALGAS (SCENEDESMUS ACUTUS Y SELENASTRUM CAPRICORNUTUM)

Erik Alberto Rodríguez Morales*, Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, Josefina de Gyves y Marciniak

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Química Analítica, Ciudad Universitaria, México, D.F., C.P. 04510, Tel: +52 (55) 56 22 37 92, Fax: +52 (55) 56 22 37 23

*e-mail: galois_44@hotmail.com

RESUMEN

En la actualidad son pocas las técnicas analíticas empleadas para evaluar la biodisponibilidad de metales tóxicos en ambientes acuosos (como gradientes difusivos en películas delgadas, DGT, y voltamperometrías de redisolución anódica, VRA, principalmente); sin embargo se ha demostrado que los sistemas de membranas líquidas soportadas (MLS) pueden ser utilizados para emular la extracción de metales por organismos biológicos. En este trabajo se evaluó y comparó la biodisponibilidad de Cu (II) bajo la influencia de diversos factores (pH, Calcio, Ácidos húmicos y Citrato) empleando dispositivos de membrana líquida soportada de fibra hueca (MLSFH) y dos especies de microalgas (Scenedesmus acutus y Selenastrum capricornutum) como sistemas biológicos de referencia. Los resultados obtenidos demuestran que la biodisponibilidad de Cu (II) decrece conforme el pH de la disolución acuosa aumenta (5.5 a 9.0) y también con la presencia de los ligantes orgánicos (ácido húmico y citratos) en los sistemas químicos y biológicos evaluados; sin embargo la presencia de Calcio, que contribuye en la dureza del agua, no tuvo un efecto significativo en la biodisponibilidad del metal tanto en los dispositivos de MLSFH como en las microalgas. Estos resultados demuestran que los dispositivos de MLSFH empleando como agente extractante al Kelex-100 pueden ser utilizados para evaluar la biodisponibilidad de Cu (II) en ambientes acuosos.

Palabras clave: Biodisponibilidad, membranas, cobre, microalgas.

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad del desarrollo de nuevas técnicas analíticas para evaluar el impacto ambiental de metales pesados en ecosistemas acuáticos ha crecido en los últimos años debido al incremento en la producción y liberación de diversos contaminantes metálicos. Una manera de evaluar el impacto de estos contaminantes en ambientes acuáticos ha sido a través del estudio de la toxicidad de metales en determinados organismos acuáticos conocidos como bioindicadores¹; sin embargo estos estudios conllevan mucho tiempo y recursos que no siempre están disponibles para evaluar este parámetro. A causa de esto se ha recurrido al estudio de la biodisponibilidad de los metales como un indicativo de su toxicidad en diversos ecosistemas.

Debido a la semejanza en los procesos de extracción con las membranas biológicas², los sistemas de membrana líquida (MLs) han demostrado ser una buena alternativa para la determinación analítica de la biodisponibilidad de diversas especies metálicas en ambientes acuáticos.

2. METODOLOGÍA

La biodisponibilidad se determinó a partir de la cantidad de sustancia (mol) del metal que atraviesa la membrana por unidad de área (cm²).

a. Estudios de biodisponibilidad empleando dos especies de microalgas (Scenedesmus acutus y Selenastrum capricornutum). Las dos especies de microalgas fueron cultivadas en un medio enriquecido (Bristol) bajo agitación constante, en un régimen de 12 horas de oscuridad y 12 horas de luz hasta la media fase de crecimiento logarítmico³, las cuáles fueron separadas por centrifugación (2500 rpm/3 min) y colocadas en el medio experimental durante 2 horas, una vez expuestas al catión metálico, las microalgas fueron separadas nuevamente por centrifugación y lavadas durante 2 min con una solución de EDTA 10⁻³ M a pH=6.0^{4, 5}, la biomasa obtenida se colocó a desecación hasta peso constante para posteriormente digerirla con HNO₃ ultrapuro a 180°C; la cantidad de Cu (II) presente en el medio acuoso y en la biomasa se determinó por espectroscopia de absorción atómica de flama (EAAF).

b. Estudios de biodisponibilidad empleando dispositivos de membrana líquida soportada de fibra hueca (MLSFH). Los dispositivos de MLSFH fueron preparados de

acuerdo al método descrito por Bautista-Flores, A.N⁶. Una membrana de Fibra hueca hidrofóbica de Polipropileno 50/280 Accuarel (Membrane GmbH, Wuppertal, Alemania) fue cortada en trozos de 15 cm, se llenó el lumen con la solución aceptora (ácido fórmico 0.01 M, pH=2.2) y fue impregnado con fenilhexano que contenía el carrier 7-(4-Etil-1-metiloctil)-8-Hidroxiquinolina (Kelex-100); el dispositivo fue colocado en el medio experimental bajo estudio (solución donadora) durante un periodo de 2 horas bajo agitación constante, posteriormente la solución aceptora fue retirada del dispositivo y diluida; la cantidad de Cu (II) presente en la solución aceptora y donadora se determinó por espectroscopia de absorción atómica de flama (EAAF).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Comparación de la cinética de extracción de Cu (II) empleando los dispositivos de MLSFH y dos especies de microalgas (*Scenedesmus a.* y *Selenastrum c.*). Como se observa en la Figura 1, la cantidad de Cu (II) máxima extraída fue mayor para los dispositivos de MLSFH (alrededor de 4.8×10^{-8} mol/cm²) que para los sistemas biológicos, siendo estos de 5.4×10^{-10} mol/cm² para *Selenastrum capricornutum* y *Scenedesmus acutus*, respectivamente. También se determinó que la cantidad de Cu (II) extraída permanece constante a partir de 2 hrs para las MLSFH y de 4 hrs para las dos especies de microalgas.

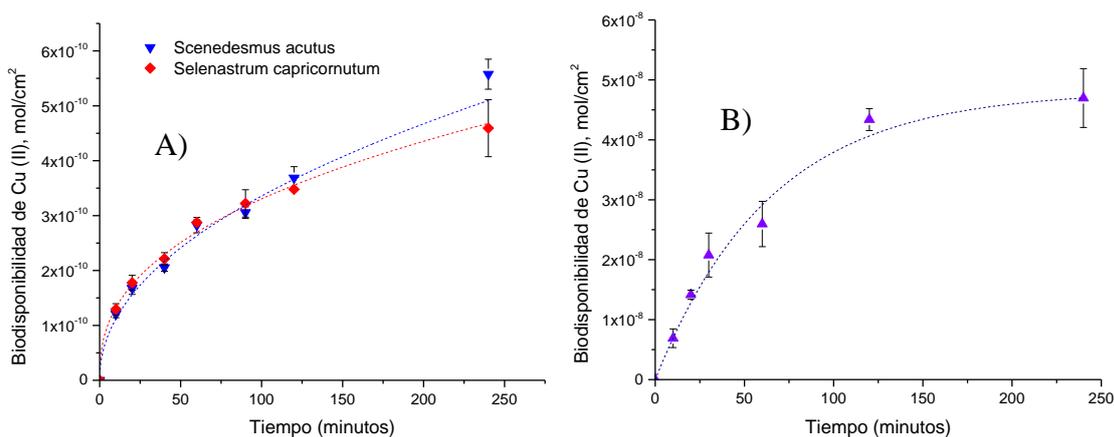


Figura 1. A) Cinética de extracción de Cu (II) por *Scenedesmus acutus* y *Selenastrum Capricornutum* y B) por los dispositivos de MLSFH

3.2 *Diseño experimental 2⁴ para la evaluación de factores significativos en la biodisponibilidad de Cu (II)*. Con el propósito de evaluar el comportamiento de los 3 sistemas (MLSFH y dos especies de microalgas) a determinadas condiciones experimentales, se estudió la biodisponibilidad de Cu (II) bajo la influencia de 4 factores que en diversos estudios de toxicidad y biodisponibilidad han mostrado una influencia significativa⁷⁻¹¹, para ello se realizó un diseño experimental de 2 niveles (+1 y -1) y 4 factores (pH, [Ca (II)], ácidos húmicos y ácido cítrico) para cada sistema estudiado (Tabla 1).

Tabla 1. *Diseño experimental 2⁴ para estudiar la influencia de 4 factores en la biodisponibilidad de Cu (II) por los dispositivos de MLSFH y dos especies de microalgas*

Experimento	P H	[Ca (II)]	AH	Ac. Cítrico
		mg/L	mg/L	M
A	-1	1	1	-1
B	1	-1	1	-1
C	-1	-1	-1	1
D	-1	1	-1	-1
E	-1	1	1	1
F	1	-1	-1	-1
G	1	1	-1	-1
H	-1	-1	1	-1
I	-1	-1	1	1
J	-1	1	-1	1
K	-1	-1	-1	-1
L	1	1	1	-1
M	1	-1	1	1
N	1	1	-1	1
O	1	-1	-1	1
P	1	1	1	1

DONDE:

Factor	Nivel (-1)	Nivel (+1)
pH	5.5	6.7
[Ca (II)]	12 mg/L	100 mg/L
Ácidos Húmicos (AH)	1 mg/L	12 mg/L
Ácido cítrico	10 ⁻⁶ M	10 ⁻⁴ M

Un primer análisis de los resultados de este diseño experimental se presenta en la Figura 2, donde se observa que las mayores respuestas (biodisponibilidad) para los tres sistemas se presentan en los experimentos D, F, G y K, lo cual nos indica primariamente que el Ca (II) y el pH de son los factores que tienen la menor influencia en la biodisponibilidad de Cu (II); de la misma manera los mínimos de la respuesta para los 3 sistemas se encuentran en los experimentos B, I, M y P principalmente, lo cual nos indica que los factores más significativos en la biodisponibilidad resultaron ser los ligantes orgánicos Ácidos húmicos (AH) y Ácido cítrico, disminuyendo de esta forma la cantidad de Cu (II) biodisponible.

Este primer análisis se comprobó estadísticamente a través del análisis del diseño experimental empleando el programa estadístico Statgraphic centurion XVI, se encontró de acuerdo a los gráficos de Pareto que los ligantes orgánicos (ácidos húmicos y ácido cítrico) fueron los 2 factores principales, debido a que disminuyen la biodisponibilidad de Cu (II) en los 3 sistemas.

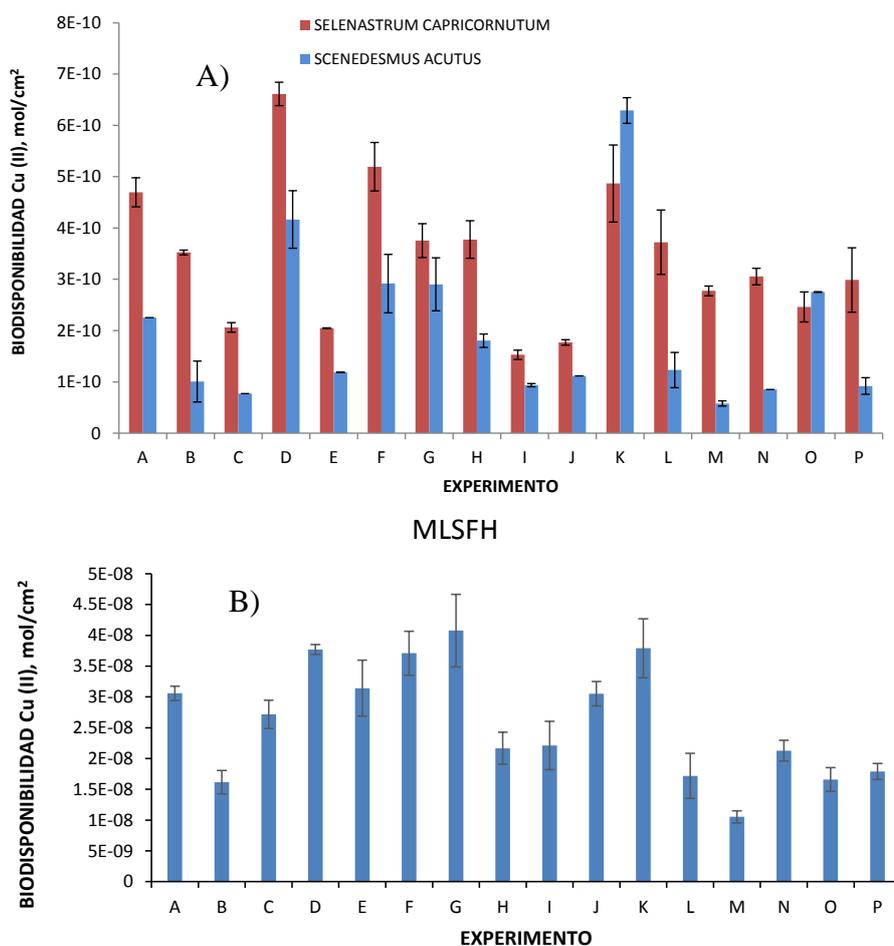


Figura 2. Cantidad de Cu (II) biodisponible (mol/cm^2) del diseño experimental 2^4 , A) Microalgas (*Scenedesmus a.*, *Selenastrum c.*) y B) Dispositivos de MLSFH

Este primer análisis se comprobó estadísticamente a través del análisis del diseño experimental empleando el programa estadístico Statgraphic centurion XVI, en la Figura 3 se observan las gráficas de Pareto para cada uno de los sistemas estudiados. Los gráficos de Pareto de los 3 sistemas (Figura 3) demostraron que los ligantes orgánicos (ácidos húmicos y ácido cítrico) fueron los 2 factores principales que tienen una influencia significativa negativa en la biodisponibilidad de Cu (II) en los 3 sistemas (decreciendo la concentración de Cu (II) internalizado) bajo las condiciones del diseño experimental. A pesar de que se ha reportado que el calcio disminuye de una manera significativa la toxicidad de metales pesados, en este análisis bajo estas concentraciones de Ca (II) no se observó una influencia significativa en alguno de los 3 sistemas, este resultado se puede explicar debido a que se empleó CaCl_2 y no CaCO_3 , la cual es la sal de elección en la mayoría de los estudios realizados sobre la dureza del agua, por esta razón se pretende evaluar la influencia de algunos iones inorgánicos en la biodisponibilidad de metales pesados.

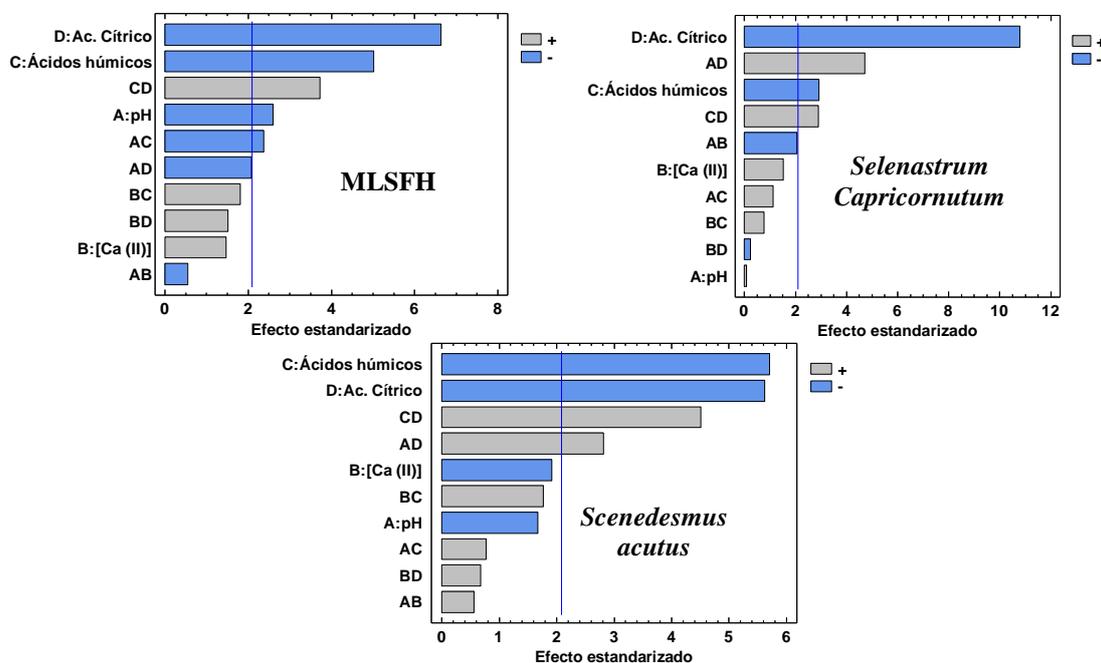


Figura 3. Gráfico de Pareto del diseño experimental 2^4 para los 3 sistemas bajo estudio (MLSFH, *Selenastrum Capricornutum* y *Scenedesmus acutus*)

Los niveles altos y bajos se tomaron bajo los criterios de límites máximos permitidos en ambientes acuáticos, excepto para pH de la solución acuosa, debido a que el experimento se realizó bajo condiciones de amortiguamiento empleando una sola sustancia buffer (MES, $pK_a = 6.1$), procurando emular el pH en aguas naturales (pH alrededor de 7). A pesar de que el pH en este diseño no presentó una influencia significativa bajo este intervalo estudiado (excepto para los dispositivos de MLSFH), se decidió evaluar este parámetro de manera individual.

3.3 Influencia del pH en la biodisponibilidad de metales. Se decidió evaluar la influencia del pH en los 3 sistemas debido a que es uno de los parámetros más importantes que influyen en la biodisponibilidad de cationes metálicos, para ello se evaluó un intervalo de pH entre 5.5 y 9 bajo condiciones de amortiguamiento (MES y TRIS).

Al comparar las gráficas de la Figura 4, se observó que solamente la especie de *Scenedesmus acutus* y el dispositivo de MLSFH se comportan de manera similar, debido a que al incrementar el pH de la disolución acuosa se observó un decremento en la biodisponibilidad del Cu (II) en ambos sistemas, este decremento se atribuye a la desaparición de la especie libre como se observa en el diagrama de abundancia relativa (Gráfica D de la Figura 4) lo que refuerza la teoría del ion libre, la cual nos dice que el ion libre es la especie que resulta más tóxica para cualquier organismo acuático, sin embargo al observar la gráfica de la microalga *Selenastrum capricornutum*, se observa un comportamiento totalmente distinto, debido a que se presentan dos máximos que nos indican posiblemente la presencia de 2 especies de Cu (II) que atraviesan la membrana biológica con mucho mayor facilidad que la especie libre, incrementando de esta manera la biodisponibilidad de Cu (II).

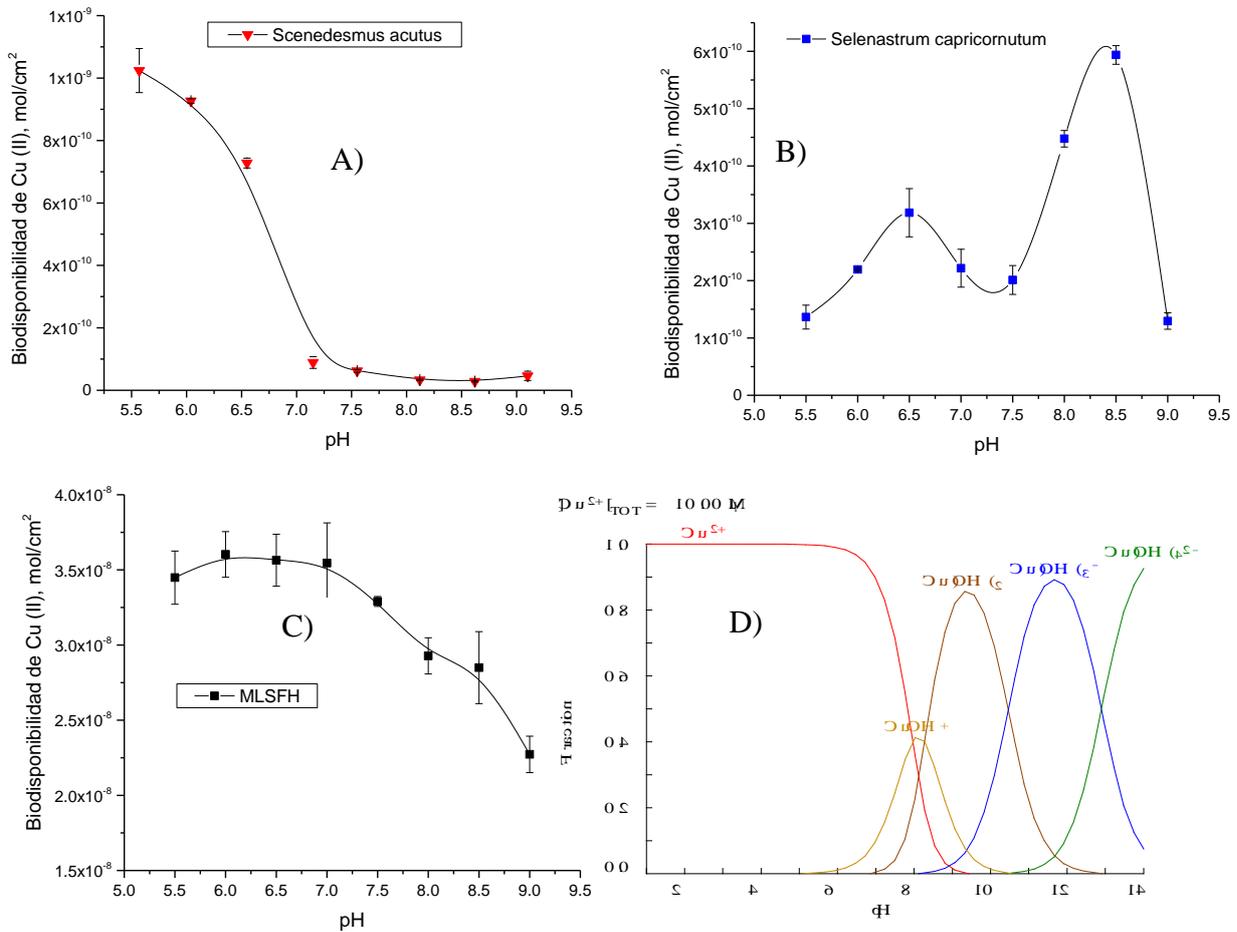


Figura 4. Influencia del pH en los 3 sistemas bajo estudio (*Scenedesmus acutus*, *Selenastrum capricornutum* y MLSFH). La Gráfica D) muestra el diagrama de abundancia relativa de las especies solubles presentes a distintos valores de pH

3.4 Influencia de los ácidos húmicos en la biodisponibilidad de Cu (II). Debido a que la presencia de ácidos húmicos (AH) en sistemas acuáticos fue uno de los factores más importantes en la biodisponibilidad de Cu (II) como se demostró en experimentos anteriores se evaluó su efecto de manera individual incrementando la cantidad de AH en un intervalo de 2 a 14 mg/L, así como la evaluación de su cinética de extracción en presencia de este ligante orgánico (Figura 5).

Como se demuestra en la Figura 5-A al incrementar la cantidad de AH en la solución acuosa, la cantidad de Cu (II) biodisponible es cada vez menor, esto nos indica la capacidad que tiene este catión metálico de formar complejos inertes con los ácidos húmicos, impidiendo la extracción de este metal y por lo tanto evitando posible daño tóxico en la microalga.

Este efecto también se puede apreciar al observar la cinética de internalización de Cu (II) con y sin presencia de AH (Figura 5-B), donde se observa un decaimiento de la cantidad de Cu (II) internalizada muy similar a lo observado para los sistemas de membranas líquidas.

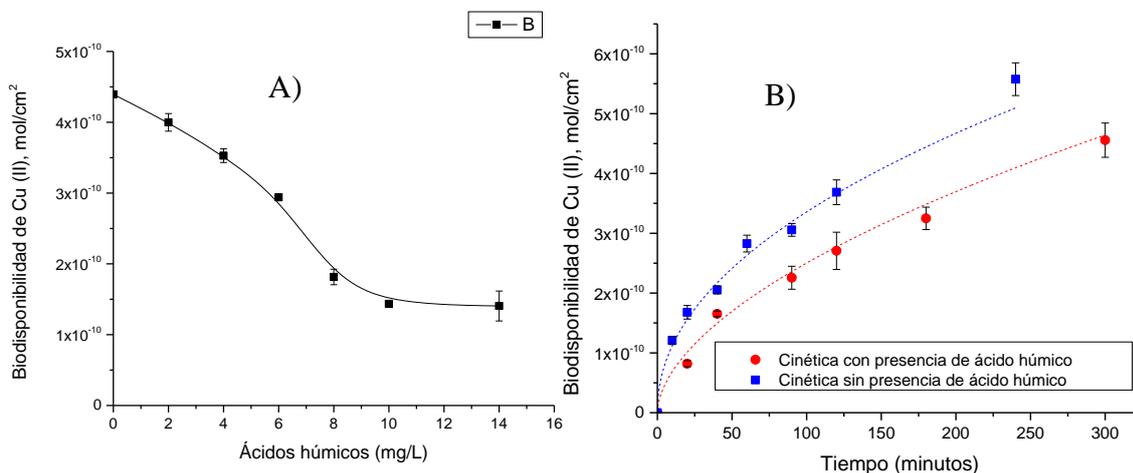


Figura 5. A) Influencia de la concentración de AH en la extracción de Cu (II) por *Scenedesmus acutus*, B) Cinética de extracción de Cu (II) con/sin la presencia de 12 mg/L de ácidos húmicos

4. CONCLUSIONES

- Se determinó que las cinéticas de extracción de Cu (II) por ambas especies de microalgas (*Scenedesmus acutus* y *Selenastrum capricornutum*) es muy similar, alcanzando una extracción máxima de $\approx 5.4 \times 10^{-10}$ mol de Cu (II)/cm², mientras que los dispositivos de MLSFH alcanzaron una extracción máxima de 4.8×10^{-8} mol/cm².
- A través de un diseño experimental 2⁴ realizado en los 2 sistemas bajo estudio (microalgas y MLSFH) se determinó que los ligantes orgánicos (ácidos húmicos y ácido cítrico) disminuyen la cantidad de Cu (II) internalizado, mientras que la presencia de Ca (II) no influyó de manera significativa en la biodisponibilidad del Cu (II).
- El efecto del pH se evaluó en los tres sistemas bajo estudio y se observó un decremento de la cantidad de Cu (II) internalizado al incrementarse el pH de la solución acuosa para la especie *Scenedesmus acutus* y los dispositivos de MLSFH, el cual se atribuyó a la presencia del ion libre en la fase acuosa, en cambio para la especie *Selenastrum capricornutum* se observó un comportamiento distinto a esta teoría debido

que se obtuvieron dos máximos que posiblemente nos indican la presencia de especies de Cu (II) que facilitan su transporte a través de la membrana biológica.

5. AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen el apoyo financiero proporcionado por el proyecto CONACYT 80619. Erik Alberto Rodríguez Morales expresa su agradecimiento por la beca otorgada de Doctorado.

6. REFERENCIAS

- ¹Miller, W.E., et al. Selenastrum Capricornutum Printz algal assay bottle test. Experimental design, application and data interpretation protocol. U.S. EPA. Corvallis, Oregon, 1978.
- ²Buffle, J. and Horvai, G. In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation. John Wiley & Sons, Ltd. England, 2000.
- ³www.utex.org
- ⁴Bayen, S., et al. Anal. Chim. Acta. 576 (2006): 267-273.
- ⁵Slaveykova, V.I. and Wilkinson, K.J. Environ. Sci. Technol. 36 (2002): 969-975.
- ⁶Bautista-Flores, A.N., et al. J. Membr. Sci. 363 (210):180-187
- ⁷Franklin, N.M., et. al. Toxicol. Chem. 21 (2002): 742-751.
- ⁸Stokes, P.M., et al. Environmental Health Perspectives. 63 (1985): 79-87.
- ⁹Campbell, P.G. and Stokes, P.M. Biota. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 42 (1985): 2034-2049
- ¹⁰Pagenkopf, G.K., et al. Environ. Sci. Technol. 46 (1983): 469-476.
- ¹¹Koukal, B., et. al. Chemosphere 53 (2003): 953-961.

ESTUDIO DE LA CLARIFICACIÓN DE HIDROLIZADOS DE BAGAZO DE CAÑA POR ULTRAFILTRACIÓN TANGENCIAL CON MEMBRANAS CERÁMICAS

Luis David Mendoza Galan^a, José Armando Vargas García^{a*}, Verónica Saucedo Rivalcoba^a, Gerardo Villalva Fragoso^a

^aInstituto Tecnológico Superior de Tierra Blanca, Prol. Ave. Veracruz s/n Col. Pemex 95180, Tierra Blanca, Veracruz, México.

*e-mail: antrax_ibq@yahoo.com

RESUMEN

En este proyecto se evaluó la clarificación de hidrolizados de bagazo de caña por ultrafiltración tangencial con membranas cerámicas. El desempeño de las membranas durante el proceso se evaluó en términos de flux de permeado, resistencia de la membrana al transporte y calidad del clarificado (reducción de color, concentración de azúcares y reducción de agentes inhibitorios). Los resultados sugirieron que los valores más altos de flux de permeado y la menor resistencia al transporte se presentaron con un flujo de alimentación de 1000 ml.min⁻¹ y a presión transmembrana de 15 PSI. La detoxificación preliminar, mejoró significativamente el flux de permeado, la reducción de la capa de polarización y por ensuciamiento de la membrana, así como la calidad del hidrolizado. En este sentido, la aplicación de membranas cerámicas mejoró los resultados obtenidos con membranas poliméricas: reducción de color y de agentes inhibitorios mayor al 95% (99.54, 95.07, 99.25 y 99.35% para color, ácido acético, fenoles y furanos respectivamente) y con una mínima pérdida de azúcares (3.05%). La UF tangencial con membranas cerámicas mejoró la calidad del hidrolizado clarificado en comparación con lo obtenido en membranas poliméricas, con la ventaja adicional de la reducción en la resistencia al transporte.

Palabras clave: Membranas cerámicas, clarificación, hidrolizados de bagazo de caña.

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de bagazo de caña es una alternativa en la producción de bioetanol para el sector energético que además permite minimizar el impacto ambiental por el manejo de efluentes de la industria azucarera y/o alimentaria ¹⁻³. No obstante, su aplicación en la producción de bioetanol esta condicionada a la remoción de agentes inhibitorios (furanos, fenoles y ácido acético) producto de la hidrólisis química, así como a la concentración de los azúcares fermentables presentes en los hidrolizados ⁴⁻⁶. La remoción de sólidos suspendidos en hidrolizados de bagazo de caña (BH) por métodos convencionales (detoxificación química y evaporación térmica) promueve la formación de flóculos y sedimentos; generando bajos rendimientos en azúcares fermentables y en la remoción de los agentes inhibidores ⁷. En este sentido los procesos de membranas han ganado aceptación en el sector alimentario debido a sus múltiples beneficios como: la remoción selectiva de componentes, la operación a condiciones normales y el no presentar cambios de fase debido a efecto térmico ⁸⁻¹⁰. La estrategia secuencial de pretratamiento fisicoquímico y un proceso de membrana se ha utilizado exitosamente en la clarificación de jugos de fruta y soluciones alimentarias ¹¹⁻¹⁴, y ha sido estudiada previamente por parte de este grupo de trabajo. En este sentido, el pretratamiento secuencial permitió obtener una reducción de color y de los agentes inhibitorios mayor al 90% (97.16, 91.46, 98.5 y 99.0% para color, ácido acético, fenoles y furanos respectivamente) y con una mínima pérdida de azúcares (3.9%) utilizando membranas poliméricas de Polietersulfona (PES) de 150 kDa en flujo pistón. No obstante, una problemática con el uso de membranas poliméricas es que debido a su estructura son fácilmente deformables a elevados flujos de alimentación, temperaturas y presiones transmembrana, y son susceptibles a lavados químicos. En comparación con las membranas poliméricas, las membranas inorgánicas (cerámica y mineral) presentan una mayor estabilidad física y química, y su estructura granular e indeformable permite su aplicación en mayores rangos de condiciones de operación ¹⁵. Por otra parte la principal problemática en los procesos de membrana es el decremento en el flux debido al ensuciamiento en la membrana. Sin embargo, el efecto del ensuciamiento de la membrana puede ser disminuido por la selección adecuada del material de la misma y el modo de operación durante el proceso, en combinación con estrategias de pretratamiento de la alimentación ¹⁶.

Por lo que en este proyecto se evaluó el uso de tecnologías de membranas y detoxificación fisicoquímica como estrategias de pretratamiento en hidrolizados de bagazo de caña para la producción de bioetanol.

2. METODOLOGÍA

2.1 Hidrólisis ácido del bagazo de caña.

El bagazo de caña (BC) utilizado fue obtenido del ingenio Adolfo López Mateos (zafra 2007-2008) con una composición de 32.87% de celulosa, 36.74% de hemicelulosa y 5.95% de lignina. Este fue secado a 100°C, triturado en un molino de martillos y tamizado a un tamaño de partícula de ≥ 4.75 mm. Posteriormente fue sometido a hidrólisis con ácido sulfúrico al 2% (v/v) en una relación sólido-líquido de 1:6 bajo las siguientes condiciones de operación: T= 121°C, P=15 psi y t=40 min; utilizando una autoclave vertical Yamato Sterilizer M201. Finalmente el hidrolizado ácido (BH) se obtuvo por escurrimiento y prensado con una prensa de pistón hidráulico.

2.2 Detoxificación fisicoquímica-Ultrafiltración.

La detoxificación fisicoquímica del BH se realizó por ajuste del pH primero llevando este a pH 10 con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y segundo a pH 5.5 con H_2SO_4 (BHN). Posteriormente el BHN fue puesto en contacto con carbón activado al 2% durante 30 min y se filtró con papel filtro Wattman del número 2 (BHNCA). La clarificación del BHN y BHNCA fue realizada con una membrana cerámica tubular Membralox (TiO_2) de Ultrafiltración (UF) con $D_p=200$ kDa a presión transmembrana de 5, 10 y 15 PSI, y flujo de alimentación de 500, 750 y 1000 mlmin^{-1} , utilizando un sistema tubular tangencial Membralox 1T1-70 (Figura 1). El flux de permeado se obtuvo por la evolución en la ganancia de peso del permeado mediante el programa Windwedge (ver 3.0, TAL Technologies Inc.).

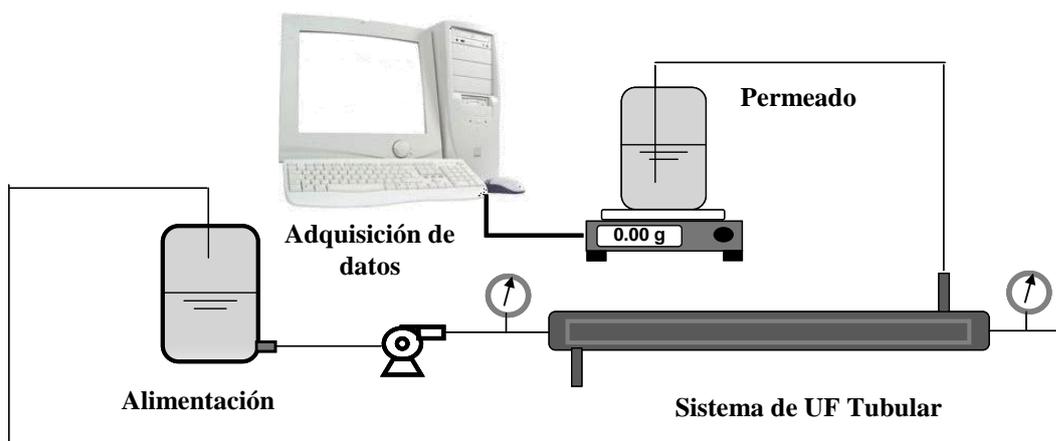


Figura 1. Sistema de UF tangencial.

2.3. Propiedades de Transporte

Las propiedades de transporte en la UF se determinaron utilizando el Modelo de Resistencias en Serie ($J = \frac{PTM}{\mu(RM + RCP + RF)}$)¹⁷. La resistencia de la membrana (RM) fue determinada a través del flux de permeado (J) con agua desionizada previo a cada condición experimental, mientras que la resistencia total (RT) se obtuvo a partir de flux de permeado estabilizado durante la ultrafiltración del BHN y BHNCA a las condiciones evaluadas. Al final de cada experimento de UF nuevamente se evaluó el flux de permeado con agua desionizada bajo las mismas condiciones de operación para estimar la resistencia debido a la polarización de la concentración (RCP). Esta información permitió entonces obtener la resistencia por ensuciamiento (RF) a partir de $RT = RM + RCP + RF$.

2.4 Calidad del clarificado

La calidad del clarificado se evaluó en términos de reducción de color, concentración de azúcares y reducción de agentes inhibitorios (ácido acético, fenoles y furanos) en cada etapa de la detoxificación fisicoquímica y en la clarificación con UF. Las determinaciones de ácido acético, color, azúcares reductores, fenoles y furanos se determinaron por el método volumetría ácido base (AOAC 939.05)¹⁸ y por los métodos espectrofotométricos ICUMSA ($\lambda = 420 \text{ nm}$)¹⁹, DNS (ácido 3,5-dinitrosalicílico a $\lambda = 540 \text{ nm}$)²⁰, azul de prusiano ($\lambda = 700 \text{ nm}$)²¹ y furanos en hidrolizados ácidos ($\lambda = 284, 320 \text{ nm}$)²² respectivamente.

La determinación de ácido acético se realizó utilizando NaOH (1N) como agente de valoración y fenolftaleína (1%) como indicador. Para la medición de color se ajustó el pH de la muestra a 7 con NaOH (0.1N) y posteriormente se midió absorbencia. Mientras que para la determinación de azúcares reductores, polifenoles y furanos se realizó una curva calibración utilizando estándares de glucosa, hidroquinona y furfural. Todos los análisis se realizaron por triplicado, y los métodos fueron validados utilizando la ecuación de la recta y/o soluciones de concentración conocida de acuerdo a cada caso.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Efecto del pretratamiento y de las condiciones de hidrodinámicas sobre el flux de permeado y las propiedades de transporte

Los resultados del efecto del pretratamiento y de las condiciones hidrodinámicas sobre el flux de permeado se muestran en la Figura 2. Los valores de flux de permeado más altos se presentaron a la velocidad de alimentación de 1000 mLmin^{-1} y con una presión de operación de 15 PSI. Los resultados de la figura 2 también permiten observar una dependencia lineal del flux de permeado a PTM entre 5 and 15 PSI. En este rango de presión se observa que el flux de permeado incrementó con incrementos de PTM. En estas condiciones un flux limitante (nivel máximo) es alcanzado a la PTM=15 PSI, sin embargo puede observarse que posterior a este valor, incrementos en la PTM durante la UF no promovieron incrementos significativos sobre el flux de permeado del BHNCA.

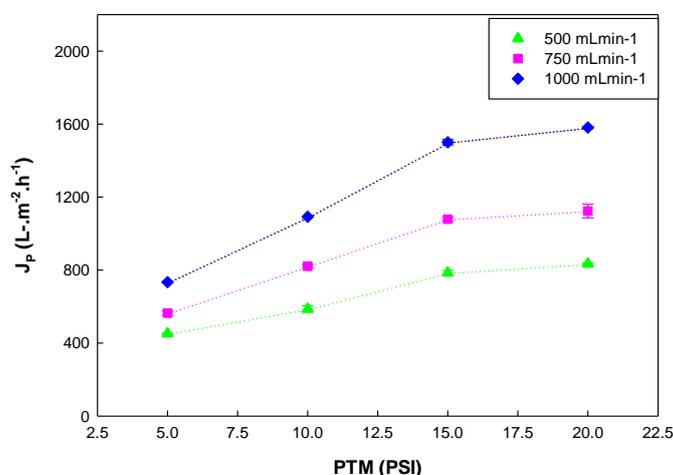


Figura 2. Efecto de la velocidad de alimentación y de la presión transmembrana sobre el flux de permeado en la UF de BHNCA.

En este contexto, el flux limitante se relaciona con el fenómeno de polarización de la concentración que se presenta durante el transporte y la acumulación de sólidos. Esto ocurre debido a la generación de un gradiente de concentración y una capa viscosa en el seno del líquido en la interfase con la superficie de la membrana, debido al rechazo al transporte por el material acumulado, generando que la resistencia al flux de permeado no sólo sea ofrecida por la membrana, sino también por el ensuciamiento y la capa de polarización durante el proceso¹⁴.

Por otro lado se realizaron experimentos de UF para la clarificación del BHNCA, BHN a PTM =15 PSI (Figura 3) con velocidad de alimentación de 1000 mL min⁻¹. Los resultados permiten observar una zona de decaimiento de flux de permeado durante los primeros 30 min del proceso independientemente de la solución evaluada. Posterior a este se observa una zona de flux constante hasta el final de la experimentación, con una reducción del flux de permeado de 10.67 % para BHNCA % y de 24.70% para BHN en relación al obtenido con agua desionizada a las mismas condiciones de operación.

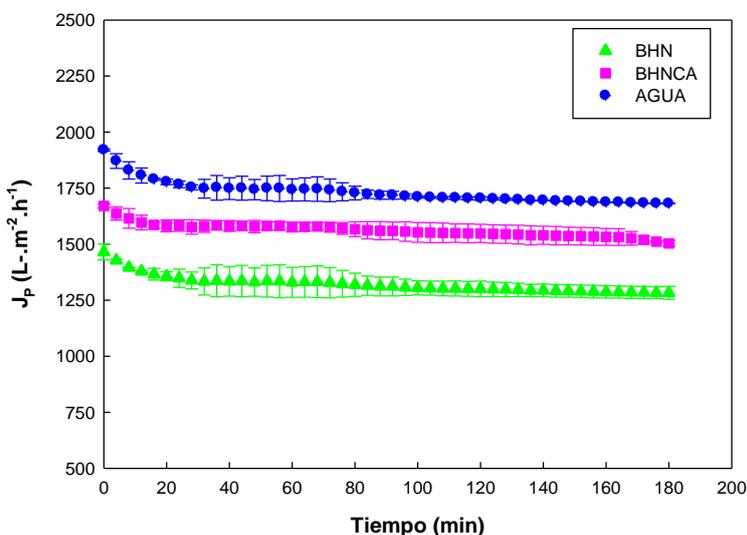


Figura 3. Efecto del pretratamiento sobre el flux de permeado durante la UF con la membrana cerámica de 200 kDa a velocidad de alimentación de 1000 mL min⁻¹ y PTM=15 PSI

Lo anterior coincide con lo reportado, donde se presentan reducciones de flux entre un 10 y 20 % para jugos de fruta y soluciones alimenticias con un bajo contenido de sólidos suspendidos, mientras que para fluidos con un mayor contenido de este componente la reducción del flux de permeado se encuentra entre el 20 y 35.

Lo anterior se ha atribuido principalmente a efectos de viscosidad, y al fenómeno de ensuciamiento y polarización de la concentración en la superficie de la membrana^{8, 13, 14}.

Los resultados obtenidos del efecto del pretratamiento sobre las propiedades de transporte durante la UF del BHNCA se muestran en la Tabla 1. El análisis de los datos experimentales utilizando el modelo de resistencias en serie indicó que incrementos en la presión transmembrana y en la velocidad de alimentación promovieron la reducción de la capa de polarización. Puede observarse también que la membrana cerámica permitió incrementar el flux de permeado al doble del obtenido previamente con la membrana de PES en este grupo de trabajo a una misma PTM (15PSI) con una reducción significativa en la resistencia ofrecida por la capa de polarización. El mayor impacto sobre la resistencia total al transporte (RT) fue ofrecida por la polarización de la concentración (RCP) independientemente de la velocidad de alimentación y de la PTM evaluada.

Tabla 1. Efecto del pretratamiento sobre las propiedades de Transporte

Alimentación	Dp (kDa)	PTM (PSI)	QF (mLmin ⁻¹)	J _P (L.m ⁻² .h ⁻¹)	% Contribución a RT		
					RM	RF	RCP
BHNCA	200 TiO ₂	5	500	451.67	4.58	23.78	71.64
			750	564.34	7.18	27.15	65.67
			1000	733.64	9.47	29.94	60.56
		10	500	587.03	4.16	31.81	64.03
			750	821.83	6.75	33.96	59.29
			1000	1091.66	8.18	36.21	55.61
		15	500	785.4	3.46	34.78	61.76
			750	1078.90	5.12	36.78	58.1
			1000	1500.63	6.94	39.51	53.55
BHNCA	150 (PES)	15	5	331.45	7.47	14.85	77.68
			10	473.07	5.58	18.01	76.41
			15	721.06	4.03	19.53	76.44

3.2. Efecto del pretratamiento sobre la calidad del clarificado

En la tabla 2 se resumen los resultados obtenidos del efecto del pretratamiento sobre la calidad del clarificado aplicando la membrana cerámica de 200kDa. De manera similar a lo obtenido previamente por este grupo de trabajo con la membrana de PES (150 KDa), la detoxificación fisicoquímica del BH previa a la UF, mejoró el flux de permeado, la remoción de sólidos y la calidad del hidrolizado clarificado. La aplicación de la membrana cerámica en la clarificación del BHC permitió mejorar los resultados obtenidos para la calidad del hidrolizado clarificado con membranas poliméricas. Se obtuvieron valores de reducción de color y de los agentes inhibitorios en los hidrolizados clarificados mayor al 95% (99.54, 95.07, 99.25 y 99.35% para color, ácido acético, fenoles y furanos respectivamente) y con una mínima pérdida de azúcares (3.05%). Estos resultados, permiten observar que al igual que con las membranas poliméricas, la mayor remoción se presentó para fenoles y sólidos solubles responsables del color y la formación de flóculos y sedimentos durante la concentración de los hidrolizados cuando se clarificó con la membrana cerámica, los cuales son la de la formación.

Por otra parte, se sugiere que la remoción de ácido acético y furanos se presentó en mayor grado que con las membranas poliméricas debido al mayor carácter hidrofílico y resistencia química y mecánica de las membranas cerámicas que permitió una mayor interacción soluto-superficie frente a estos compuestos.

Tabla 2. Efecto del pretratamiento sobre la calidad del clarificado con la membrana cerámica.

Alimentación	Azúcares reductores (gL ⁻¹)	% Red. De Color	Agentes inhibidores (gL ⁻¹)		
			Ac. Acético	Fenoles	Furanos
BH	36.78	NO	5.34	1.92	0.51
BHN	37.42	33.23	2.45	0.17	0.16
BHNCA	34.57	94.68	0.83	0.08	0.009
BHNCA-UF (TiO ₂)	35.65	99.54	0.26	0.014	0.003
BHNCA-UF (PES)	33.91	97.16	0.49	0.03	0.004

4. CONCLUSIONES

El pretratamiento secuencial mejoró el flux de permeado, la remoción de sólidos y la calidad del hidrolizado clarificado. El MRS indicó que la resistencia por la polarización de la concentración (RCP) promovió el mayor impacto sobre la resistencia total al transporte (RT). Por otra parte, los resultados sugirieron que incrementos en la PTM y en la velocidad de alimentación promovieron la reducción de la capa de polarización, lo cual promovió incrementos en el flux de permeado. Los valores de flux de permeado más altos y por la polarización de la concentración se presentó a 1000 mLmin⁻¹ y a presión transmembrana de 15 PSI. La aplicación de membranas cerámicas como estrategia de pretratamiento mejoró los resultados obtenidos previamente con membranas poliméricas de PES en este grupo de trabajo, con la ventaja adicional de su resistencia química y mecánica.

5. REFERENCIAS

- ¹Walker G., Bioethanol: Science and Technology of fuel alcohol, (2010), Ventus Publishing Aps
- ²Nigam P. S., Singh A., Production of liquid biofuels from renewable resources, *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, (2011), 52-68.

- ³Dias M. O. S., Cunha M. P., Jesus C. D. F., Rocha G. J. M., Pradella J. G. C., Rossell C. E. V., Filho R. M., Bonomi A., Second generation ethanol in Brazil: Can it compete with electricity production?, *Bioresource Technology*, 102 (2011), 8964-8971.
- ⁴Chandel A. K., Kapoor R.K., Singh A., Kuhad R.C., Detoxification of sugarcane bagasse hydrolysate improves ethanol production by *Candida shehatae* NCIM 3501, *Bioresource Technology*, 98 (2007), 1947-1950
- ⁵Njoku S.I., Ahring B.K., Uellendahl H., Pretreatment as the crucial step for a cellulosic ethanol biorefinery: Testing the efficiency of wet explosion on different types of biomass, *Bioresource Technology* 124 (2012) 105–110.
- ⁶Ortiz-Muñiz B., Rasgado-Mellado J., Solis-Pacheco J., Nolasco-Hipolito C., • J. M. Dominguez-González J. M., Aguilar-Uscanga G., Evaluation of the tolerance of acetic acid and 2-furaldehyde on the growth of *Pichia stipitis* and its respiratory deficient. *Bioprocess Biosyst Eng* DOI 10.1007/s00449-014-1183-8.
- ⁷Mussatto S. I., Roberto I. C., Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review, *Biosource Technology* 93 (2004) 1–10.
- ⁸Cassano A., Conidi C., Timpone R., D'Avella M., Drioli E., A membrane-based process for the clarification and the concentration of the cactus pear juice, *Journal of Food Engineering*, 80 (2007) 914-921.
- ⁹Hongvaleerat C., Cabral L., Dornier M., Reynes M., Ningsanond S., Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation, *Journal of Food Engineering*, 88 (2008), 548-552.
- ¹⁰Madaeni S., Zereshki S., Energy consumption for sugar manufacturing. Part I: Evaporation versus reverse osmosis, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 1270-1276.
- ¹¹Goulas A. K., Kapasakalidis P. G., Sinclair H. R., Rastall R. A., Grandison A. S., Purification of oligosaccharides by nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 209 (2002), 321-335.
- ¹²Kiss I., Vatai G., Bekassy E., Must concentrate using membrane technology, *Desalination*, 162 (2004), 295-300.
- ¹³Cassano A., Jiao B., Drioli E., Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrane process, *Food Research International*, 37 (2004) 139-148.

- ¹⁴Onsekizoglu P., Sabas K., Jale M., Clarification and the concentration of apple juice using membrane processes: A comparative quality assessment, *Journal of membrane Science*, 352 (2010) 160-165.
- ¹⁵Brodard F., Romero J., Belleville M.P., Sánchez J., Combe-James C., Dornier M., Ríos G.M., New hydrophobic membranes for osmotic evaporation process, *Separation and Purification Technology* 32 (2003) 3–7.
- ¹⁶Vladisavljevic G.T, Vukosavljevic P., Bukvić B. 2003. Permeate flux and fouling resistance in Ultrafiltration of despectinized apple juice using ceramic membranas. *Journal of Food Engineering*. 60: 241-247.
- ¹⁷Cheryan M., *Ultrafiltration Handbook*. (1986), Ed Technomic Publishing Corp.
- ¹⁸AOAC. 939.05., 2000., *Oficial Methods of Analisis*. (Ed. Horwitz, W), Gaithersburg, Maryland EUA.
- ¹⁹NMX-F-526-1992. Industria azucarera. Determinación de color por absorbancia en azúcares blancos. Método de prueba.
- ²⁰Miller, G.L., 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analitical Chemistry*., 31: 426 – 428.
- ²¹Graham, H.D., 1992. Stabilization of the Prussian blue color in the determination of polyphenols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 40: 801-805.
- ²²Martinez, A., Rodriguez, M.E., York, S.W., Preston, J.F., Ingram, L.O., 2000, Use of UV Absorbance To Monitor Furans in Dilute Acid Hydrolysates of Biomass. *Biotechnology Progress*. 16: 637 – 641.

USO DE TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS Y DETOXIFICACIÓN FÍSICOQUÍMICA COMO ESTRATEGIAS DE PRETRATAMIENTO EN HIDROLIZADOS DE BAGAZO DE CAÑA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL

Gerardo Villalva Fragoso^a, José Armando Vargas García^{a*},
Verónica Saucedo Rivalcoba^a

^aInstituto Tecnológico Superior de Tierra Blanca, Prol. Ave. Veracruz s/n Col.
Pemex 95180, Tierra Blanca, Veracruz, México.

*e-mail: antrax_ibq@yahoo.com

RESUMEN

En este proyecto se evaluó el uso de tecnologías de membranas y la detoxificación fisicoquímica como estrategias de pretratamiento en hidrolizados de bagazo de caña (BHC) para la producción de bioetanol. El efecto del pretratamiento secuencial (detoxificación fisicoquímica-Ultrafiltración) se evaluó en términos de flux de permeado y resistencia de la membrana al transporte, calidad del clarificado (reducción de color), concentración de azúcares y reducción de agentes inhibitorios en el BHC. Los resultados obtenidos mostraron que los valores mayores de flux de permeado y la menor resistencia al transporte se presentó con la membrana de 150 kDa y a presión transmembrana de 15 PSI. La detoxificación fisicoquímica, no sólo permitió mejorar el flux de permeado, sino también la remoción de sólidos y la calidad del hidrolizado clarificado, obteniendo una reducción de color y de agentes inhibitorios mayor al 90% (97.16, 91.46, 98.5 y 99.0% para color, ácido acético, fenoles y furanos respectivamente) y con una mínima pérdida de azúcares (3.9%). Los resultados de este trabajo permiten sugerir que la estrategia propuesta es una alternativa atractiva que podría reducir significativamente la problemática durante la etapa de concentración de azúcares fermentables facilitando la producción biotecnológica de etanol de segunda generación.

Palabras clave: Ultrafiltración, detoxificación fisicoquímica, hidrolizado de bagazo de caña, etanol.

1. INTRODUCCIÓN

Las tendencias actuales en el campo energético demandan el mejoramiento de procesos de producción biotecnológica de etanol que ofrezcan una fuente de energía alterna frente a los combustibles tradicionales¹⁻⁵. Inicialmente el uso de materias primas renovables de primera generación (almidón amiláceo o celulósico y caña de azúcar) en la transformación de bioetanol fue de gran interés debido a sus ventajas ambientales (combustión con menor cantidad de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y emisiones totales de hidrocarburos) y a que su aplicación conllevaba el desarrollo agroindustrial del campo al fomentar el cultivo de especies de importancia económica y social (maíz, papa, yuca y caña de azúcar)⁶⁻⁸. Sin embargo esto presentó un conflicto entre el área de alimentos y el sector energético por su uso en la producción de biocombustibles. Debido a lo anterior, la utilización materias primas de segunda generación (subproductos de la industria azucarera y de efluentes de industrias alimentarias que contengan residuos) como el bagazo de caña emergió como una alternativa en la producción biotecnológica de etanol que además permite minimizar el impacto ambiental⁹⁻¹¹. No obstante, la aplicación de bagazo de caña en el proceso fermentativo para la producción de bioteanol esta condicionada a la remoción de agentes inhibitorios (furanos, fenoles y ácido acético) producto de la hidrólisis química¹²⁻¹⁴, así como a la concentración de los azucres fermentables. La remoción de sólidos suspendidos en hidrolizados de bagazo de caña (BH) por métodos convencionales (detoxificación química y evaporación térmica) promueve la formación de floculos y sedimentos; generando bajos rendimientos en azucres fermentables y en la remoción de los agentes inhibidores¹⁵. En este sentido los procesos de membranas son procesos que han ganado aceptación en el sector alimentario debido a sus múltiples beneficios como son remoción selectiva de componentes, operar a condiciones normales y no presentar cambios de fase por efecto térmico, por lo que son conocidas como tecnologías limpias de bajo costo¹⁶⁻¹⁸. La combinación de estos procesos con pretratamientos fisicoquímicos y agentes de adsorción como el carbón activado se ha utilizado exitosamente en la clarificación de jugos de fruta y soluciones alimentarias¹⁹⁻²² y que no se ha evaluado con hidrolizados de bagazo de caña. que podría garantizar la calidad del clarificado de BHC.

Por lo que en este proyecto se evaluó el uso de tecnologías de membranas y detoxificación fisicoquímica como estrategias de pretratamiento en hidrolizados de bagazo de caña para la producción de bioetanol.

2. METODOLOGÍA

2.1 Hidrólisis ácido del bagazo de caña.

El bagazo de caña (BC) utilizado fue obtenido del ingenio Adolfo López Mateos (zafra 2007-2008) con una composición de 32.87% de celulosa, 36.74% de hemicelulosa y 5.95% de lignina. Este fue secado a 100°C, triturado en un molino de martillos y tamizado a un tamaño de partícula de ≥ 4.75 mm. Posteriormente fue sometido a hidrólisis con ácido sulfúrico al 2% (v/v) en una relación sólido:líquido de 1:6 bajo las siguientes condiciones de operación: T= 121°C, P=15 psi y t=40 min; utilizando una autoclave vertical Yamato Sterilizer. Finalmente el hidrolizado ácido (BH) se obtuvo por escurrimiento y prensado con una prensa de pistón hidráulico.

2.2 Detoxificación fisicoquímica-Ultrafiltración.

La detoxificación fisicoquímica del BH se realizó por ajuste del pH primero llevando este a pH 10 con Ca(OH)_2 y segundo a pH 5.5 con H_2SO_4 (BHN). Posteriormente el BHN fue puesto en contacto con carbón activado al 2% durante 30 min y se filtró con papel filtro Wattman del número 2 (BHNCA). La clarificación del BHN y BHNCA fue realizada con membranas poliméricas planas de Ultrafiltración (UF) de Polieter sulfona (PES) con $D_p = 150, 100$ y 50 kDa a presión transmembrana (PTM) de 5, 10 y 15 PSI, utilizando un sistema de flujo pistón Amicon Millipore (Figura 1). El flux de permeado se obtuvo por la evolución en la ganancia de peso del permeado mediante el programa Windwedge (ver 3.0, TAL Technologies Inc.).

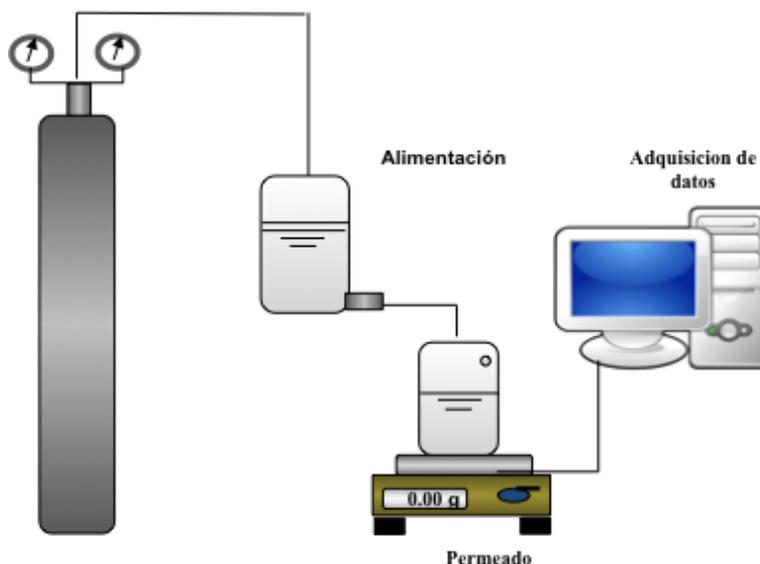


Figura 1. Esquema del sistema de UF flujo pistón utilizado.

Las propiedades de transporte en la UF se determinaron utilizando el Modelo de Resistencias en Serie ($J = \frac{PTM}{\mu(RM + RCP + RF)}$)²³. La resistencia de la membrana (RM) fue determinada a través del flux de permeado (J) con agua desionizada previo a cada condición experimental, mientras que la resistencia total (RT) se obtuvo a partir de flux de permeado estabilizado durante la ultrafiltración del BHN y BHNCA a las condiciones evaluadas. Al final de cada experimento de UF nuevamente se evaluó el flux de permeado con agua desionizada bajo las mismas condiciones de operación para estimar la resistencia debido a la polarización de la concentración (RCP). Esta información permitió entonces obtener la resistencia por ensuciamiento (RF) a partir de $RT = RM + RCP + RF$.

2.3 Calidad del clarificado

La calidad del clarificado se evaluó en términos de reducción de color, concentración de azúcares y reducción de agentes inhibitorios (ácido acético, fenoles y furanos) en cada etapa de la detoxificación fisicoquímica y clarificación con UF. Las determinaciones de ácido acético, color, azúcares reductores, fenoles y furanos se realizaron por volumetría ácido base (AOAC 939.05)²⁴ y por los métodos espectrofotométricos ICUMSA ($\lambda=420$ nm)²⁵, DNS (ácido 3,5-dinitrosalicílico a $\lambda=540$ nm)²⁶, azul de prusiano ($\lambda=700$ nm)²⁷ y furanos en hidrolizados ácidos ($\lambda=284, 320$ nm)²⁸ respectivamente.

La determinación de ácido acético se realizó utilizando NaOH (1N) como agente de valoración y fenolftaleína (1%) como indicador. Para la medición de color se ajustó el pH de la muestra a 7 con NaOH (0.1N) y posteriormente se midió absorbencia. Mientras que para la determinación de azúcares reductores, polifenoles y furanos se realizó una curva calibración utilizando estándares de glucosa, hidroquinona y furfural. Todos los análisis se realizaron por triplicado, y los métodos fueron validados utilizando la ecuación de la recta y/o soluciones de concentración conocida de acuerdo a cada caso.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Efecto del pretratamiento y de las condiciones de operación sobre el flux de permeado y las propiedades de transporte

Los resultados del efecto del pretratamiento sobre el flux de permeado se muestran en la Figura 2. Los valores de flux de permeado más altos se presentaron con la membrana de 150 kDa y a PTM de 15 PSI. Los resultados de la figura 2 también permiten observar una dependencia lineal del flux de permeado a PTM entre 5 and 15 PSI. En este rango de presión se observa que el flux de permeado incrementó con incrementos de PTM. En estas condiciones un flux limitante (nivel máximo) es alcanzado a PTM=15 PSI, y posterior a este valor, incrementos en la PTM durante la UF no determinaron incrementos significativos sobre el flux de permeado.

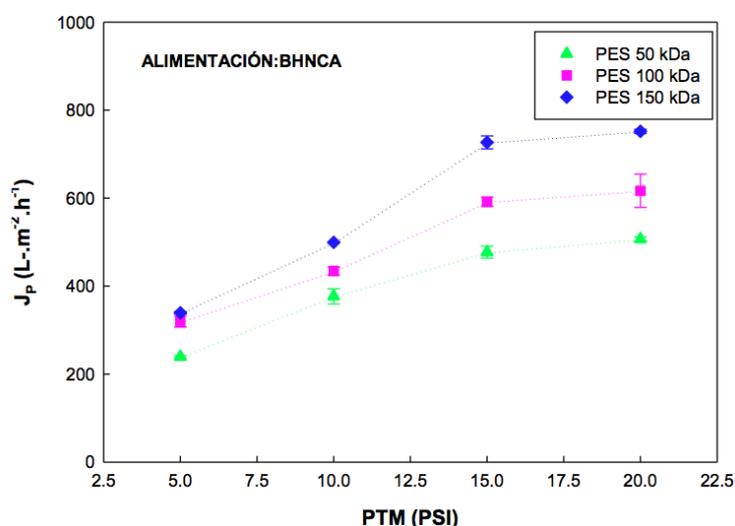


Figura 2. Efecto de la presión transmembrana y el tamaño de poro de la membrana sobre el flux de permeado del BHNCA.

El flux limitante esta relacionado con el fenómeno de polarización de la concentración que se presenta durante el transporte y la acumulación de sólidos. Esto ocurre por la generación de un gradiente de concentración y una capa viscosa en el seno del liquido en la interfase con la superficie de la membrana, debido al rechazo al transporte por el material acumulado, generando que la resistencia al flux no sólo sea ofrecida por la membrana, sino también por el ensuciamiento y la capa de polarización²¹. Por otro lado se realizaron experimentos de UF para la clarificación del BHNCA, BHN a PTM =15 PSI (Figura 3).

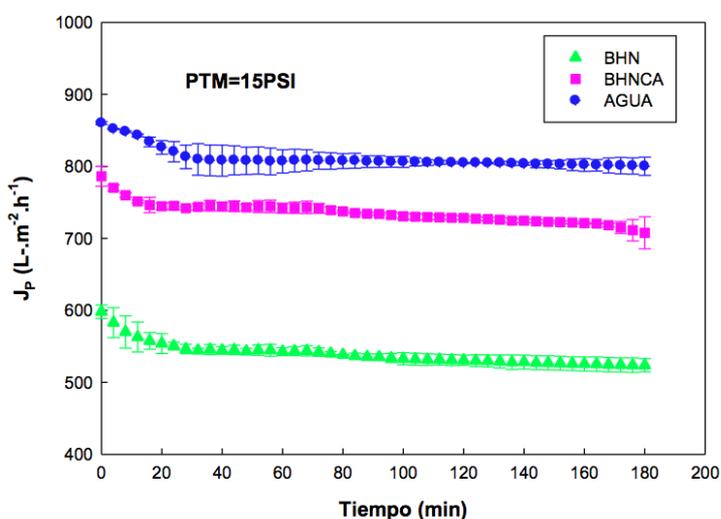


Figura 3. Efecto del pretratamiento sobre el flux de permeado con la membrana de 150 kDa a 15 PSI.

Los resultados mostraron un decaimiento en el flux sobre los primeros 30 minutos de proceso en ambas soluciones. Posteriormente se presentó una etapa de flux constante a hasta el final de los experimentos. En este contexto los resultados mostraron una reducción del flux de permeado de 9.87 % para BHNCA y de 34.70 % en relación al obtenido con agua desionizada a las mismas condiciones de operación. Esto coincide con lo reportado en la literatura, donde se presentan reducciones de flux entre un 10 y 20 % para jugos de fruta y soluciones alimenticias con bajo contenido de sólidos suspendidos y de 20 a 35 % para fluidos con un mayor contenido de estos componentes, con membranas poliméricas componentes. Estos resultados han sido atribuidos en términos de viscosidad, y al fenómeno de ensuciamiento y polarización de la concentración en la superficie de la membrana^{16,21, 22}.

Los resultados obtenidos del efecto del pretratamiento sobre las propiedades de transporte durante la UF del BHNCA se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Efecto del pretratamiento sobre las propiedades de Transporte

Alimentación	Dp (kDa)	PTM (PSI)	J _p (L.m ⁻² h ⁻¹)	% Contribución a RT		
				RM	RF	RCP
BHNCA	150	5	331.45	7.47	14.85	77.68
		10	493.07	5.58	18.01	76.41
		15	721.06	4.03	19.53	76.44
	100	5	322.43	9.29	11.97	78.74
		10	424.38	6.15	18.23	75.02
		15	589.84	4.18	20.24	75.61
	50	5	239.15	9.46	22.78	67.76
		10	376.87	9.12	31.97	68.1
		15	470.63	8.94	37.51	53.55

El análisis de los datos experimentales utilizando el modelo de resistencias en serie indicó que el impacto de la resistencia de la membrana (RM) y por ensuciamiento (RF) sobre la resistencia total al transporte (RT) fue menor comparada con la resistencia ofrecida por la polarización de la concentración (RCP) independientemente de la membrana y la PTM evaluada. Puede verse también en la tabla 1 que la membrana de 150 kDa a PTM = 15 PSI no sólo mostró los mejores flux de permeado, sino también la menor resistencia de la membrana al transporte y al ensuciamiento. Puede observarse que se obtuvieron valores similares de resistencia a la polarización de concentración en la membrana de 150 y de 100 kDa. Mientras que se sugiere que los valores menores de polarización de la concentración obtenidos con la membrana de 50 kDa podrían atribuirse principalmente a la mayor resistencia ofrecida por ensuciamiento debido al tamaño de poro de la membrana.

3.2. Efecto del pretratamiento sobre la calidad del clarificado

Los resultados obtenidos del efecto del pretratamiento sobre la calidad del clarificado pueden observarse en la Tabla 2. Estos, permiten sugerir que la detoxificación fisicoquímica del BH previa a la UF, no sólo mejoró el flux de permeado, sino también la remoción de sólidos y la calidad del hidrolizado clarificado. En este sentido, los resultados permitieron observar que el pretratamiento secuencial del hidrolizado de bagazo de caña promovió una reducción de color y de los agentes inhibitorios mayor al 90% (97.16, 91.46, 98.5 y 99.0% para color, ácido acético, fenoles y furanos respectivamente), y con una mínima pérdida de azúcares (3.9%).

Tabla 2. Efecto del pretratamiento sobre la calidad del clarificado

Alimentación	Azúcares reductores (gL-1)	% Red. De Color	Agentes inhibitorios (gL-1)		
			Ac. Acético	Fenoles	Furanos
BH	35.28	NO	5.76	1.72	0.41
BHN	39.30	34.78	2.16	0.15	0.10
BHNCA	33.89	95.02	0.78	0.06	0.008
BHNCA-UF	33.91	97.16	0.49	0.03	0.004

Los resultados mostrados en la tabla 2, permiten observar también que durante la UF, la mayor remoción se presentó para fenoles y sólidos solubles que confieren el color a los hidrolizados, los cuales son la de la formación de flóculos y sedimentos durante la concentración. En la figura 4 puede observarse el efecto pronunciado del pretratamiento secuencial sobre la reducción de color, este resultado permite sugerir que la calidad del hidrolizado clarificado reducirá problemas relacionados durante la concentración. Por otra parte, se sugiere que la remoción de ácido acético y furanos ocurrió por la hidrofiliidad de la membrana debido a efectos de interacción soluto-superficie característico del contacto de membranas poliméricas frente a este tipo de compuestos.

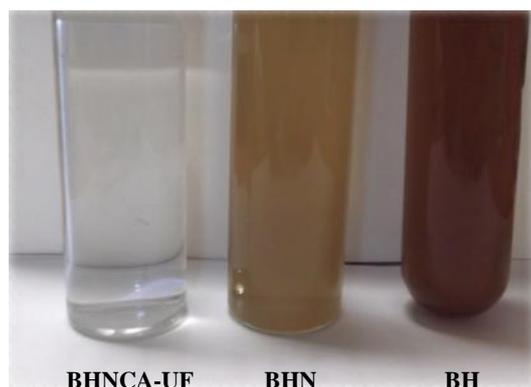


Figura 4. Efecto de la detoxificación fisicoquímica sobre la reducción de color.

4. CONCLUSIONES

El pretratamiento secuencial mejoró el flux de permeado, la remoción de sólidos y la calidad del hidrolizado clarificado. Los valores de flux de permeado más altos y la menor resistencia de la membrana al transporte se presentó con la membrana de 150 kDa y a presión transmembrana de 15 PSI posterior a la detoxificación fisicoquímica. El MRS indicó que el mayor impacto sobre la resistencia total al transporte (RT) fue ofrecida por la polarización de la concentración (RCP) independientemente de la membrana y la PTM evaluada. La UF permitió obtener una reducción mayor al 90% en el color y contenido de los agentes inhibitorios en el hidrolizado clarificado. Los resultados de este trabajo permiten sugerir que la estrategia propuesta es una alternativa atractiva que podría reducir significativamente la problemática durante la etapa de concentración de azúcares fermentables facilitando la producción biotecnológica de etanol de segunda generación.

5. REFERENCIAS

- ¹Sánchez O. J., Cardona C. A., Producción biotecnológica de alcohol carburante II: Integración de procesos, *Interciencia*, 30 (11), (2005), 679-686.
- ²Gray K. A., Zhao L., Emptage M., Bioethanol, Current opinion in Chemical Biology, 10 (2006), 141-146.
- ³Demirbas A., Biofuels securing the planet's future energy needs, *Energy Conversion and Management*, 50 (2009), 2239-2249.

- ⁴Valdez I., Acevedo J. A., Hernández C., Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010), 2147-2153.
- ⁵Balat M., Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review *Energy Conversion and Management*, 52 (2011) 858-875.
- ⁶Quintero J. A., Montoya M. I., Sánchez O. J., Cardona C. A., Evaluación de la deshidratación de alcohol carburante mediante simulación de procesos, *Facultad de Ciencias Agropecuarias*, 5 (2), (2007), 72-83.
- ⁷Kim S., and Dale B. E., Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues, *Biomass and Bioenergy*, 26 (2004), 361-375.
- ⁸Rutz D., and Janssen R., *Biofuel Technology Handbook*, (2007), WIP Renewable Energies.
- ⁹Walker G., *Bioethanol: Science and Technology of fuel alcohol*, (2010), Ventus Publishing Aps
- ¹⁰Nigam P. S., Singh A., Production of liquid biofuels from renewable resources, *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, (2011), 52-68.
- ¹¹Dias M. O. S., Cunha M. P., Jesus C. D. F., Rocha G. J. M., Pradella J. G. C., Rossell C. E. V., Filho R. M., Bonomi A., Second generation ethanol in Brazil: Can it compete with electricity production?, *Bioresource Technology*, 102 (2011), 8964-8971.
- ¹²Chandel A. K., Kapoor R.K., Singh A., Kuhad R.C., Detoxification of sugarcane bagasse hydrolysate improves ethanol production by *Candida shehatae* NCIM 3501, *Bioresource Technology*, 98 (2007), 1947-1950
- ¹³Njoku S.I., Ahring B.K., H. Uellendahl H., Pretreatment as the crucial step for a cellulosic ethanol biorefinery: Testing the efficiency of wet explosion on different types of biomass, *Bioresource Technology* 124 (2012) 105–110.
- ¹⁴Ortiz-Muñiz B., Rasgado-Mellado J., Solis-Pacheco J., Nolasco-Hipolito C., • J. M. Dominguez-González J. M., Aguilar-Uscanga G., Evaluation of the tolerance of acetic acid and 2-furaldehyde on the growth of *Pichia stipitis* and its respiratory deficient. *Bioprocess Biosyst Eng* DOI 10.1007/s00449-014-1183-8.
- ¹⁵Mussatto S. I., Roberto I. C., Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review, *Bioresource Technology* 93 (2004) 1–10.

- ¹⁶Cassano A., Conidi C., Timpone R., D'Avella M., Drioli E., A membrane-based process for the clarification and the concentration of the cactus pear juice, *Journal of Food Engineering*, 80 (2007) 914-921.
- ¹⁷Hongvaleerat C., Cabral L., Dornier M., Reynes M., Ningsanond S., Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation, *Journal of Food Engineering*, 88 (2008), 548-552.
- ¹⁸Madaeni S., Zereshki S., Energy consumption for sugar manufacturing. Part I: Evaporation versus reverse osmosis, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 1270-1276.
- ¹⁹Goulas A. K., Kapasakalidis P. G., Sinclair H. R., Rastall R. A., Grandison A. S., Purification of oligosaccharides by nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 209 (2002), 321-335.
- ²⁰Kiss I., Vatai G., Bekassy E., Must concentrate using membrane technology, *Desalination*, 162 (2004), 295-300.
- ²¹Cassano A., Jiao B., Drioli E., Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrane process, *Food Research International*, 37 (2004) 139-148.
- ²²Onsekizoglu P., Sabas K., Jale M., Clarification and the concentration of apple juice using membrane processes: A comparative quality assessment, *Journal of Membrane Science*, 352 (2010) 160-165.
- ²³Cheryan M., *Ultrafiltration Handbook*. (1986), Ed Technomic Publishing Corp.
- ²⁴AOAC. 939.05., 2000., *Official Methods of Analysis*. (Ed. Horwitz, W), Gaithersburg, Maryland EUA.
- ²⁵NMX-F-526-1992. Industria azucarera. determinación de color por absorbancia en azúcares blancos. Método de prueba.
- ²⁶Miller, G.L., 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*., 31: 426 – 428.
- ²⁷Graham, H.D., 1992. Stabilization of the Prussian blue color in the determination of polyphenols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 40: 801-805.
- ²⁸Martinez, A., Rodriguez, M.E., York, S.W., Preston, J.F., Ingram, L.O., 2000, Use of UV Absorbance To Monitor Furans in Dilute Acid Hydrolysates of Biomass. *Biotechnology Progress*. 16: 637 – 641.

EFFECTO DEL PH Y LA FUERZA IÓNICA SOBRE EL POTENCIAL ZETA Y EL DESEMPEÑO DE MEMBRANAS CERÁMICAS DE MICROFILTRACIÓN

Violeta Carpintero Tepole^a, Edmundo Brito de la F.^b, Beatriz Torrestiana Sánchez^{a*}

^aUnidad de Investigación y desarrollo en Alimentos, Instituto Tecnológico de Veracruz, M.A. Quevedo 2779, Veracruz, Ver., 91808, México.

^bFresenius Kabi Deutschland GmbH, D-61352 Bad Homburg, v.d. H (Alemania).

*e-mail: btorrest@itver.edu.mx

RESUMEN

Las membranas cerámicas de microfiltración (MF) de nueva generación (TiO_2/ZrO_2) proporcionan mayor permeabilidad y selectividad por el comportamiento anfotérico que presentan. Su desempeño depende fuertemente del tipo de interacciones soluto-membrana, particularmente cuando las soluciones o mezclas a procesar contienen solutos que poseen carga. El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto del pH (5.0 - 8.0) y la fuerza iónica (NaCl: 0.001- 0.03 M) sobre el potencial zeta (ζ) y el desempeño (flux y selectividad) de membranas cerámicas de MF (0.2 y 0.8 μm). El potencial ζ de las membranas se determinó empleando el método electroviscoso. Los resultados de este trabajo permitieron identificar el punto isoeléctrico (PI) de las membranas y explicar los cambios observados en el flux (J) y la selectividad de éstas, en función del pH y de la fuerza iónica de las soluciones. Se demostró además que el comportamiento de membranas cerámicas de microfiltración puede ser descrito usando el principio de exclusión de Donnan.

Palabras clave: *Microfiltración; Membranas Cerámicas; pH; Fuerza Iónica; Exclusión Donnan.*

1. INTRODUCCIÓN

La principal limitante de la microfiltración (MF) es el grado de taponamiento o “*fouling*” de las membranas, debido a que reduce el flux y consecuentemente el desempeño del proceso¹. Actualmente se emplean membranas cerámicas de MF de nueva generación (TiO_2 , ZrO_2 , AlO_2) que proporcionan mayor permeabilidad y selectividad debido a que poseen un comportamiento anfotérico²; 3. Esta propiedad depende fuertemente de las propiedades de superficie de la membrana tales como: potencial zeta, densidad de carga superficial e hidrofobicidad⁴. El potencial zeta (ζ) es un indicador confiable que indica la carga superficial de las membranas y determina el tipo de interacción soluto-soluto o soluto-membrana que puede ocurrir durante el proceso⁵. Estas interacciones son importantes ya que definen el grado de ensuciamiento de las membranas (*fouling*) y la reversibilidad del mismo⁶. Los métodos reportados para la cuantificación del punto isoeléctrico y el potencial zeta en membranas cerámicas han sido diferentes y los resultados también. Sin embargo, la mayoría de los autores³; 6-8 han determinado las propiedades de superficie (PI y potencial- ζ) de estas membranas usando diferentes tipos de sales y han concluido que el PI es independiente de la concentración de NaCl (0.0001 a 0.1 M) empleada y por lo tanto, la adsorción de los iones Cl^- y Na^+ , es nula. Sin embargo, estos estudios no consideran las interacciones electrostáticas que pueden ocurrir cuando se procesan soluciones de sales en condiciones de pH donde los grupos presentes en las membranas están disociados. Este tipo de interacciones puede ocurrir independientemente del tamaño de poro de las membranas; pero se ha estudiado únicamente en membranas de nanofiltración (NF), en donde generalmente se describe el transporte de iones usando el principio de exclusión de Donnan⁹⁻¹¹. Sobre esta base, el objetivo de este trabajo fue evaluar el alcance de las interacciones iónicas en función del pH y de la concentración de sal (NaCl) empleada sobre el potencial- ζ y el desempeño de membranas de microfiltración de TiO_2 . Los resultados obtenidos fueron analizados usando el principio de exclusión de Donnan.

2. METODOLOGIA

2.1 Materiales y Equipo

Las soluciones electrolíticas fueron preparadas con NaCl, grado analítico, empleando agua milli-Q ($0.5 \mu\text{S cm}^{-1}$). Se utilizaron membranas cerámicas tubulares (capa activa de TiO_2 y soporte de ZrO_2) con 7 canales y de diferente tamaño de poro (0.2 y 0.8 μm). Las dimensiones de los canales fueron: Largo=600 mm, diámetro hidráulico= 2.0 mm, diámetro externo= 10.0 mm y área de filtración= 0.031 m^2 . Las condiciones de operación utilizadas en todos los experimentos fueron presión transmembrana, TMP= 0.2 bar, y velocidad tangencial= 5 m/s (caudal= 6.6 L/min). El flujo de permeado se registró de manera continua empleando una balanza Ohaus Explorer (EP12001C) conectada a una computadora.

2.2 Metodología experimental

En una primera etapa se evaluó el efecto de la concentración de NaCl ($1 \cdot 10^{-4}$ M a 0.1 M) sobre el flux de permeado, manteniendo constantes el pH (5.0) y la temperatura (20°C) de la solución. Los datos obtenidos de flux de permeado a las diversas concentraciones de NaCl evaluadas ($1 \cdot 10^{-4}$ M a 0.1 M) permitieron obtener la resistencia mínima (R_{amin}) y máxima aparente (R_{amax}) con el uso de la ecuación de Darcy [$R_a = \text{TMP}/J \cdot \mu$]. Con estos resultados se calculó el radio de poro estimado de la membrana a partir de la relación: $r = 2.5/\kappa_{\text{max}}$.

En la segunda etapa se estudió el efecto del pH (5 a 8) y de la concentración de NaCl (0.001 M y 0.03 M) sobre el flux de permeado. En ambas etapas se estimó el efecto electroviscoso, definido como la relación entre la viscosidad aparente y la viscosidad de la solución de alimentación (μ_a/μ_0). Los valores de μ_a/μ_0 estimados fueron utilizados para calcular el potencial- ζ de la superficie de las membranas empleando la Ecuación 1.

$$\frac{\mu_a}{\mu_0} = \left[1 - \frac{8\beta \left(\frac{e\zeta}{kT} \right)^2 (1-G)F}{(kr)^2} \right]^{-1}$$

Ecuación 1

Donde κ es la constante de Debye, e es la carga eléctrica elemental, y r es el radio del poro. Los valores de G y F fueron determinados a partir de graficas de ξ (potencial zeta normalizado) vs κr 12; 13; para valores grandes de κr se asumió que $G \approx 0$ y $F \approx 1$. Por otro lado β es un parámetro adimensional que incluye las propiedades del electrolito; y se ha reportado⁴ que para soluciones monovalentes a 20 °C, $\beta = 35.8/\Lambda$ (donde es la conductividad molar en $\Omega\text{-}1\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$). Las condiciones hidrodinámicas (TMP=0.2 bar, $V_x = 5$ m/s) empleadas en el módulo de membranas se mantuvieron constantes en todos los experimentos.

2.3 Propiedades fisicoquímicas de las soluciones de NaCl

Las propiedades fisicoquímicas (potencial zeta y conductividad eléctrica) de las soluciones de NaCl se determinaron antes y después de la MF, para evaluar posibles efectos de adsorción de los iones en la superficie de las membranas. El potencial zeta (ζ) fue determinado empleando un Zetasizer Nano series ZS90 (Malvern Instruments Ltd.). La conductividad eléctrica (G) se llevó a cabo empleando un conductímetro Thermo Scientific Orion A 215. También se determinó la concentración de iones cloruro (Cl^-) en la alimentación y el permeado según la norma mexicana NMX-AA-073-SCFI-20014.

3. RESULTADOS

3.1 Efecto de la concentración de NaCl sobre el flux de permeado

Se observó que cuando el pH de la solución se mantuvo constante en 5.0, el flux de permeado en las dos membranas (0.2 y 0.8 μm) aumentó a medida que incrementó la concentración de NaCl en la solución, en el intervalo de $1 \cdot 10^{-4}$ M a 0.03 M (Figura 1). Sin embargo a concentraciones elevadas de NaCl >0.1 M se observó una caída en el flux.

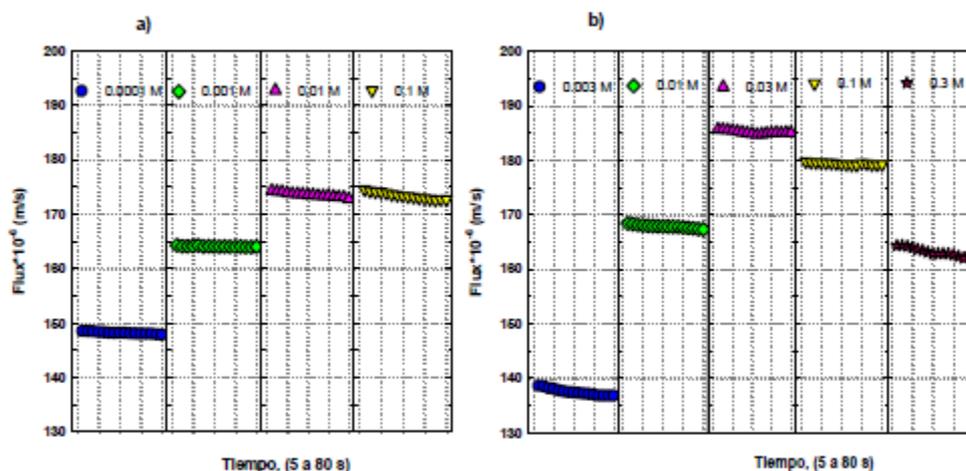


Figura 1. Efecto de la concentración de NaCl (0.0001 a 0.3 M) y pH (5.0) sobre el flux de permeado, empleando membranas cerámicas de diámetros de poro: a) 0.2 y b) 0.8 μm .

Esto se confirmó con el análisis de cloruros realizado en las muestras de alimentación y permeado cuando se procesaron soluciones de 0.001M de NaCl. Puede verse en la Tabla 2 un incremento en la concentración de iones Cl^- en el permeado de 6.9 y 4.2 % cuando la solución se procesó a pH 5.0 y 5.5, respectivamente con la membrana de 0.2 μm . Estos resultados sugieren que a estos valores de pH, la membrana presentó una carga positiva [$\text{TiO}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{TiOH}_2^+$] y por lo tanto ocurrieron interacciones de atracción entre los grupos TiOH_2^+ de la membrana y los iones negativos de la sal [$\text{TiOH}_2^+ + \text{Cl}^-$]. Esto provocó el rechazo parcial de iones Na^+ y la disminución del flux de permeado respecto al observado a pH 6.0. Por el contrario cuando la solución salina se procesó a pH igual 7.0 y 8.0, se determinó un rechazo de iones Cl^- igual a 8.33 y 11 %, respectivamente. Estos resultados indican que a esos valores de pH, los grupos TiO_2 presentes en la superficie de la membrana poseen una carga negativa [TiO^-] y por lo tanto ocurren interacciones de repulsión entre la membrana y los iones Cl^- disociados en la solución.

Tabla 2. Efecto del pH sobre la concentración de iones Cl⁻ en la alimentación y en el permeado de soluciones 0.001 M, empleando una membrana con diámetro de poro de 0.2 μm.

pH	Iones Cl ⁻ en la alimentación (mg/L)	Iones Cl ⁻ en el permeado (mg/L)
5.0	0.0357	0.0382 ± 7.02*10 ⁻⁴
5.5	0.0357	0.0372 ± 7.02*10 ⁻⁴
6.0	0.0357	0.0357 ± 0.00
7.0	0.0357	0.0328 ± 1.03*10 ⁻³
8.0	0.0357	0.0320 ± 2.80*10 ⁻⁴

Por otro lado para la soluciones 0.03 M de NaCl procesadas con la membrana de 0.8 μm a diferentes valores de pH, se determinaron incrementos en el flux de 4.3, 3.8 y 8.9 % al aumentar el pH de la solución de 5.0 a 5.5; de 5.5 a 6.0 y de 6.0 a 7.0 respectivamente. Mientras que a pH 8.0 el flux de permeado fue similar al registrado cuando la solución salina se procesó a pH 7.0 (Figura 2b). Estos resultados sugieren que un incremento en la concentración de NaCl, provocó una retención mayor de contra-iones sobre los grupos disociados de la membrana y generaron una reducción de las interacciones de repulsión de la membrana sobre los co-iones. Este fenómeno ha sido denominado “efecto pantalla”^{10,16,19}. A valores de pH 5.0 y 5.5 los grupos TiO₂ en la membrana poseen una carga positiva [TiO⁺], pero en presencia de una elevada concentración de NaCl en la solución se produjo el efecto pantalla y los cationes Na⁺ lograron atravesar los poros de la membrana sin ser retenidos. Un fenómeno similar se observó a valores de pH 7.0 y 8.0, donde los grupos presentes en la superficie de la membrana presentaron una carga negativa [TiO⁻] provocando un incremento de iones Cl⁻ y una disminución de iones Na⁺ en el permeado.

Valores de pH 6.0, permitieron altos valores de flux en ambas membranas (0.2 y 0.8 μm), debido a que los cationes (Na⁺) y aniones (Cl⁻) pasaron a través de los poros de la membrana sin ser retenidos^{7; 20-23}. Esto se observó con soluciones de 0.001M en la membrana de 0.2 μm donde tanto la concentración de iones Cl⁻ (Tabla 2) como los valores de potencial-ζ y conductividad de las soluciones salinas fueron similares en la alimentación y el permeado cuando el pH de las soluciones fue ajustado a un valor de 6.0 (Tabla 3).

Tabla 3. Potencial zeta y conductividad de soluciones 0.001 M de NaCl, a diferentes valores de pH y empleando una membrana cerámica de 0.2 μm .

Tamaño de poro (μm)	pH	Potencial Zeta (mV)		Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	
		Alimentación	Permeado	Alimentación	Permeado
0.2	5.0	-27.15 \pm 1.82	-25.75 \pm 2.61	131.35 \pm 0.07	129.05 \pm 0.21
	5.5	-28.57 \pm 0.14	-28.05 \pm 0.63	128.60 \pm 1.55	127.70 \pm 0.70
	6.0	-27.65 \pm 1.98	-27.75 \pm 3.37	132.00 \pm 1.90	131.80 \pm 1.97
	7.0	-18.93 \pm 0.47	-22.23 \pm 2.54	136.45 \pm 0.07	135.30 \pm 0.14
	8.0	-21.25 \pm 2.82	-24.16 \pm 0.61	150.75 \pm 1.48	144.55 \pm 2.47
0.8	5.0	-29.33 \pm 1.53	-23.33 \pm 1.53	3138.50 \pm 2.12	3123.00 \pm 4.24
	5.5	-37.42 \pm 4.75	-36.12 \pm 3.45	3064.00 \pm 4.24	3056.00 \pm 5.21
	6.0	-39.85 \pm 3.75	-39.17 \pm 3.80	3047.50 \pm 3.54	3041.50 \pm 3.12
	7.0	-30.03 \pm 1.40	-28.07 \pm 2.07	3038.00 \pm 2.83	3031.50 \pm 2.12
	8.0	-31.43 \pm 2.32	-28.5 \pm 2.34	3057.00 \pm 3.54	3052.50 \pm 3.54
	5.0	-29.33 \pm 1.53	-23.33 \pm 1.53	3138.50 \pm 2.12	3123.00 \pm 4.24

3.3 Determinación del PI y potencial ζ de la membrana de TiO_2

A partir de los datos experimentales de flux (J) obtenidos durante el procesamiento de soluciones de 0.001 M de NaCl a pH de 5.0, 5.5, 7.0 y 8.0 con la membrana de 0.2 μm , se calculó un valor del parámetro electroviscoso, $\mu\text{a}/\mu\text{o} > 1$. Mientras que cuando se procesaron soluciones de 0.03 M de NaCl a pH 7.0 y 8.0 el valor estimado de $\mu\text{a}/\mu < 1$ con la membrana de 0.8 μm . Por otro lado, cuando se procesaron las soluciones de NaCl a pH=6.0 en las dos membranas, el valor del parámetro electroviscoso estimado fue $\mu\text{a}/\mu\text{o} \approx 1$. Estos resultados sugieren que a pH=6.0, la viscosidad aparente de la solución que se transporta en el interior de los poros fué igual a la viscosidad de la solución en el tanque de alimentación, y esto indica que el PI de las membranas es cercano a $\text{pH}_{\text{iso}} \approx 6$. Los valores del parámetro electroviscoso y del diámetro de poro (λ) estimados a partir de datos experimentales para ambas membranas fueron similares a los nominales y fueron empleados en la ecuación 1, para obtener los valores de potencial- ζ de las dos membranas probadas (Figura 3). Los resultados muestran que el punto isoeléctrico de estas membranas fue $\text{PI} \approx 5.74$. Esto significa que a este valor de pH los grupos TiO_2 en la superficie de la membrana no poseen carga, y no pueden interactuar con los grupos disociados del cloruro de sodio (Na^+ , Cl^-) y por lo tanto se eliminan los efectos de adsorción de iones en la membrana.

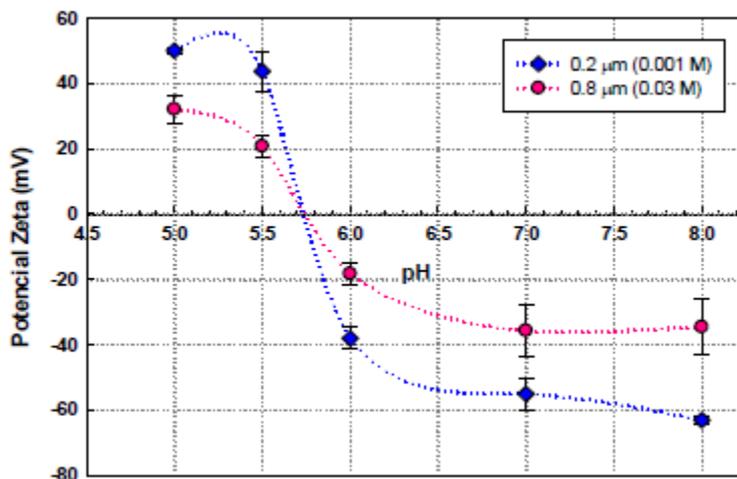


Figura 3. Potencial- ζ de membranas cerámicas de TiO_2 , empleando diferentes tamaños de poros (0.2 y 0.8 μm).

El valor de $\text{pH}_{\text{iso}} \approx 5.7$ determinado se encuentra en el intervalo de valores de pH_{iso} reportados en la literatura (4.8 – 6.0) por diversos autores para membranas cerámicas TiO_2 4; 8; 21; 24-27. Las diferencias entre los valores reportados pueden atribuirse a: diferencias en la composición de los materiales empleados para la fabricación de las mismas 26, el método utilizado para determinar el PI7, el uso dado a la membrana y el protocolo de limpieza empleado 4.

4. CONCLUSIONES

El PI de las membranas de óxido de titanio caracterizadas (0.2 y 0.8 μm) fue de 5.7, este valor fue independiente de la concentración de NaCl empleada para su determinación. El pH y la fuerza iónica afectaron la selectividad de las membranas estudiadas cuando se procesaron soluciones diluídas de NaCl. Este comportamiento fue explicado usando el principio de exclusión de Donnan el cual solo se ha aplicado para describir el transporte de iones en membranas de nanofiltración. Los resultados de este trabajo permitieron no únicamente caracterizar las propiedades de superficie de membranas cerámicas de última generación (potencial ζ , punto isoeléctrico), sino que también proporcionan información que puede ayudar a explicar el comportamiento de membranas de microfiltración cuando se procesan mezclas complejas con alta concentración de iones.

5. REFERENCIAS

- ¹ Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A. y Gupta, B.B. 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Membr. Sci.* **100**(3):259-272.
- ² Lee, S.-J., Dilaver, M., Park, P.-K. y Kim, J.-H. 2013. Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models. *J. Membr. Sci.* **432**:97-105.
- ³ Zhao, Y., Zhang, Y., Xing, W. y Xu, N. 2005. Influences of pH and ionic strength on ceramic microfiltration of TiO₂ suspensions. *Desalination* **177**(1-3):59-68.
- ⁴ Huisman, I.H., Trägårdh, G., Trägårdh, C. y Pihlajamäki, A. 1998. Determining the zeta-potential of ceramic microfiltration membranes using the electroviscous effect. *J. Membr. Sci.* **147**(2):187-194.
- ⁵ Fievet, P., Sbaï, M., Szymczyk, A. y Vidonne, A. 2003. Determining the ζ -potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance. *J. Membr. Sci.* **226**(1-2):227-236.
- ⁶ Elzo, D., Huisman, I., Middelink, E. y Gekas, V. 1998. Charge effects on inorganic membrane performance in a cross-flow microfiltration process. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **138**(2-3):145-159.
- ⁷ Zhao, Y., Xing, W., Xu, N. y Wong, F.-S. 2005. Effects of inorganic electrolytes on zeta potentials of ceramic microfiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* **42**(2):117-121.
- ⁸ Moritz, T., Benfer, S., Árki, P. y Tomandl, G. 2001. Influence of the surface charge on the permeate flux in the dead-end filtration with ceramic membranes. *Sep. Purif. Technol.* **25**(1-3):501-508.
- ⁹ Schaep, J., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C. y Wilms, D. 1998. Influence of ion size and charge in nanofiltration. *Sep. Purif. Technol.* **14**(1):155-162.
- ¹⁰ Labbez, C., Fievet, P., Szymczyk, A., Vidonne, A., Foissy, A. y Pagetti, J. 2002. Analysis of the salt retention of a titania membrane using the “DSPM” model: effect of pH, salt concentration and nature. *J. Membr. Sci.* **208**(1-2):315-329.
- ¹¹ Tanninen, J., Mänttari, M. y Nyström, M. 2006. Effect of salt mixture concentration on fractionation with NF membranes. *J. Membr. Sci.* **283**(1):57-64.

- ¹² Levine, S., Marriott, J.R., Neale, G. y Epstein, N. 1975. Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials. *J. Colloid Interface Sci.* **52**(1):136-149.
- ¹³ Bowen, W.R. y Cao, X. 1998. Electrokinetic effects in membrane pores and the determination of zeta-potential. *J. Membr. Sci.* **140**(2):267-273.
- ¹⁴ Association, A.P.H. 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.
- ¹⁵ Velikovská, P. y Mikulášek, P. 2007. The influence of Cl⁻, SO₄²⁻ and PO₄³⁻ ions on the ζ -potential and microfiltration of titanium dioxide dispersions. *Sep. Purif. Technol.* **58**(2):295-298.
- ¹⁶ Luo, J. y Wan, Y. 2013. Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review. *J. Membr. Sci.* **438**:18-28.
- ¹⁷ Vezzani, D. y Bandini, S. 2002. Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes. *Desalination* **149**(1–3):477-483.
- ¹⁸ Childress, A.E. y Elimelech, M. 2000. Relating Nanofiltration Membrane Performance to Membrane Charge (Electrokinetic) Characteristics. *Environ. Sci. Technol.* **34**(17):3710-3716.
- ¹⁹ Rice, G., Barber, A.R., O'Connor, A.J., Stevens, G.W. y Kentish, S.E. 2011. Rejection of dairy salts by a nanofiltration membrane. *Sep. Purif. Technol.* **79**(1):92-102.
- ²⁰ Nazzal, F.F. y Wiesner, M.R. 1994. pH and ionic strength effects on the performance of ceramic membranes in water filtration. *J. Membr. Sci.* **93**(1):91-103.
- ²¹ Mullet, M., Fievet, P., Reggiani, J.C. y Pagetti, J. 1997. Surface electrochemical properties of mixed oxide ceramic membranes: Zeta-potential and surface charge density. *J. Membr. Sci.* **123**(2):255-265.
- ²² Szymczyk, A., Fievet, P., Mullet, M., Reggiani, J.C. y Pagetti, J. 1998. Comparison of two electrokinetic methods – electroosmosis and streaming potential – to determine the zeta-potential of plane ceramic membranes. *J. Membr. Sci.* **143**(1–2):189-195.
- ²³ Van Gestel, T., Vandecasteele, C., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., Luyten, J., Leysen, R., Van der Bruggen, B. y Maes, G. 2002. Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO₂ membranes. *J. Membr. Sci.* **209**(2):379-389.
- ²⁴ Subramanian, S., Noh, J.S. y Schwarz, J.A. 1988. Determination of the point of zero charge of composite oxides. *J. Catal.* **114**(2):433-439.

- 25 Yoko, T., Kamiya, K., Yuasa, A., Tanaka, K. y Sakka, S. 1988. Surface modification of a TiO₂ film electrode prepared by the sol-gel method and its effect on photoelectrochemical behavior. *J. Non-Cryst. Solids* **100**(1–3):483-489.
- 26 Zhang, Q., Jing, W., Fan, Y. y Xu, N. 2008. An improved Parks equation for prediction of surface charge properties of composite ceramic membranes. *J. Membr. Sci.* **318**(1-2):100-106.
- 27 Kosmulski, M. 2003. A literature survey of the differences between the reported isoelectric points and their discussion. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **222**(1-3):113-118.

EFFECTOS MAGNETOELASTICOS Y SU APLICACIÓN EN NANOCOMPOSITOS MAGNETO-FERROELÉCTRICOS A BASE DE NANOALAMBRES EN MEMBRANAS POROSAS

Joaquín De La Torre Medina^{a*}, Gaël Hamoir^b, Armando Encinas^c, Etienne Ferain^{b,d},
Alain M. Jonas^b, Isabelle Huynen^e, Luc Piraux^b

^aInstituto de Investigaciones en Materiales (Unidad Morelia), Universidad Nacional Autónoma de México. Morelia, Mexico.

^bInstitute of Condensed Matter and Nanosciences, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium.

^cInstituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, SLP, Mexico.

^dit4ip s.a., Seneffe, Belgium.

^eInformation and Communications Technologies, Electronics and Applied Mathematics, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium.

*e-mail: delatorre@iim.unam.mx

RESUMEN

Las membranas nanoporosas poliméricas y de aluminio anodizado con trazas rectas han permitido la síntesis de arreglos de nanoalambres y nanotubos metálicos que presentan propiedades magnéticas, los cuales encuentran aplicación en sistemas para la absorción de microondas y en espintrónica. Particularmente, el control de las propiedades de nanoalambres magnéticos a través de su interacción con la membrana que los contiene es de un interés considerable ya que puede ser aprovechado para modular la frecuencia de operación de dispositivos de microondas fabricados a partir de este tipo de nanocompositos. En esta contribución se presentan resultados acerca de las propiedades magnetoelásticas de arreglos de nanoalambres magnetostrictivos como resultado de la discordancia de los coeficientes de expansión térmica entre diferentes tipos de membranas nanoporosas y los nanoalambres embebidos en éstas. Estos efectos han sido aprovechados para el control de las propiedades de dispositivos de microondas ágiles en frecuencia operando a temperatura ambiente, los cuales a su vez consisten en nanocompositos multiferroicos cuyo principio de operación se basa en un efecto magnetoeléctrico resultante del acoplamiento mecánico entre una fase piezoeléctrica y otra magnetostrictiva.

Palabras clave: Nanoalambres, Absorción de micro-ondas, Efectos magnetoelásticos, Nanocompositos magneto-ferroeléctricos.

1. INTRODUCCIÓN

Los arreglos de nanoalambres (NAs) magnéticos embebidos en membranas nano-porosas no-magnéticas son de un interés considerable para estudios de la física fundamental y para sus potenciales usos en aplicaciones relevantes, tales como en medios paternados para grabado magnético de alta densidad,^{1,2} dispositivos de micro-ondas no-recíprocos,³⁻⁶ y dispositivos de transferencia de torca de espín.⁷⁻⁹ En comparación con otros nanocompositos a base de partículas magnéticas y dieléctricos, los arreglos de NAs embebidos en membranas nano-porosas permiten controlar el material magnético, la altura y diámetro de los NAs y su fracción de empaquetamiento. Particularmente, la fracción de empaquetamiento permite modular la magnitud del campo de interacción dipolar entre los NAs, el cual juega un rol clave en las propiedades magnéticas del ensamble. Para tener un control apropiado y modificar sus propiedades magnéticas se requiere de un mayor entendimiento de la interacción entre los efectos de forma e intrínsecos, así como de la interacción entre los NAs y la matriz huésped. Los efectos magnetoelásticos (ME) proporcionan un parámetro adicional para controlar las propiedades magnéticas de los arreglos de NAs debido a la razón de superficie sobre volumen alta, incrementando así el acoplamiento mecánico entre los NAs y la matriz huésped. Aunque la anisotropía ME es generalmente débil a temperatura ambiente, es del mismo orden de magnitud que la anisotropía de forma a bajas temperaturas en sistemas específicos, como se ha mostrado recientemente en arreglos de NAs de Ni embebidos en membranas de policarbonato (PC).¹⁰⁻¹² Adicionalmente, los efectos ME resultantes del acoplamiento mecánico entre NAs de Ni y membranas piezoeléctricas de difluoruro de poli(vilideno) (PVDF, por sus siglas en inglés) han sido demostrados recientemente mediante experimentos de resonancia ferromagnética (RFM) llevados a cabo a temperatura ambiente bajo la aplicación de un voltaje de polarización estático.¹³ En tales materiales nanocompositos bifásicos, el efecto magnetoeléctrico resulta del acoplamiento mecánico entre las fases magnetostrictiva y piezoeléctrica. Estos es, la aplicación de un campo eléctrico induce un esfuerzo sobre el constituyente piezoeléctrico, el cual a su vez es transmitido sobre los NAs de Ni magnetostrictivos. Esto induce un cambio en las propiedades magnéticas de los arreglos de NAs como resultado de una contribución ME adicional a su anisotropía magnética.

En la presente contribución se presenta una descripción de la anisotropía magnética dependiente de la temperatura de arreglos de NAs, la cual considera membranas nanoporosas de diferentes materiales. Arreglos de NAs de Ni embebidos en membranas nanoporosas con diferentes coeficientes de expansión térmica y propiedades elásticas han sido investigados. Adicionalmente, se presentan resultados experimentales por RFM a temperatura ambiente para el efecto magnetoeléctrico de NAs de Ni embebidos en membranas de PVDF.

2. METODOLOGÍA

Los arreglos de NAs de Ni y permalloy ($\text{Py} = \text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) han sido fabricados por electrodeposición dentro de los poros de membranas poliméricas siguiendo el mismo procedimiento reportado previamente.¹¹ Para el presente trabajo se han utilizado membranas de PC y PVDF con trazas rectas perpendiculares a su espesor, correspondiente a 25 μm , y con diámetros de poro en el rango de 50 nm a 200 nm. En el caso de las membranas de PVDF, estas fueron polarizadas por el fabricante previamente al proceso de formación de las trazas. Las muestras fabricadas tienen diferentes fracciones de empaquetamiento P en el rango de 1% a 6%. Previamente a la electrodeposición, una capa metálica es evaporada sobre una cara de las membranas con el fin de cubrir los poros y usarla como cátodo. El crecimiento de los NAs de Ni y Py es llevado a cabo bajo la aplicación de potenciales constantes de -1.1 V y -1 V, respectivamente. Para el presente estudio experimentos de RFM a temperatura ambiente y controlados en temperatura han sido llevados a cabo para la caracterización de la energía de anisotropía efectiva de los arreglos de NAs, permitiendo por tanto una determinación precisa de la contribución de la energía ME. El método experimental para las mediciones de RFM involucra la medición del coeficiente de transmisión de una señal micro-onda incidente propagándose a lo largo de una línea de transmisión (en geometría microstrip), evaporada sobre la cara de la membrana opuesta a la cara metalizada con el cátodo para la electrodeposición. Al mismo tiempo se realiza un barrido de campo magnético aplicado paralelamente a los NAs desde 10 kOe hacia campo cero y a una frecuencia de excitación constante en el rango de 100 MHz a 50 GHz.

En el caso de las mediciones de RFM con control en temperatura, éstas han sido repetidas a diferentes temperaturas en el rango de 77 K hasta 345 K dentro de un dispositivo de medición de sonda de Desert Cryogenics.¹¹

Por otra parte, para las mediciones de RFM a temperatura ambiente, un campo eléctrico ajustable en el rango de 0 V a +200V es aplicado a través de un contacto sobre la línea de transmisión, mientras que otro contacto sobre el cátodo de la membrana es mantenido a potencial cero.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La Figura 1 muestra espectros de absorción a 30 GHz y a diferentes temperaturas para un arreglo de NAs de Ni embebidos en una membrana de PVDF con diámetro de poros igual $d = 105$ nm y fracción de empaquetamiento del 1.7%. El corrimiento $\delta H_r = H_r - H_{r(295K)}$, donde H_r es el campo de resonancia a la temperatura T y $H_{r(295K)}$ su valor a temperatura ambiente, es negativo para $T < 295K$ y positivo para $T > 295K$. Estos comportamientos en temperatura son consistentes con la presencia de efectos ME significativos, los cuales se deben a la discordancia de los coeficientes de expansión térmica entre los NAs de Ni y la membrana polimérica.^{11,12} Dado que el coeficiente de expansión térmica del Ni es menor al de la matriz polimérica, tal discordancia induce un esfuerzo que es ejercido por la membrana sobre los NAs. Como resultado, los NAs tienden a contraerse y a expandirse menos que la matriz polimérica durante el enfriamiento y el calentamiento, respectivamente. Además, debido a que la fracción de empaquetamiento de los NAs es baja, el esfuerzo axial es mucho mas grande que el esfuerzo radial.¹⁰ Entonces tales variaciones en temperatura dan como resultado un esfuerzo de compresión ejercido por la membrana sobre el eje de los nanoalambres al enfriar y a un esfuerzo de tensión al calentar.

De trabajos previos se sabe que los arreglos de NAs fabricados siguiendo el procedimiento descrito en la sección anterior, tienen orientación cristalográfica preferencial a lo largo de la dirección [110], la cual es paralela al eje de los NAs.^{10,14,15} Por lo tanto a baja temperatura el efecto de la constante de anisotropía magnetocristalina de primer orden K_1 se vuelve bastante grande y contribuye de manera significativa a la energía de anisotropía total.

De estudios previos es posible determinar la energía ME, K_{ME} , a partir del corrimiento de campos de resonancia δH_r , así como de parámetros dependientes de la temperatura del material de los NAs.^{11,16} Estos parámetros corresponden por ejemplo a la magnetización en saturación, la constante de anisotropía K^1 y los coeficientes de magnetostricción λ_{100} y λ_{111} para el Ni a lo largo de las direcciones cristalográficas [100] y [111], respectivamente.

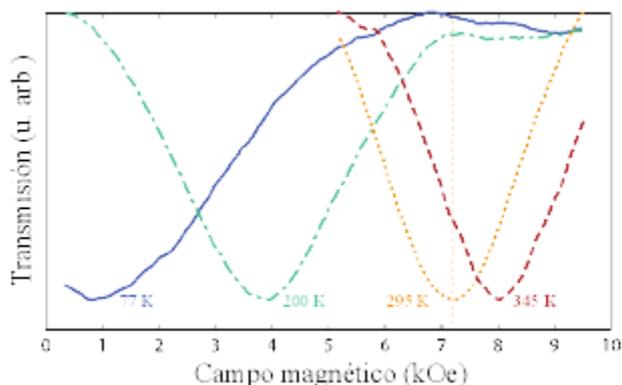


Figura 1. Espectros de absorción de RFM medidos a 30 GHz en función de la temperatura para un arreglo de NAs de Ni embebido en una membrana de PVDF con $P = 1.7\%$.

En la Figura 2, se muestra la variación de K_{ME} en función de T obtenida a partir de mediciones de RFM hechas en arreglos de NAs de Ni embebidos en membranas de PC y PVDF con fracciones de empaquetamiento similares en el rango de 1.7% a 2%. De la figura se observa que K_{ME} aumenta de manera monótona al descender T en ambas muestras. El efecto ME aumentado en los sistemas Ni-PVDF puede entenderse de manera cualitativa por la mayor discordancia que existe entre los coeficientes de expansión térmica del Ni ($\alpha_{Ni} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) y de la membrana de PVDF ($\alpha_{PVDF} = 12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), que entre los del Ni y de la membrana de PC ($\alpha_{PC} = 7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Para el sistema Ni-PVDF de la Figura 2, K_{ME} es significativamente grande a 77 K ($11.2 \times 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$) y sobrepasa la energía magnetocrystalina evaluada en la dirección [110],¹⁷ $K_{MC} = -2 \times 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$ y la energía magnetostática $K_{MS} = 7.8 \times 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$.

Para $T = 295 \text{ K}$, $K_{MS} = 7 \times 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$ mientras que ambos K_{MC} y K_{ME} son despreciables, luego el incremento en la anisotropía uniaxial a baja temperatura es principalmente mediada por la anisotropía ME.

Nótese que cuando los nanocompositos son calentados a $T > 295$ K, ambos sistemas Ni-PC y Ni-PVDF muestran una energía ME negativa. En este caso, los NAs son forzados a expandirse junto con la matriz polimérica, resultando así en un esfuerzo de tensión a lo largo del eje de los NAs. Un incremento moderado de 50°C en la temperatura del nanocomposito da lugar a una disminución de K_{ME} como se muestra en la Figura 2. Tal como lo sugiere esta figura, la energía ME depende fuertemente no solo de la temperatura sino también del material de la membrana. Los resultados presentados anteriormente demuestran las propiedades de los nanocompositos conformados por arreglos de NAs embebidos en una matriz polimérica capaz de ejercer esfuerzos tanto de compresión como de tensión.

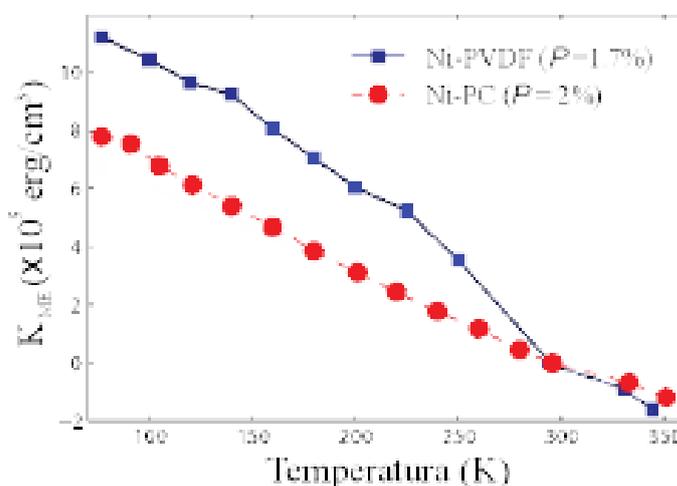


Figura 2. Variación de K_{ME} con T para arreglos de NAs de Ni embebidos en membranas de PC (círculos) y de PVDF (cuadros).

Esto es de particular interés para sus usos potenciales como dispositivos de micro-ondas ágiles en frecuencia que operen bajo la aplicación de estímulos eléctricos a temperatura ambiente. Una solución interesante a este problema está enfocada en el desarrollo de nanocompositos multiferroicos fabricados a partir de una fase magnetostrictiva y otra magnetoelástica, donde la primera puede ser hecha a partir de una membrana piezoeléctrica de PVDF y la segunda de NAs de Ni embebidos en dicha membrana nanoporosa.¹³ La Figura 3 muestra espectros de absorción de RFM obtenidos a 25 GHz en modo de barrido en campo, el cual es aplicado a lo largo del eje de los NAs de Ni en un arreglo con $P = 1.6\%$. Al mismo tiempo un voltaje en el rango de 0 V a +200 V es aplicado entre la línea de transmisión y el cátodo de la membrana nanoporosa.

A potencial cero, el campo de resonancia $H_r = f_r / \gamma - H_{MS}$ corresponde al valor obtenido al considerar únicamente contribuciones magnetostáticas como se esperaba.

En esta ecuación f_r es la frecuencia de resonancia, $\gamma = 3.09$ GHz/kOe y $M_S = 485$ emu/cm³ son la razón giromagnética y la magnetización en saturación del Ni, respectivamente. $H_{MS} = 2\pi MS(1-3P) = 2.9$ kOe es el campo magnetostático que incluye ambos términos de forma y de interacción dipolar entre NAs.¹⁸ Para el voltaje de +200 V se observa un incremento ΔH_r de aproximadamente 160 Oe, el cual corresponde a una disminución de la frecuencia de resonancia $\Delta f_r = \gamma \Delta H_r = 494.4$ MHz, y es consistente con una disminución de la anisotropía magnética efectiva del arreglo. Cabe mencionar que una variación Δf_r significativa es de crucial interés para el desarrollo de dispositivos reconfigurables involucrados en osciladores controlados por voltaje, circuladores, desfases diferenciales, entre otros.¹⁹

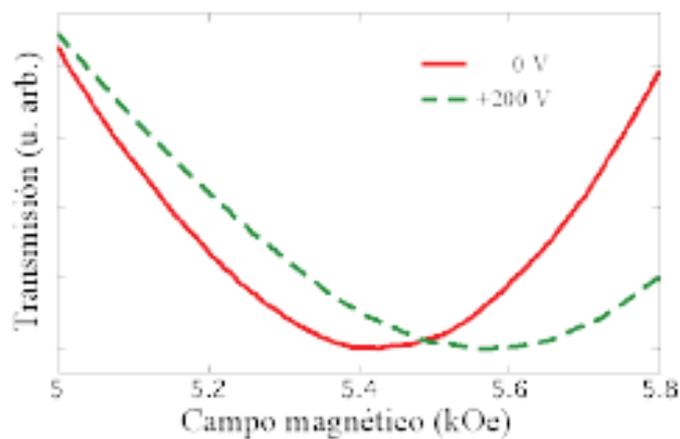


Figura 3. Espectros de absorción medidos a temperatura ambiente y a 25 GHz, aplicando el campo externo a lo largo del eje de los NAs, correspondientes a un arreglo de NAs de Ni ($P = 1.6\%$) embebido en una membrana de PVDF. Los espectros son obtenidos bajo voltajes de polarización de 0 V (línea continua) y de +200 V (línea cortada).

Por otro lado, cabe mencionar que experimentos similares llevados a cabo en sistemas Py-PVDF y Ni-PC no muestran corrimiento alguno en el campo de resonancia,¹⁴ lo cual se debe al hecho de que los NAs de Py presentan magnetostricción despreciable^{11,20} y el policarbonato no presenta piezoelectricidad.

4. CONCLUSIONES

Efectos ME significativos en función de la temperatura han sido observados en arreglos de NAs de Ni embebidos en membranas nanoporosas de PVDF y PC, los cuales son atribuidos a la discordancia de los coeficientes de expansión térmica entre los NAs de Ni y la membrana. Los efectos ME son mayores en el sistema Ni-PVDF que en el sistema Ni-PC debido a que la discordancia de los coeficientes de expansión térmica es mayor en el primero que en el segundo. Por otra parte, se han elaborado nanocompositos multiferroicos novedosos consistiendo en NAs de Ni embebidos en membranas nanoporosas ferroeléctricas de PVDF. A partir de corrimientos de campos de resonancia inducidos por un voltaje de polarización estático, se ha demostrado que un efecto magneto-eléctrico resulta del acoplamiento mecánico entre los NAs de Ni y la matriz piezoeléctrica. Así mismo, se ha demostrado que ningún efecto magneto-eléctrico es observado en sistemas de Py-PVDF y en Ni-PC.

5. REFERENCIAS

- ¹C. A. Ross, *Ann. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 203.
- ²D. Sellmyer, Y. Xu, M. Yan, Y. Sui, J. Zhou, and R. Skomski, *J. Magn. Magn. Mater.* 303 (2006) 302.
- ³J.-F. Allaeys, B. Marcilhac, and J.-C. Mage, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 3714.
- ⁴B. K. Kuanr, V. Veerakumar, R. Marson, S. R. Mishra, R. E. Camley, and Z. Celinski, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 202505.
- ⁵M. Darques, J. D. la Torre Medina, L. Piraux, L. Cagnon, and I. Huynen, *Nanotechnology* 21 (2010) 145208.
- ⁶C. E. Carreón-González, J. De La Torre Medina, L. Piraux, and A. Encinas, *Nano Lett.* 11 (2011) 2023.
- ⁷L. Piraux, K. Renard, R. Guillemet, S. Mátéfi -Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, V. A. Antohe, S. Fusil, K. Bouzehouane, and V. Cros, *Nano Lett.* 7 (2007) 2563.
- ⁸N. Biziere, E. Murè, and J.-P. Ansermet, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 012404.
- ⁹F. Abreu Araujo, M. Darques, K. A. Zvezdin, A. V. Khvalkovskiy, N. Locatelli, K. Bouzehouane, V. Cros, and L. Piraux, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 064424.
- ¹⁰S. Dubois, J. Colin, J. L. Duvail, and L. Piraux, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14315.

- ¹¹J. De La Torre Medina, M. Darques, and L. Piraux, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 032008.
- ¹²A. Ghaddar, J. Gieraltowski, F. Gloaguen, R. Zuberek, P. Aleshkevych, J. Kazmierczak, A. Slawska-Waniewska, and H. Szymczak, *Acta Phys. Pol. A* 116 (2009) 5.
- ¹³L. Piraux, G. Hamoir, M.-W. Lee, E. Ferain, A. M. Jonas, I. Huynen, and J. De La Torre Medina Medina, *Appl. Phys. Express* 4 (2011) 115001.
- ¹⁴H. Pan, H. Sun, C. Poh, Y. Feng, and J. Lin, *Nanotechnology* 16 (2005) 1559.
- ¹⁵X. W. Wang, G. T. Fei, X. J. Xu, Z. Jin, and L. D. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24326.
- ¹⁶Luc Piraux, Gaël Hamoir, Armando Encinas, Joaquin De La Torre Medina, and Flavio Abreu Araujo, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 123907.
- ¹⁷A. Gurevich and G. Melkov, *Magnetization Oscillations and Waves*, CRC Press, Inc., Florida, 1996.
- ¹⁸A. Encinas Oropesa et al.: *Phys. Rev. B* 63 (2001) 104415.
- ¹⁹J. Spiegel and I. Huynen, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6 (2009) 2001.
- ²⁰R. Bonin et al.: *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 123904.

PRODUCCIÓN IN SITU DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINO EN MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN

Esquivel Peña Vicente^{a*}, Rodríguez de San Miguel Guerrero Eduardo^a, Ocampo Flores Ana Lilia^a, de Gyves Marciniak Josefina^a.

^aDepartamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, CU, México
D.F.04510, México.

*vicente.esquivelp@gmail.com

RESUMEN

Recientemente el estudio de los materiales a escala nanométrica ha cobrado gran importancia, especialmente en campos como la catálisis. Las propiedades de estos materiales difieren sustancialmente con respecto al material en bulto. Una limitación en el empleo de nanopartículas (NPs) es su baja estabilidad y tendencia a formar agregados, lo cual frecuentemente se contrarresta mediante el uso de estabilizantes. Sin embargo, esto generalmente dificulta su futura aplicación. La síntesis de NPs en una matriz polimérica es una de las soluciones más prometedoras para el problema de estabilidad. En este trabajo se reporta la producción in situ y caracterización de NPs de platino, usando membranas poliméricas de inclusión (PIMs) como medio de estabilización. Las membranas fueron preparadas usando triacetato de celulosa (CTA) como soporte polimérico, 2-nitrofeniloctiléter (2-NPOE) como plastificante y ADOGEN® 364 (mezcla equimolar de alquil-aminas terciarias C8-C10) como acarreador. Posteriormente, el platino contenido en la membrana fue reducido con borohidruro de sodio. Las NPs así obtenidas fueron caracterizadas por microscopía electrónica, XRD y FTIR. Se determinó que el platino presenta una distribución homogénea a lo largo de la sección transversal de la PIM, y un tamaño promedio de partícula de 1.74 nm.

Palabras clave: Platino, nanopartículas, CTA, membrana polimérica de inclusión.

1. INTRODUCCIÓN

Los métodos de síntesis de nanopartículas requieren de la adición de un agente estabilizante de éstas para evitar la formación de cúmulos y agregados que modifique o anulen las propiedades del material a escala nanométrica, por ejemplo, en catálisis es indispensable una baja dispersión de tamaño y alta dispersión de las NPs en el soporte¹. En muchos de los casos se agregan agentes surfactantes como estabilizadores o se busca la formación de un compuesto organometálico con la nanopartícula², la principal desventaja de estos métodos es tratar de eliminar al agente estabilizante. Una alternativa es optar por interacciones débiles entre la nanopartícula y el estabilizante lo cual facilita el proceso de eliminación del estabilizante pero, el compromiso que hay que tomar es el menor tiempo de estabilización³. Se ha optado por utilizar otros métodos de estabilización como incluir a las NP en una matriz cerámica⁴. Este método es utilizado normalmente cuando se ha fijado una aplicación específica.

Recientemente se han probado matrices poliméricas como método de estabilización y, aunque en ocasiones es complicado eliminar el polímero, muchas veces éste no interfiere en la aplicación^{4, 5}. En la literatura está reportada la síntesis de nanopartículas en dispositivos de membrana, Bonggotgetsakul y colaboradores han reportado la síntesis superficial de nanopartículas de oro en membranas de CTA⁶ mediante extracción sólido líquido. De igual manera el grupo de trabajo de Muraviev reporta la síntesis superficial de NPs de Cu en membranas de intercambio catiónico (SPEEK)⁷. El inconveniente de la extracción sólido líquido es que el metal se encuentra enriquecido en la superficie de la membrana, por tanto su síntesis es superficial. Ruiz reporta este fenómeno y trata de contrarrestarlo mediante síntesis electroquímica de las NPs.

La inclusión de NPs en membranas aporta varios beneficios, mejora la estabilidad mecánica⁴, la disminución de la toxicidad o la mejora de un proceso como el tratamiento de aguas residuales⁵. También se encuentra reportada la ventaja de catalizar reacciones in situ durante el transporte de especies a través de la membrana⁸.

En este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de platino en una membrana polimérica de inclusión hecha a base de triacetato de celulosa. La extracción se realizó

mediante un sistema de transporte en membrana para asegurar la homogénea distribución del metal en el polímero.

2. METODOLOGÍA

2.1. Reactivos y equipo

Para las membranas se utilizó triacetato de celulosa (CTA, Aldrich), ADOGEN® 364 (mezcla equimolar de tridecilamina y trioctilamina, 2-Nitrofeniloctiléter (NPOE, Aldrich), diclorometano (Merck) y etanol (Merck). Para los experimentos de transporte se usó ácido clorhídrico concentrado (Aldrich), ácido 2-(N-morfolino)etilensulfónico hidratado (MES, Aldrich), hidróxido de sodio (J. T. Baker) y una disolución acuosa de platino de 1000 mgL^{-1} fue preparada disolviendo la cantidad apropiada de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) en 100 mL de agua deionizada. Las disoluciones de trabajo se obtuvieron por dilución de ésta. Se ocupó también borohidruro de sodio (Merck) como agente reductor.

Se emplearon los equipos siguientes: espectrómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 3100 (FAAS), pHmetro Corning 440 con electrodo combinado de vidrio, microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900-LV, microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010, difractor de rayos X D8 Advance Davinvi y espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum GX FTIR.

2.2. Preparación de las membranas y experimentos de transporte

Las PIMs fueron preparadas pesando cantidades adecuadas de CTA, plastificante (NPOE) y acarreador (ADOGEN® 364). Los componentes se disolvieron en 10 mL de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ y se mezclaron por agitación magnética en un vaso de precipitados de vidrio hasta obtener una solución homogénea. La mezcla fue vertida en una caja Petri de vidrio (5 cm diámetro) y se dejó evaporar el disolvente durante la noche. Una vez formada, la membrana fue desprendida con cuidado y puesta en hidratación durante 24 h para poder ser usada. El grosor promedio de las membranas medidas por SEM fue de $38 \times 10^{-6} \text{ m}$.

Los experimentos de transporte se llevaron a cabo utilizando una celda acrílica de transporte de dos compartimientos con capacidad de 100 mL cada uno a $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y con agitación de 600 rpm. El área expuesta de la membrana en el transporte fue de $4.52 \times$

10-6 m². Una disolución 1 mol L⁻¹ de HCl con 20 x 10⁻³ g L⁻¹ de Pt(IV) se usó como fase de alimentación. Para la fase de recuperación se utilizó una disolución buffer 1 x 10⁻² mol L⁻¹ de MES de pH 6. La concentración del metal en las fases acuosas fue determinada por FAAS a distintos intervalos de tiempo. Los valores reportados corresponden al promedio de dos réplicas; se observó que la desviación entre éstos se encuentra entre el 5%.

2.3. Preparación de nanopartículas y preparación de muestra para ME

Una vez finalizado el transporte se sumergieron las membranas en una disolución de NaBH₄ 0.05 % w/w, por distintos intervalos de tiempo a 20 °C y manteniendo una agitación mecánica constante. Después de eso las membranas fueron secadas y cortadas con ayuda de nitrógeno líquido para ser analizadas por SEM.

Para analizar las nanopartículas de Pt por TEM se disolvió la membrana en la mínima cantidad de diclorometano y se le añadió una cantidad igual de etanol, se agitó por 5 minutos y se le agregó 1 mL de agua a la solución, el precipitado se separó por centrifugación y se decantó la solución. Una gota de esta solución se colocó en una rejilla de cobre para TEM.

3. RESULTADOS

3.1. Transporte

Se fabricaron membranas en distintas composiciones de acarreador y plastificante manteniendo constante el contenido de CTA. La composición óptima se encontró en 54% de CTA, 22% de plastificante y 22% de acarreador, la composición está dada en porcentaje en peso.

Las condiciones del transporte se fijaron de acuerdo a las estudiadas tanto por Resinas y colaboradores⁹ como el grupo de trabajo de Bonggotgetsakul⁶; se ajustaron las composiciones de las fases de alimentación y recuperación. Las condiciones óptimas fueron las señaladas en la metodología.

Se observó que después de 24 h cuando la disolución de alimentación contiene HCl en concentración 1 mol L^{-1} y $2 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$ de Pt(IV) se extrajo alrededor del 90 % del platino en la membrana, sin reextraerse de ésta. Se constató que el pH disminuye en la fase de recuperación lo cual indica el transporte protónico por efecto de la amina y concuerda con lo reportado anteriormente¹⁰.

3.2. Reducción de platino

Se realizó la exposición de la membrana al reductor por un tiempo de 4 h a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, se evaluó el cambio en la composición de la membrana por FTIR, en la figura 1 se muestran los espectros obtenidos. Se observa que no hay cambios sustanciales en la composición de la membrana y que al formarse las nanopartículas, las señales de $\nu 1610 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu 1525 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes al grupo nitro del NPOE, se corren a valores de $\nu 1619 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu 1510 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Además la señal en $\nu 1582 \text{ cm}^{-1}$, interpretada como un sobretono del anillo aromático ortosustituido del NPOE desaparece. Estos resultados se pueden explicar por la formación de un complejo de transferencia de carga entre la nanopartícula de platino y la nube de electrones π del NPOE. Esto también explica la aparición de las señales en $\nu 3490 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu 3380 \text{ cm}^{-1}$ características de aminas primarias. Al estar interaccionando el NPOE y la nanopartícula de platino y, existir en el medio NaBH_4 , se puede catalizar la reducción del grupo nitro y formarse la amina primaria.

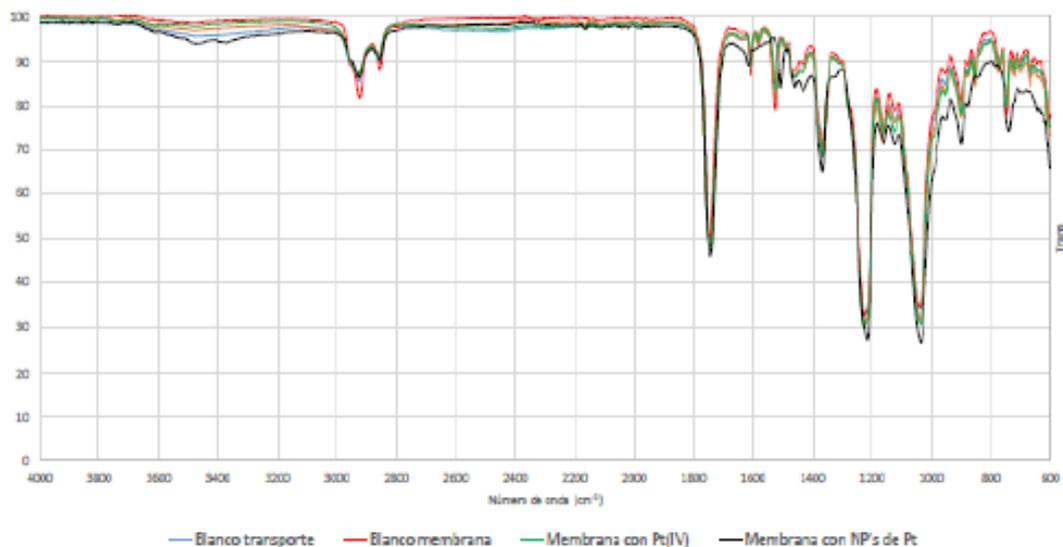


Figura 1. Espectros de FTIR para membranas en contacto con NaBH_4 . El espectro en negro corresponde a la membrana con nanopartículas de Pt.

3.3. Análisis de nanopartículas por DRX, SEM y TEM

Mediante espectroscopía por dispersión de rayos X se realizó un análisis lineal en la sección transversal de la membrana para observar la distribución de Pt a lo largo de ésta. Se puede apreciar que el platino se encuentra uniformemente distribuido.

Se realizó difracción de rayos X de la membrana por la técnica de película delgada con haces paralelos. Se encontró que el platino está presente como óxido de platino (PtO_2) prioritariamente y, como platino metálico. La técnica proporciona información de la superficie y se encuentra reportado que las nanopartículas de Pt expuestas al ambiente forman el óxido de platino en la superficie. Aplicando la ecuación de Scherrer se obtuvo un diámetro promedio de NP de 1.74 nm. Del análisis por TEM se observó que hay una distribución homogénea de las NPs y se obtuvo un diámetro medio de 2.07 nm. Es congruente con lo encontrado por XRD. En la figura 2 se muestra el histograma de distribución de tamaños.

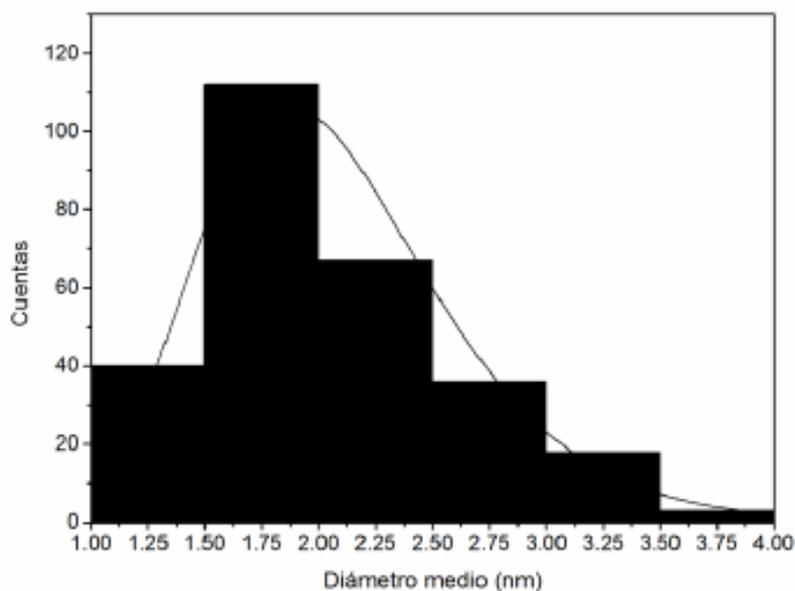


Figura 2. Micrografía de las nanopartículas de Pt y su distribución de tamaño.

4. CONCLUSIONES

Se logró la extracción del platino por medio de un sistema de PIM, se observa una distribución homogénea del platino a lo largo de la sección transversal de la membrana. Se sintetizaron nanopartículas de Pt en membranas poliméricas de inclusión con un tamaño controlado y baja dispersión en éste. Se observó que las nanopartículas de Pt interactúan con el NPOE en la membrana a través de los electrones π , como resultado de ésta interacción se favorece la reducción del grupo nitro, congruente a lo reportado por el grupo de trabajo de Domènech⁸. Se evidenció la presencia de PtO₂ en la superficie de la membrana, es necesario realizar pruebas que permitan la especiación al interior de la membrana para elucidar si también se encuentra presente el óxido.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento aportado por CONACyT con la beca para estudios de posgrado otorgada a Vicente Esquivel con número de becario 292787 y el proyecto CB-2012-1 180110. También agradecen a los servicios técnicos de la UNAM

(Ma. Cecilia Salcedo Luna e Iván Puente Lee de USAI-FQ-UNAM por los análisis de XRD, SEM y TEM, respectivamente).

6. REFERENCIAS

- ¹Liu H, Song C, Zhang L, Zhang J, Wang H and Wilkinson DP, A review of anode catalysis in th the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* **155**: 95-110 (2006).
- ²González de Rivera F, Angurell I, Rossell O, Seco M and Llorca J, Organometallic surface functionalization of gold nanoparticles. *Journal of Organometallic Chemistry* **715**: 13-18 (2012).
- ³Mondloch JE, Bayram E and Finke RG, A review of the kinetics and mechanisms of formation of supported-nanoparticle heterogeneous catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **355**: 1-38 (2012).
- ⁴Kim J and Van der Bruggen B, The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environ Pollut* **158**: 2335-2349 (2010).
- ⁵Ng LY, Mohammad AW, Leo CP and Hilal N, Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review. *Desalination* **308**: 15-33 (2013).
- ⁶Bonggotgetsakul YYN, Cattrall RW and Kolev SD, The preparation of a gold nanoparticle monolayer on the surface of a polymer inclusion membrane using EDTA as the reducing agent. *Journal of Membrane Science* **379**: 322-329 (2011).
- ⁷Ruiz P., Intermatrix Synthesis of Polymer–Copper Nanocomposites with Tunable Parameters by Using Copper Comproportionation Reaction. *Chemistry of Materials* **22**: 6616-6623 (2010).
- ⁸Domènech B, Muñoz M, Muraviev DN and Macanás J, Catalytic membranes with palladium nanoparticles: From tailored polymer to catalytic applications. *Catalysis Today* **193**: 158-164 (2012).
- ⁹Resina M, Fontàs C, Palet C and Muñoz M, Selective transport of platinum(IV) and palladium(II) through hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336. *Desalination* **200**: 100-102 (2006).

¹⁰Rodríguez de San Miguel E, Aguilar JC, Rodríguez MTJ and de Gyves J, Solvent extraction of Ga(III), Cd(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), and Pb(II) with ADOGEN 364 dissolved in kerosene from 1-4 mol dm⁻³ HCl media. *Hydrometallurgy* **57**: 151-165 (2000).

ANÁLISIS TÉCNICO –ECONÓMICO DEL PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL USANDO TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

Jorge F. Palomeque Santiago*^a, Javier Guzmán Pantoja^a, Antonio J. Zúñiga Mendiola^b,
Diego Javier Guzmán Lucero^a

^a Instituto Mexicano del Petróleo, Dirección de Investigación y Posgrado, Programa de Ingeniería Molecular, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, C.P. 07730, México, D.F.

^b Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Av. 1o. de Mayo esq. Sor Juana Inés de la Cruz s/n Col. Los Mangos C.P.89440, Cd. Madero Tamaulipas, México.

* email: jpalomeq@imp.mx

RESUMEN

En este estudio se analizó la economía del proceso de endulzamiento de gas natural con tecnología de membranas. Se utilizó un software comercial para simular el proceso con tres configuraciones diferentes: a) etapa simple, b) doble etapa con recirculación de permeado y c) triple etapa con recirculación de retenido, utilizando una mezcla ternaria $CH_4/CO_2/H_2S$ con diferentes composiciones. Los costos de procesamiento de gas (GPC) se ven afectados principalmente por tres parámetros: inversión total de la planta (TPI), el costo anual de mantenimiento (VOM) y costo anual de metano perdido en el permeado (CH_4LS); se examinaron los efectos de la composición de la alimentación, el flujo de alimentación y la presión de alimentación sobre el GPC. Se obtienen costos de procesamiento de gas altos: 1) a mayores contenidos de CO_2 en la alimentación, 2) a flujos de alimentación bajos y 3) a bajas presiones de alimentación.

Palabras clave: Simulación de procesos, purificación de gas natural, procesos de separación con membranas

1. INTRODUCCIÓN

La composición del gas natural varía en función de su origen y pueden contener altos niveles de contaminantes como H_2S , CO_2 , nitrógeno, hidrocarburos condensables, compuestos aromáticos (benceno, tolueno, xileno, etilbenceno) entre otros. El endulzamiento de gas natural convencional es un tratamiento en el cual se eliminan los gases ácidos. Este tratamiento es necesario porque evita la corrosión en las líneas de distribución, aumenta el poder calorífico del gas y reduce los volúmenes de transporte, entre otras ventajas¹. El proceso tradicional de endulzamiento consiste en el uso de una solución acuosa de aminas que absorbe los gases ácidos; posteriormente, estas aminas necesitan ser limpiadas mediante el uso de carbón activado, generando grandes cantidades de desechos. Algunos problemas presentes en estos sistemas son la formación de espuma, de sales térmicamente estables, de productos de degradación de amina y la corrosión de acero al carbono provocada por la solución de amina. Por estas razones, es necesario desarrollar tecnologías alternativas para llevar a cabo la purificación de gas natural a través de procesos ecológicos a bajos costos y eficientes². Entre las muchas variables que afectan la economía del proceso de membrana, se encuentran las condiciones de la corriente de alimentación y de producto (flujos, presiones y temperaturas), las propiedades de membrana (permeabilidad, selectividad y vida útil de la membrana), los costos locales (costes laborales, impuestos y energía) y los costos locales e internacionales de los productos. En este trabajo se realiza la simulación del proceso de endulzamiento y se analiza la economía en función de variables técnicas^{3,4}.

2. METODOLOGÍA

Este estudio fue realizado con el software comercial ProII 9.0. El objetivo fue obtener una composición de 2 % mol de CO_2 en el producto. El modelo incorporado por ProII es aplicable a membranas asimétricas de alto flujo de acuerdo a los supuestos descritos por Pan⁵.

Se consideraron tres configuraciones de proceso, los diagramas de flujo se ilustran en la Figura 1: a) una etapa, b) doble etapa con recirculación de permeado y c) triple etapa con recirculación de retenido. Se utilizó una mezcla ternaria de gas $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ que contienen 5-40 % mol CO_2 y 2-8.5 % mol H_2S .

La Tabla 1 muestra las composiciones de alimentación, que fueron fijadas como típicamente usadas en plantas de procesamiento de gas.

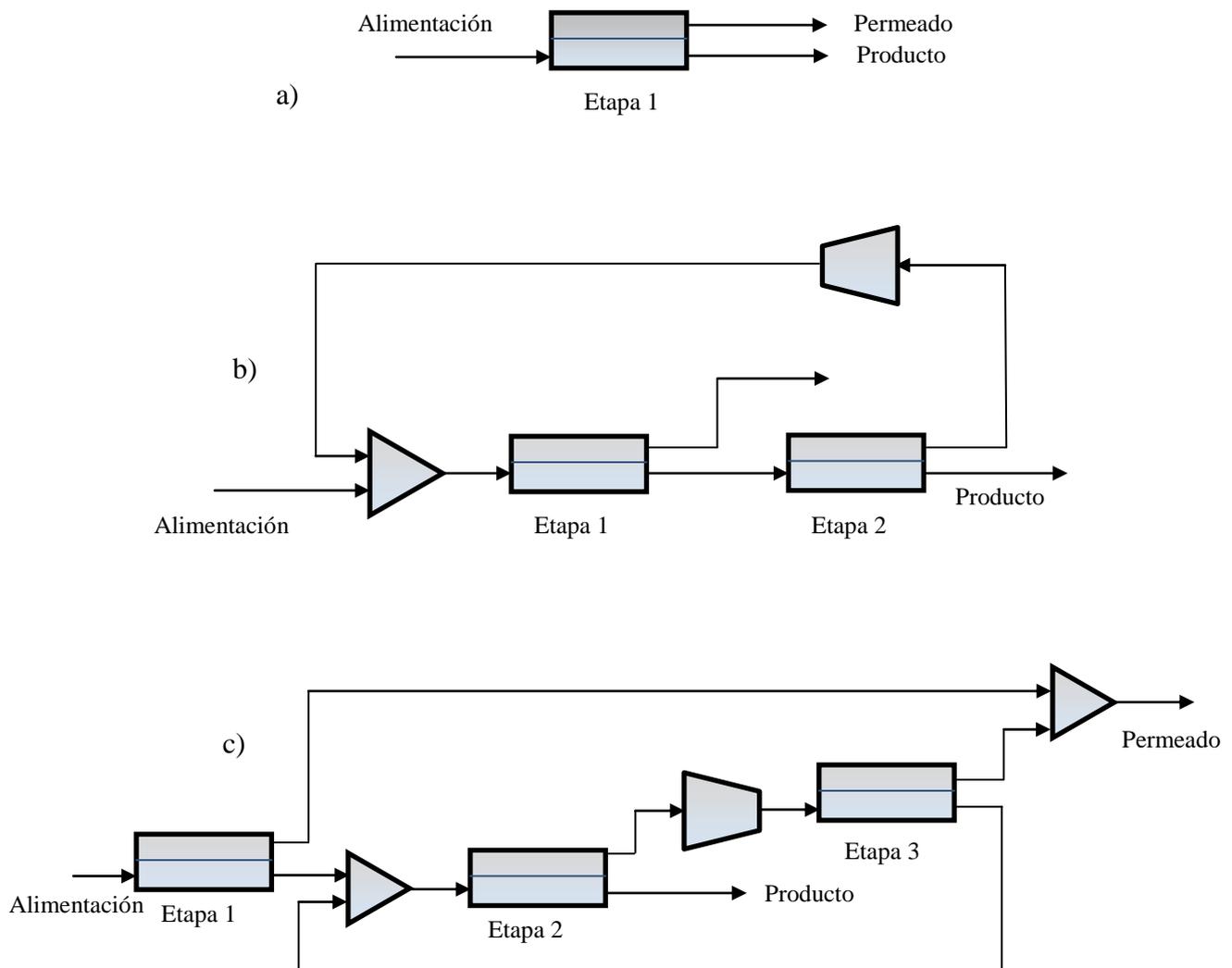


Figura 1. Esquemas de proceso: a) Etapa simple, b) Doble etapa con recirculación de permeado, c) Triple etapa con recirculación de retenido

Tabla 1. Características de la alimentación utilizados en el estudio de simulación

Composition molar, %		
CH ₄	CO ₂	H ₂ S
93.0	5.0	2.0
87.5	9.7	2.8
81.8	14.5	3.7
74.5	20.0	5.5
65.3	27.4	7.3
51.5	40.0	8.5

Condiciones de operación:

- Capacidad de procesamiento: 60 MM pie³/día
- Presión: 70 Kg/cm²
- Presión en el permeado: 3 Kg/cm²
- Temperatura de la alimentación: 25° C

Propiedades de la membrana:

- Permeancia CH₄: 0.18 m³/(día•m²•Kg/cm²)
- Permeancia CO₂: 7.41 m³/(día•m²•Kg/cm²)
- Permeancia H₂S: 5,93 m³/(día•m²•Kg/cm²)

Los parámetros económicos analizados en este trabajo son los siguientes:

Tabla 2. Parámetros Económicos⁶

Parámetro	Valor
Costo total del modulo de membrana (MC)	\$10/pie ²
Costo del compresor (CC)	\$8650 × (HP/η) ^{0.82}
Costos fijos (FC)	MC + CC
Costo base de la planta (BPC)	1.12 × FC
Contingencia del proyecto (PC)	0.20 × BPC
Inversión total de instalación (TFI)	BPC + PC
Costo de puesta en marcha (SC)	0.10 × VOM (ver abajo)
Inversión total de la planta (TPI)	TFI + SC
Costo de contrato y mantenimiento (CMC)	0.05 × TFI
Impuestos locales y seguros (LTI)	0.015 × TFI
Costos de mano de obra (DL)	\$15/h
Costos laborales en general (LOC)	1.15 × DL
Costo de reemplazo de membranas (MRC)	\$5/pie ² de membrana
Costo de utilidad (UC)	\$0.07/kW h
Costos anuales de operación y mantenimiento (VOM)	CMC + LTI + DL + LOC + MRC + UC
Gas natural perdido anual (NGLS)	365 × OSF × F _N × XF _{NCH₄} × FLCH ₄
Costo anual of CH ₄ perdido en permeado (CH ₄ LS)	NGLS × NHV × NWP
Costo anual de capital (CRC)	0.2 × TPI
Costo de procesamiento de gas (GPC)	(CRC + CH ₄ LS + VOM)/[365 × OSF × F _N × (1-SCE) × 1000]
Vida de la membrana (t)	5 años
Precio del gas natural a boca de pozo (NWP)	\$2.0/MM BTU
Poder calórico del gas natural (NHV)	1066.8 MM BTU/MM pie ³
Factor de operación (OSF)	96%
Eficiencia del compresor (η)	0.8

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del contenido de CO₂ en la alimentación

La Figura 2 muestra el efecto del contenido de CO₂ en la alimentación en la recuperación de CH₄ (Fig. 2a) y área de membrana (Fig. 2b). Se observa que el requerimiento de área de membrana llega a un máximo de alrededor 10,700 m² para etapa simple y de 12,100 m² para triple etapa con recirculación de retenido y para una concentración de 25% mol de CO₂ en todos los casos. La configuración de etapa simple necesita menos superficie de membrana, pero exhibe menos recuperación de metano en comparación con las demás etapas para alcanzar el objetivo del 2% de CO₂ en el producto.

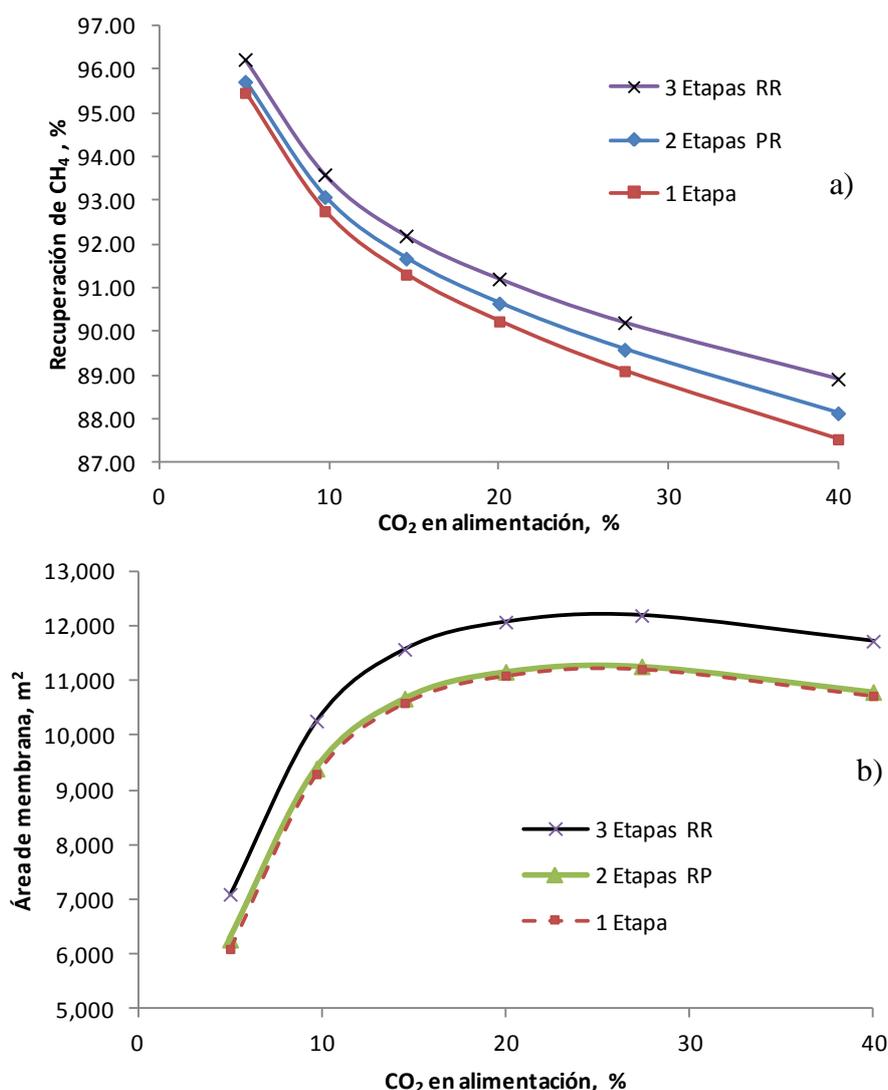


Figura 2. Efecto del contenido de CO₂ sobre: a) recuperación de metano, b) área de membrana

Efecto de la presión

La configuración de tres etapas, resulta en una tasa de recuperación de metano mayor que en las otras configuraciones, mientras que las diferencias en las áreas de la membrana son relativamente bajas; sin embargo, se necesita una inversión adicional en el compresor y en su consumo de energía; esto significa que es necesario un incremento en la inversión de la planta para la recuperación de más metano.

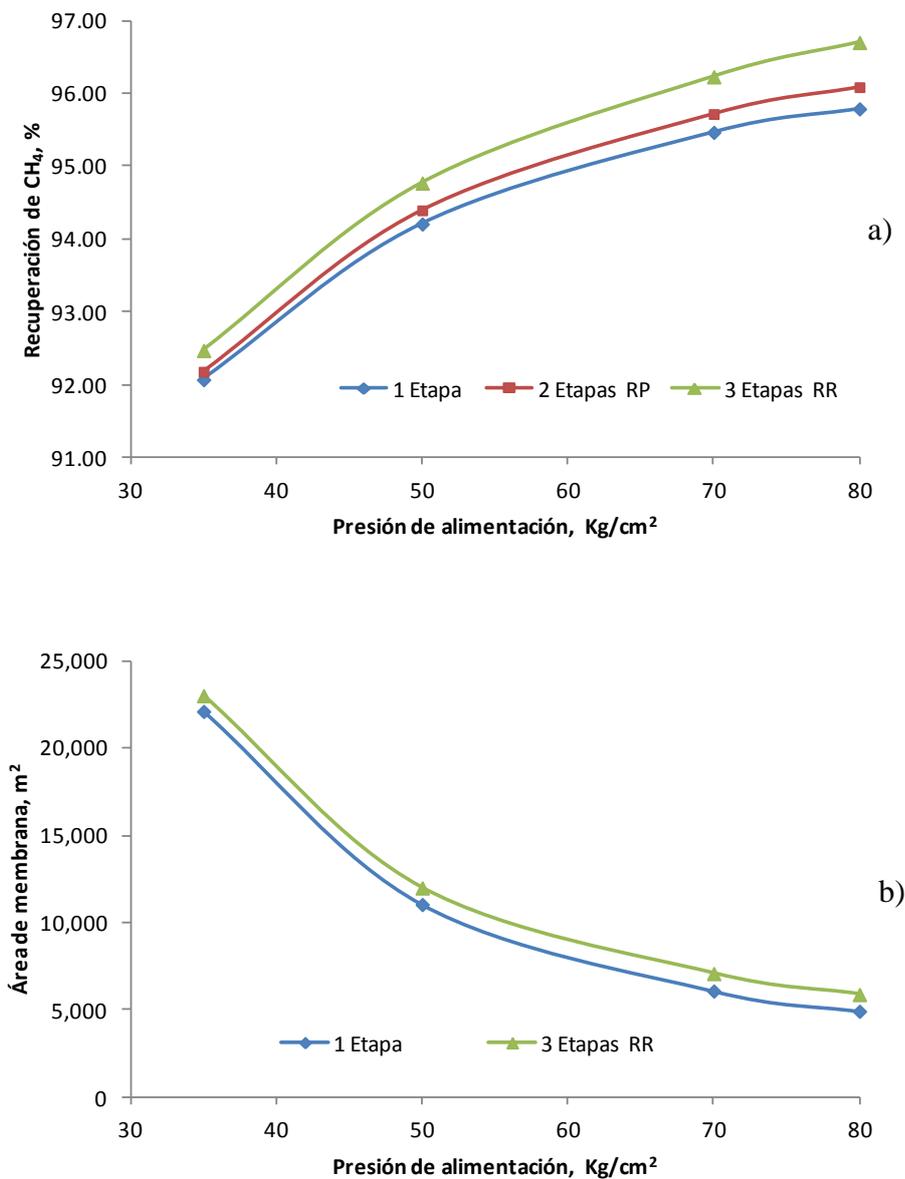
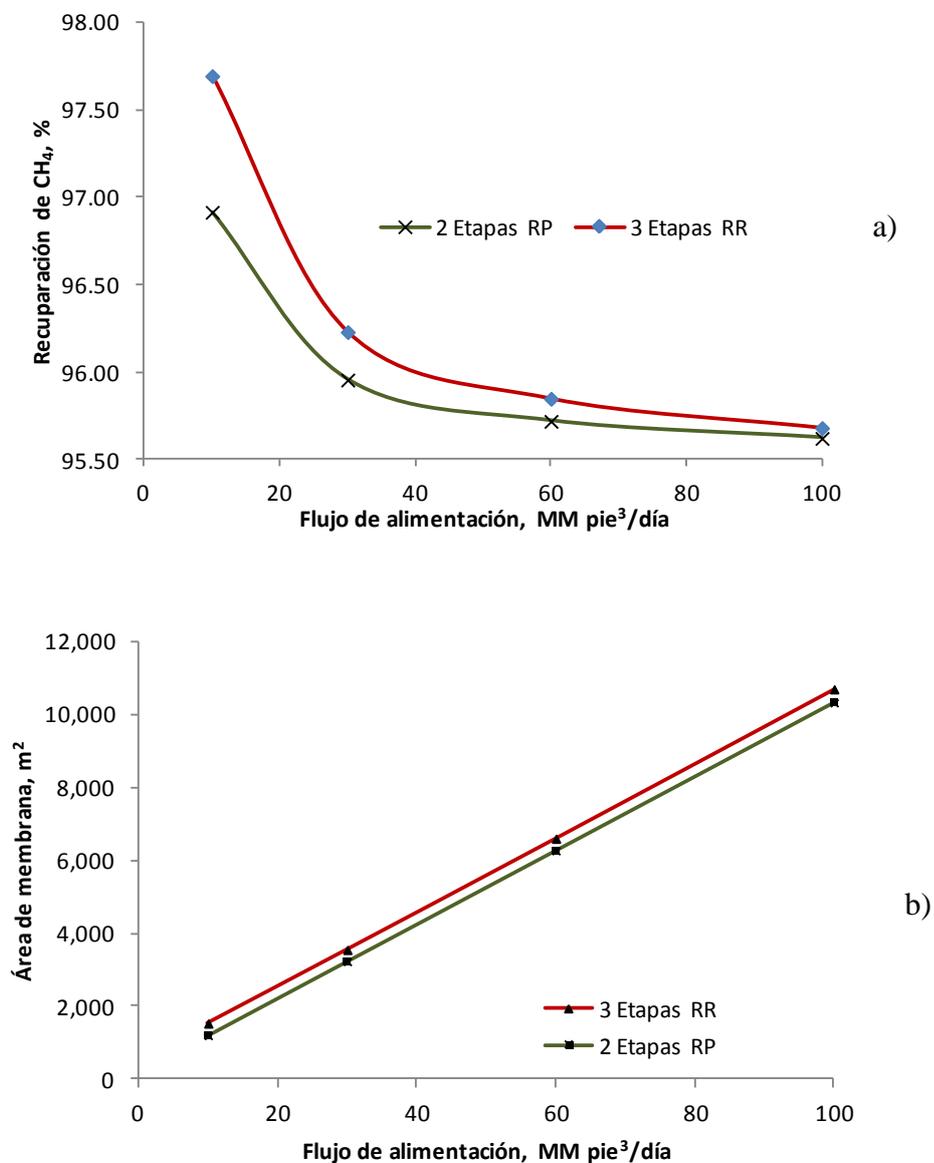
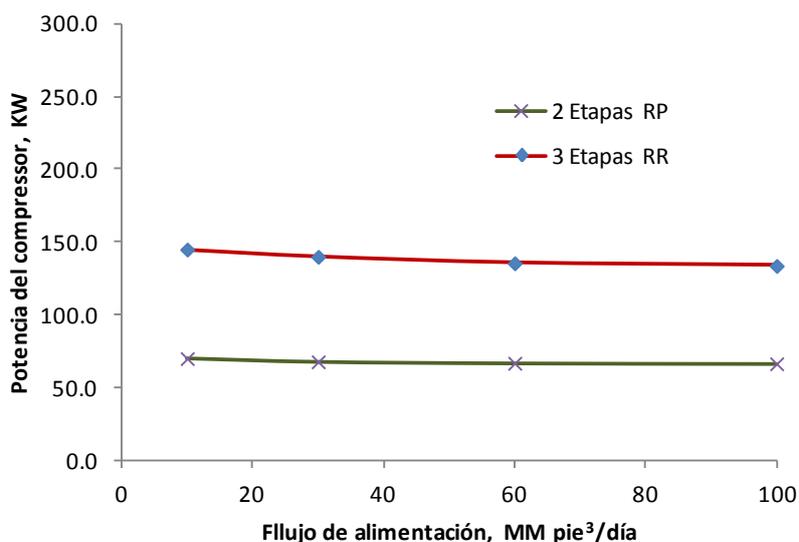


Figura 3. Efecto de la presión en la alimentación en sobre: a) recuperación de metano, b) área de membrana

Efecto del flujo de alimentación

Las configuraciones de doble etapa RP y triple etapa RR muestran un aumento lineal en el requerimiento del área de la membrana en función del flujo de alimentación; sin embargo mayores flujos de gas, no implican aumentos excesivos en los requerimientos de potencia del compresor; esto es porque el flujo de compresión cambia relativamente poco. Se observa un leve decremento en la recuperación de metano cuando el flujo de alimentación aumenta de 20-80 MM pie³/día. Dichos comportamientos se muestran en la Figura 4.





c)

Figura 4. Efecto del flujo de alimentación sobre: a) recuperación de metano, b) área de membrana, c) potencia de compresión

Costos de procesamiento de gas (GPC).

La Figura 5 muestra los resultados de los costos de procesamiento de gas en dólares por mil pies cúbicos/día de producto en función de las variables estudiadas. Se pueden obtener bajos costos mediante el aumento en la presión de alimentación y a bajos contenidos de CO₂ en la alimentación, mientras que es muy poco afectado por el flujo de alimentación. El GPC se incrementa a mayores contenidos de CO₂ en la alimentación debido a que los requerimientos de área de membrana aumentan causando el incremento en la inversión total de la planta.

El efecto positivo de la presión de alimentación en la GPC reduce los requisitos del área de membrana y tiene mayores recuperaciones de metano y por lo tanto, reduce los costos de CH₄ perdido en el permeado. Por otro lado, los costos de procesamiento de gas disminuyen ligeramente con el aumento del flujo de alimentación a pesar de que los costos de inversión en equipos de separación (área de membrana) aumentan, debido a que estos costos son compensados por una mayor capacidad de procesamiento.

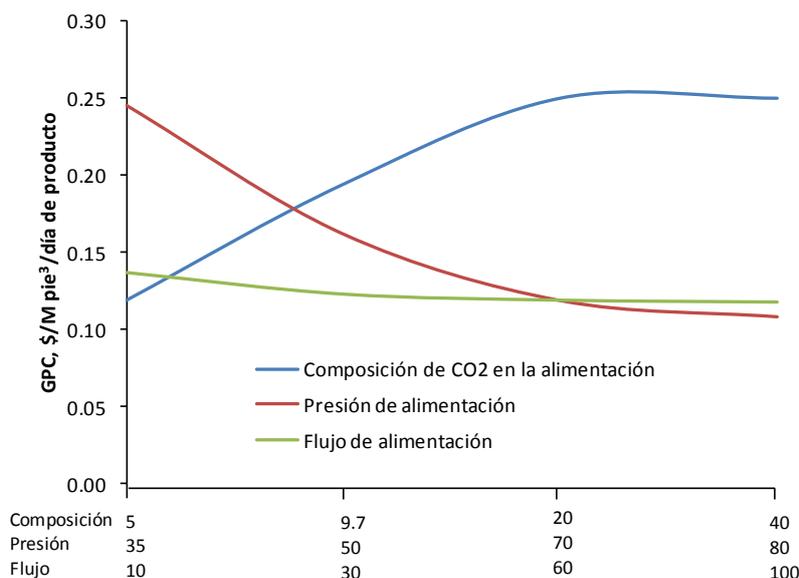


Figura 5. Costos de procesamiento de gas

4. CONCLUSIONES

Se obtienen bajos costos de procesamiento de gas bajos a bajos contenidos de CO₂ en la alimentación, a altas presiones de gas alimentado y mayores los flujos de alimentación. El aumento de la presión sobre GPC resulta en menores áreas de membrana necesarias y en mayores recuperaciones de metano y por lo tanto, los costos de metano perdido se reducen. El efecto de aumentar el flujo de alimentación sobre GPC conduce a un aumento en el área de la membrana, pero este efecto es compensado por una disminución en el costo de metano perdido, un aumento en la recuperación de CH₄ y los crecientes volúmenes de gas procesado. Mayores contenidos de CO₂ en la alimentación producen aumentos de GPC debido a las mayores áreas de la membrana y a la mayor inversión total de la planta.

5. REFERENCIAS

- ¹B. D. Bhide, A. Voskericyan, S. A. Stern, *J. Membrane Sci.* 140 (1998) 27-49
- ²L. Peters, A. Hussain, M. Follmann, T. Melin, M. B. Hägg, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 952-960
- ³H. Lababidi, G. A. Al-Enezi, H. M. Ettouney, *J. Membrane Sci.* 112 (1996) 185-197
- ⁴A. K. Datta, P. K. Sen, *J. Membrane Sci.* 283 (2006) 291-300
- ⁵C.Y. Pan, *AIChE J.* 29 (1983) 545-553.
- ⁶J. Hao, P. A. Rice, S. A. Stern, *J. Membrane Sci.* 320 (2008) 108-122

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MODELO TEÓRICO PARA EVAPORACIÓN OSMÓTICA

J. C. Martínez-Alvarado^a, A. L. Peñaranda-López^a, B. Torrestiana-Sánchez^{a*}, C. J. Muvdi-Nova^b

^a Unidad de investigación y desarrollo en alimentos, Instituto Tecnológico de Veracruz, Av. M. A. de Quevedo # 2779, Veracruz, Ver. 91860, Mexico.

^b Centro de Investigación en ciencia y tecnología de alimentos, Universidad Industrial de Santander, Cra 27 calle 9, Bucaramanga, Santander, Colombia.

* Email: btorrest@itver.edu.mx

RESUMEN

La evaporación osmótica (EO) es una tecnología emergente de membranas que ha sido usada para concentrar soluciones de azúcares o jugos hasta 60 °Brix bajo condiciones de operación moderadas. En esta investigación se planteó y validó un modelo matemático en estado transitorio que describe la transferencia de masa y energía para la concentración de una solución glucosa-agua, dentro de los siguientes rangos de operación: caudal de alimentación y salmuera entre 0,5 y 1 L.min⁻¹, temperatura de operación entre 30 y 40°C y concentración de salmuera entre 35 y 45 %p/p. Los experimentos se llevaron a cabo alcanzando concentraciones de 50°Brix en un tiempo de 259 min, con un flux de vapor de agua entre 0,4 y 1,5 kg.m⁻².h⁻¹. Los resultados mostraron que la temperatura y la concentración de la salmuera son las variables que tienen mayor influencia sobre el flux.

Palabras clave: Evaporación osmótica, modelamiento, transferencia de masa, solución glucosa-agua.

1. INTRODUCCIÓN

La etapa de concentración en procesos alimenticios suele ser un requisito primario para la elaboración de productos. Esta etapa comúnmente se lleva a cabo en evaporadores al vacío, los cuales cumplen las necesidades del proceso, pero emplean altas temperaturas y por lo tanto elevados costos energéticos.

La evaporación osmótica (EO) es un proceso alternativo de concentración que opera en condiciones moderadas de presión y temperatura, lo que permite conservar las propiedades sensoriales del producto, tales como color y sabor¹. La EO consiste en la concentración de una solución por medio de una membrana hidrofóbica y una fase extractiva, que puede ser una salmuera o una solución orgánica saturada. La solución a tratar y la salmuera son separadas por la membrana, cuyos poros se llenan de vapor, el cual es transportado desde la solución de mayor actividad de agua (la solución acuosa) a la solución de menor actividad (salmuera) donde finalmente se condensa. La fuerza impulsora del proceso es un diferencial de presión de vapor de agua inducido por la diferencia de actividad de las dos soluciones empleadas². El proceso de EO se ha aplicado principalmente en la concentración de jugos clarificados¹⁻⁸ con resultados satisfactorios, ya que mantiene constantes las cualidades fisicoquímicas, bioquímicas y aromáticas en un índice mucho más alto que los métodos de concentración térmica, demostrando así el potencial de la aplicación del proceso.

En la literatura son pocos los modelos reportados que describen la transferencia de masa y energía en EO⁹⁻¹¹. En la mayoría de los casos se ha considerado agua pura como solución de alimentación y los mecanismos de transferencia se describen usando un modelo de resistencias en serie. Por ejemplo, Valdés *et al.*¹¹, usaron las ecuaciones fenomenológicas de transferencia de masa y energía propuestas por Romero *et al.*⁹, y obtuvieron que la concentración de la salmuera fue la variable que presentó el efecto más importante en el rendimiento del proceso. El único modelo en estado transitorio reportado para la concentración de sacarosa fue propuesto por Alves & Coelho¹². Ellos encontraron que el perfil de flux decrecía de manera lenta en las primeras 7 h de operación, pero caía fuertemente en la última hora. Esto se atribuyó a una mayor resistencia a la transferencia de masa, en el lado de la alimentación cuando la concentración de azúcares alcanzó 45 % p/p.

En este trabajo se propuso un modelo que describe la transferencia de masa y energía en estado transitorio para el proceso de EO. El modelo desarrollado se validó con datos experimentales durante la concentración de soluciones glucosa-agua.

1.1. Transferencia de masa

Realizando un balance de masa para el agua en el tanque de alimentación y de salmuera, así como a lo largo de la longitud z de la membrana, se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d(\rho V_A)}{dt} = -J_w A_m \quad (1) \quad \frac{d(\rho V_S)}{dt} = J_w A_m \quad (2)$$

$$\frac{dm_A}{dz} = J_w H \quad (3) \quad \frac{dm_S}{dz} = -J_w H \quad (4)$$

Donde J_w es el flux de vapor de agua y A_m el área de la membrana, m_A y m_S son los flujos máxicos de agua en la alimentación y de la salmuera respectivamente, z es la longitud y H es el ancho de la membrana. La transferencia de masa en la membrana es causada por un diferencial de presión de vapor de agua inducido por la diferencia de actividad de agua entre las dos soluciones empleadas:

$$J_{wm} = k_m \Delta P_w \quad (5)$$

Los mecanismos de difusión que ocurren en el proceso de EO son la difusión molecular y la difusión de Knudsen¹³, por lo tanto k_m se puede expresar de la siguiente manera:

$$k_m = \frac{1}{\frac{1}{K_n} + \frac{1}{K_D}} \quad (6)$$

Donde K_n y K_D corresponden a los coeficientes de difusión de Knudsen y molecular respectivamente. Cada uno de estos coeficientes se define con las siguientes expresiones¹⁴:

$$K_n = \left(\frac{8\varepsilon r_p}{3\tau\delta} \right) \left(\frac{M}{RT} \right) \left(\frac{RT}{2\pi M_B} \right)^{1/2} \quad (7) \quad K_D = \left(\frac{M_B P}{RT} \right) \left(\frac{\varepsilon D_{wv}}{\tau\delta} \right) \left(\frac{1}{P_{Aml}} \right) \quad (8)$$

Donde ε es la porosidad, r es el radio, τ es la tortuosidad, δ es el espesor, P_{Aml} es la presión media logarítmica, que tiene en cuenta los efectos del vapor de agua en los poros y D_{wv} es el coeficiente de difusión del vapor de agua. Este último puede encontrarse empleando la siguiente expresión¹⁵:

$$P D_{wv} = 4,46 \times 10^{-6} T^{2,344} \quad (9)$$

Las presiones parciales de la interfase líquido-membrana en el lado de la alimentación y de la salmuera se pueden expresar de la siguiente forma¹⁶:

$$P_{wi} = a_{wi}P_{wi}^S, \quad i = A, S \quad (10) \quad a_{wi} = \gamma_i x_1 \quad (11)$$

Donde a_w es la actividad del agua, P_w^S es la presión de saturación y γ es el coeficiente de actividad del agua. El flux de agua que pasa a través de las capas límite ocurre gracias al gradiente de concentración existente entre el seno del líquido y en la interfase líquido-membrana:

$$J_{wA} = k_A(x_{wA} - x_1) \quad (12) \quad J_{wS} = k_S(x_2 - x_{wS}) \quad (13)$$

Donde k_A y k_S son los coeficientes de transferencia de masa en la alimentación y salmuera respectivamente, x_{wA} y x_{wS} son las concentraciones del agua en el seno del fluido, x_1 y x_2 son las composiciones del agua en la interfase líquido-membrana en el lado de la alimentación y salmuera respectivamente. Los coeficientes de transferencia de masa pueden encontrarse de la siguiente manera:

$$k_i = \frac{D_{wi}Sh_i}{d_{hi}} ; i = A, S \quad (14)$$

El número de Sherwood en membranas de fibra hueca para la alimentación y para la salmuera, que circulan por fuera y por dentro de las fibras respectivamente, puede estimarse de la siguiente manera¹²:

$$Sh_A = 15,4Re_A^{0,92}Sc_A^{0,33} \left(\frac{d_o}{L}\right) \quad (15) \quad Sh_S = 2,66Re_S^{0,25}Sc_S^{0,33} \left(\frac{d_i}{L}\right)^{1/3} \quad (16)$$

El coeficiente de difusión del agua en el lado de la alimentación puede encontrarse empleando la correlación de Wilke-Chang¹³:

$$D_{wA} = \frac{117,3 \times 10^{-18}(\varphi M_B)^{0,5}T}{\mu \vartheta_A^{0,6}} \quad (17)$$

Donde M_B es el peso molecular del agua, μ es la viscosidad del agua [Pa*s], ϑ_a es el volumen molar del soluto en el punto de ebullición y φ es el parámetro de asociación del disolvente, que en este caso toma el valor de 2,6. El coeficiente de difusión del agua en el lado de la salmuera se reportó¹⁷ que es igual a $1,09 \times 10^{-9}m^2/s$.

El flux de vapor de agua el de la capa límite en el lado de la alimentación, el que pasa a través de la membrana y el de la capa límite en el lado de la salmuera, se encuentran en equilibrio y se pueden representar mediante la siguiente ecuación:

$$J_{wA}A_A = J_{wm_w}A_m = J_{wS}A_S \quad (18)$$

1.2 Transferencia de energía

El proceso de EO es isotérmico, no obstante, debido a los cambios de fase que se presentan en ambos lados de la membrana hidrofóbica, se genera un cambio de las temperaturas en las interfases líquido-membrana. El calor transferido a través de la membrana se puede expresar como la suma entre el calor latente y sensible:

$$Q_{wm} = J_w \Delta H + h_m (\Delta T) \quad (19)$$

Donde ΔH es el calor de vaporización y h_m es el coeficiente de transferencia de calor en la membrana. En la literatura, h_m se encuentra calculado por una relación, la cual depende de las conductividades térmicas de la fase gas (k_{gas}^T) y de la membrana ($k_{material}^T$), así como de sus características físicas y geométricas. Para membranas de fibras huecas la relación es¹⁸:

$$h_m = \frac{\epsilon * k_{gas}^T + (1 - \epsilon) * k_{material}^T}{\frac{d_i}{2} * \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)} \quad (20)$$

Donde ϵ es la porosidad, r_i es el radio interno y r_o el radio externo de la membrana de fibra hueca. El calor transferido en la capa de la alimentación y salmuera, puede ser determinado por la siguiente expresión:

$$Q_{wA} = h_A (T_A - T_1) \quad (21) \quad Q_{wS} = h_S (T_2 - T_S) \quad (22)$$

Los coeficientes de transferencia de calor h_A y h_S pueden ser determinados mediante la siguiente correlación:

$$h_k = \frac{Nu_k k_k^T}{d_h} ; \quad k = A, S \quad (23)$$

Donde, k_k^T es la conductividad térmica del fluido. El número de Nusselt (Nu) para el lado de la alimentación y lado de la salmuera puede definirse de la siguiente manera¹¹:

$$Nu_A = 0,36Re_A^{0,55}Pr_A^{1/3} \quad (24)$$

$$Nu_S = 3,66 + \frac{0,0668*Re*Pr*\left(\frac{d_i}{L}\right)^2}{1+0,04*Re*Pr*\left(\frac{d_i}{L}\right)^3} \quad (25)$$

El flujo de calor generado en las capas límites de la alimentación y la salmuera, así como el generado en la membrana se encuentran en equilibrio y se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$Q_{wA}A_A = Q_{wm}A_m = Q_{wS}A_S \quad (26)$$

2. METODOLOGÍA

Los experimentos se llevaron a cabo usando un sistema piloto que incluye una membrana hidrófoba de polipropileno de fibras huecas (Liqui-Cel®; 7400 fibras; 0,58 m² de área superficial; porosidad 0,4; tortuosidad 3,92). El volumen de la solución osmótica utilizada fue tres veces mayor que el volumen de alimentación, siendo este último de 1,4 L. Esto evitó una dilución significativa de la salmuera, y consecuentemente, una disminución del flux⁸. La mezcla a concentrar se recirculó por fuera de la membrana, y por el interior el agente osmótico, utilizando bombas peristálticas¹⁹. El volumen final del concentrado fue de aproximadamente 200 ml. Las presiones en ambos lados de la membrana fueron monitoreadas (utilizando cuatro sensores de presión colocados en las entradas y salidas del módulo de membranas) y controladas por válvulas manuales. La temperatura de las dos soluciones a la entrada del módulo se reguló empleando dos intercambiadores de calor.

Para la validación experimental del modelo se concentraron soluciones de glucosa-agua de 10 hasta 40 °Brix empleando diferentes flujos (0,5 L·min⁻¹ y 1L·min⁻¹) de alimentación y de salmuera (CaCl₂ al 45 % p/p), y dos temperaturas de operación (30°C y 40°C). Al final de cada experimento, se midió la conductividad de la solución concentrada y se analizaron muestras de salmuera por el método Antrona, para verificar que no hubiera transferencia de solutos (sal o azúcares reductores) a través de los poros. Además se determinó el contenido total de sólidos disueltos cada 15 min, utilizando un refractómetro.

El desempeño del proceso, en función del flux, se evaluó de forma indirecta, colocando una balanza debajo del tanque de alimentación, donde se registró la continua pérdida de peso. Al final de cada experimento se lavó la membrana.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2 Validación del modelo

El modelo desarrollado se usó para predecir el flux y la concentración total de solutos (TSS) en las soluciones de glucosa a través del tiempo para todas las condiciones de operación evaluadas. Los datos experimentales y la predicción del modelo se comparan en la Fig. 1. Puede verse que el modelo describe adecuadamente el perfil del flux y de la concentración en la alimentación en función del tiempo, para todos los casos de estudio. Sin embargo, al inicio del proceso, los valores de flux calculados por el modelo son, en la mayoría de los casos, superiores a los obtenidos experimentalmente. Por otro lado, cuando la concentración en la solución aumentó por arriba de 20°Brix el modelo predice valores de flux menores.

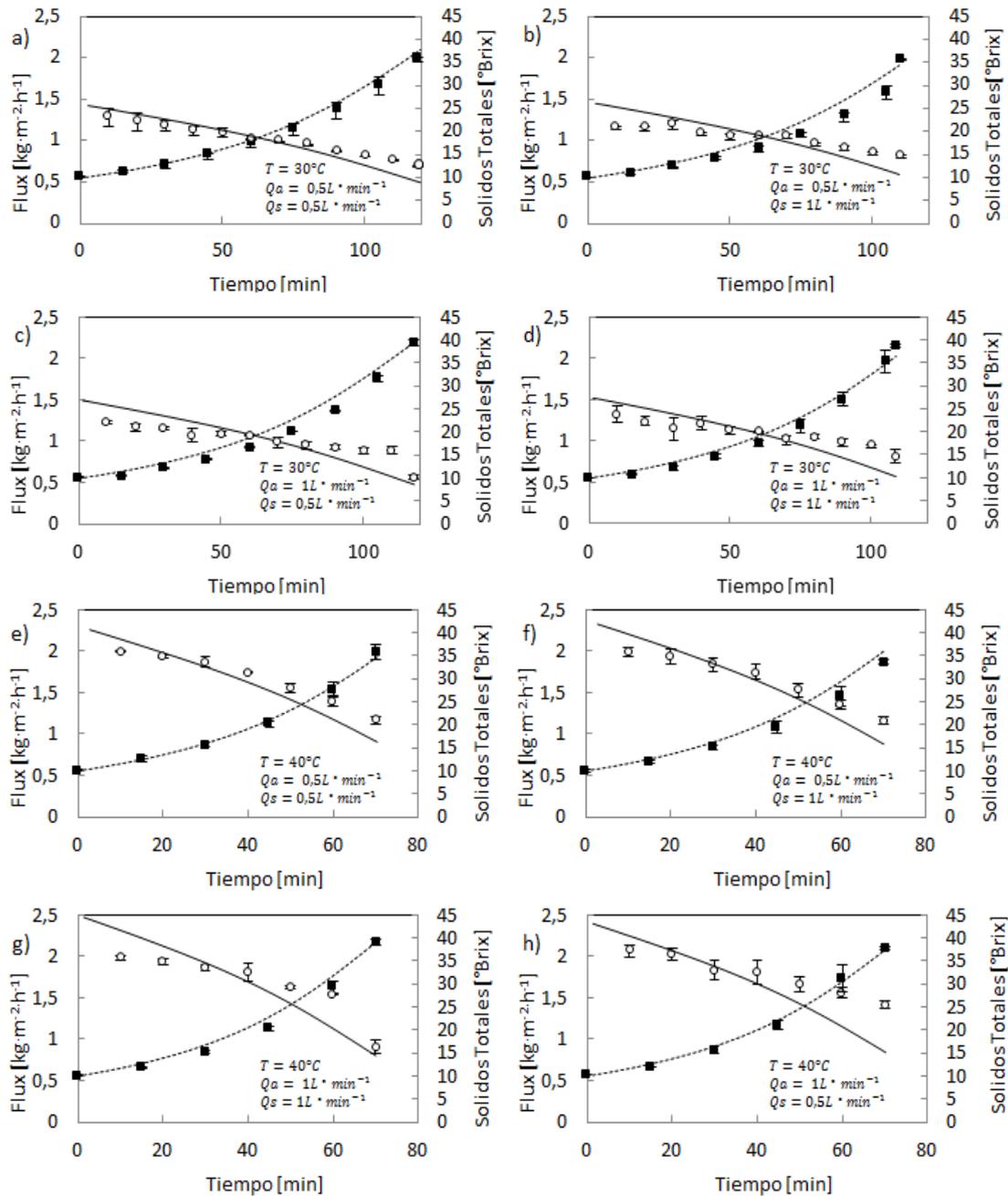


Figura 1. Perfiles de concentración de glucosa y flux experimentales y predicción del modelo para $TSS_o=10^\circ\text{Brix}$, $x_{s0}=45\ \text{\%p/p}$, diferentes temperaturas y flujos de operación: Flux (◇), Concentración (■), Flux Modelo (—); Concentración modelo (---).

Estas diferencias pueden atribuirse a que al inicio del proceso, las capas límite no están completamente formadas, y esto no fue considerado en el modelo. Por lo tanto, inicialmente el modelo predice que la dilución de la salmuera ocurre más rápidamente, y es por esto que cuando se alcanzan concentraciones altas de glucosa, el perfil de flux predicho cae más rápido que el flux determinado experimentalmente.

El porcentaje de error para el flux osciló entre 0,2 y 36% mientras que para la concentración de glucosa entre 0,2 y 16%. Hasta donde se tiene conocimiento, este es el primer trabajo donde se reportan perfiles de concentración de la alimentación a través del tiempo predichos por un modelo matemático para EO. En la literatura solo se encontró un trabajo¹², donde se plantea un modelo para predecir la concentración de una solución de sacarosa en estado transitorio y se compara con datos experimentales de flux, pero no se reportan perfiles de concentración en función del tiempo.

Un análisis del efecto de la temperatura y los flujos de alimentación y salmuera en los coeficientes de transferencia de masa y energía indicó que la temperatura tiene mayor efecto sobre los coeficientes de transferencia en el lado de la alimentación que sobre los coeficientes del lado de la salmuera (Fig. 2). Esto puede deberse a que la viscosidad de la solución de alimentación es más dependiente (disminuye) a la temperatura que la viscosidad de la salmuera.

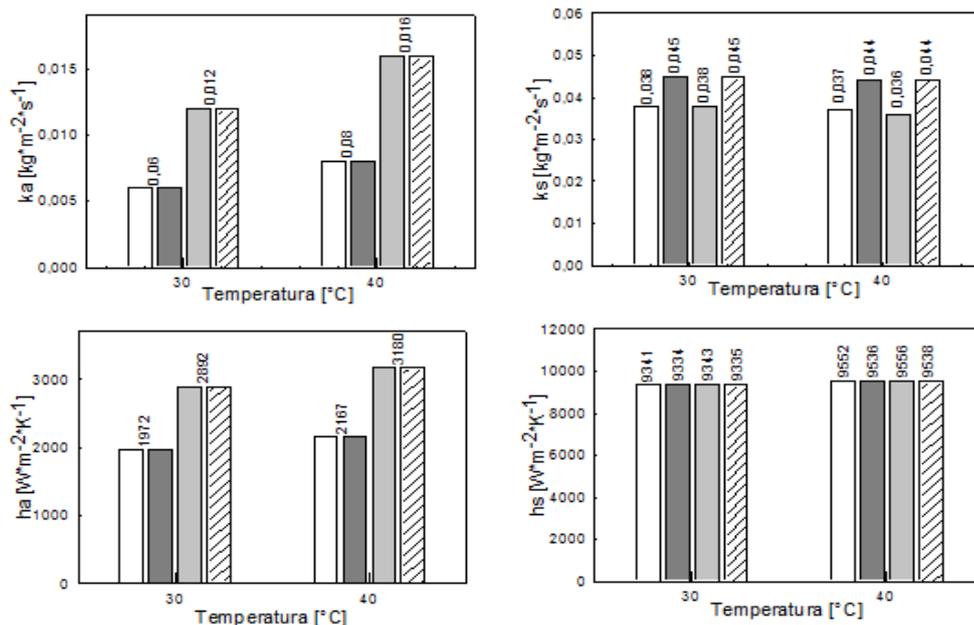


Figura 2. Coeficientes de transferencia de masa y energía en la alimentación (k_a , h_a) y en la salmuera (k_s , h_s) según modelo para diferentes caudales y temperaturas de operación, $TSS_o=10^\circ\text{Brix}$ y $x_{s_o}=45\%$ p/p.

Puede verse en la Fig. 2 que un aumento de 10°C produce incrementos del 33% y 10% en los coeficientes de transferencia de masa y energía en la alimentación, respectivamente. Esto significa, que un aumento en la temperatura disminuye las resistencias a las transferencias de masa y energía. Los valores más altos obtenidos para los coeficientes de transferencia de masa en la alimentación y la salmuera fueron de 0,016 y 0,045 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivamente. En el caso de los coeficientes de transferencia de energía el máximo valor para la alimentación fué 3180 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ y para la salmuera 9553 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. En todos los casos, los valores de los coeficientes de transferencia de masa y energía para la salmuera fueron mayores que los de la alimentación (hasta 3 veces más), por lo tanto, la mayor resistencia a cada una de las transferencias se le puede atribuir a la alimentación. De manera similar, los coeficientes de transferencia en el lado de la alimentación y la salmuera fueron influenciados por sus respectivos flujos. Al duplicar los flujos de la solución a concentrar y la salmuera, los coeficientes de transferencia de masa aumentaron hasta 100 y 18%, respectivamente. Esto sugiere que un aumento en el flujo provocó una reducción del espesor de la capa límite, lo que se refleja en una disminución en la resistencia de cada una de las transferencias²⁰. Por otro lado, cuando se duplicó el flujo de alimentación, se obtuvo un incremento del 46% en los coeficientes de transferencia de energía cuando se duplicó el flujo de alimentación. Es claro a partir de este análisis, que incrementos en cada una de las condiciones de operación evaluadas, mejoraron la transferencia de masa y energía en el proceso.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se reporta un modelo que describe el proceso de EO y que fue validado experimentalmente para soluciones de glucosa con porcentajes máximos de error de 36% y 16%, para los perfiles de flux y concentración respectivamente. La mayor resistencia a la transferencia de masa y energía fue encontrada en el lado de la alimentación. Los resultados indican que los coeficientes de transferencia de masa y energía para el lado de la salmuera fueron hasta 3 veces más altos que los coeficientes para el lado de la alimentación.

5. REFERENCIAS

- ¹ I. B. Aguilar , N.G.M. Miranda , F. S. Gomes , M. C.S. Santos , D. de G.C. Freitas, R. V. Tonon, L. M.C. Cabral. Physicochemical and sensory properties of apple juice concentrated by reverse osmosis and osmotic evaporation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. (2012).
- ² M. Cissé, F. Vaillant, S. Bouquet, D. Pallet, F. Lutin, M. Reynes, M. Dornier. A thermal concentration by osmotic evaporation of roselle extract, apple and grape juices and impact on quality. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 12 (2011) 352–360.
- ³ V.D. Alves, I.M. Coelho. Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study. *Journal of Food Engineering* 74 (2006) 125–133.
- ⁴ M. Cisse, F. Vaillant, A. Perez, M. Dornier, M. Reynes. The quality of orange juice processed by coupling crossflow microfiltration and osmotic evaporation. *International Journal of Food Science and Technology* 40. (2005) 105–116.
- ⁵ C. Hongvaleerat, L. M. C. Cabral, M. Dornier, M. Reynes, S. Ningsanond. Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation. *Journal of food Engineering*.88 (2008) 548-552.
- ⁶ F. Vaillant, E. Jeanton, M. Dornier, G.M. O'Brien, M. Reynes, M. Decloux. Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation. *Journal of Food Engineering* 47 (2001) 195-202.
- ⁷ P. E. Shaw, M. Lebrun, M. Dornier, M. N. Ducamp, M. Courel and M. Reynes. Evaluation of Concentrated Orange and Passionfruit Juices Prepared by Osmotic Evaporation. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 34, (2001) 60-65.
- ⁸ A. Cassano, E. Drioli. Concentration of clarified kiwifruit juice by osmotic distillation. *Journal of Food Engineering* 79 (2007) 1397–1404.

- ⁹ J. Romero, G. M. Ríos, J. Sanchez, S. Bocquet, A. Savedra. Modelling Heat and Mass Transfer in Osmotic Evaporation Process. American Institute of Chemical Engineers (AIChE Journal). 49 (Febrero 2003) 300-308.
- ¹⁰ N. Nagaraj, G. Patil, B. Ravindra, U.H. Hebbar, K.S.M.S. Raghavarao, S. Nene. Mass transfer in osmotic membrane distillation. Journal of Membrane Science 268 (2006) 48–56.
- ¹¹ H. Valdés, J. Romero, A. Saavedra, A. Plaza, V. Bubnovich. Concentration of noni juice by means of osmotic distillation. Journal of Membrane Science 330 (2009) 205–213.
- ¹² V.D. Alves, I.M. Coelho. Study of mass and heat transfer in the osmotic evaporation process using hollow fibre membrane contactors. Journal of Membrane Science 289 (2007) 249–257.
- ¹³ C.J. Geankoplis. Procesos de transporte y operaciones unitarias. 3ra edición. Continental S.A. México (1998). Pág. 448.
- ¹⁴ R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. Fenómenos de transporte. 2da edición. Limusa Wiley (2006).
- ¹⁵ B. Ravindra Babu, N.K. Rastogi, K.S.M.S. Raghavarao. Concentration and temperature polarization effects during osmotic membrane distillation. Journal of Membrane Science 322 (2008) 146–153.
- ¹⁶ J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott. Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. 5ta edición. McGraw-Hill (1997). Pág. 482 a 526, apéndice G.
- ¹⁷ V.D. Alves, I.M. Coelho. Mass transfer in osmotic evaporation: effect of process parameters. Journal of Membrane Science. 208 (2002) 171–179.
- ¹⁸ F. Forero, C. A. Vélez. Análisis de los fenómenos de transferencia en el proceso de evaporación osmótica. Ingeniería e investigación 31 No. 3 (Diciembre 2011) 40-49.
- ¹⁹ A. Vargas, B. Torrestiana, A. Garcia, G. Aguilar. Effect of grafting on microstructure, composition and surface and transport properties of ceramic membranes for osmotic evaporation. Separation and Purification Technology 80 (2011) 473-481.



- ²⁰ B. Ravindra Babu, N.K. Rastogi, K.S.M.S. Raghavarao. Mass transfer in osmotic membrane distillation of phycocyanin colorant and sweet-lime juice. *Journal of Membrane Science* 272 (2006) 58–69.

SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS EN MEMBRANA MODIFICADA DE POLIPROPILENO UTILIZANDO REDUCTORES QUÍMICOS Y NATURALES

González-Nieto Eduardo ^a, Medina-Vera Daniel ^a, López-Castro María Jezabel ^a,
Ontiveros-Padilla Luis Alberto ^a, Rosa María Gómez Espinosa ^{b*}

^aFacultad de Química UAEM

^bCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM

*e-mail: rosamarigo@gmail.com

RESUMEN

El presente trabajo muestra la síntesis de partículas metálicas de plata soportadas sobre una membrana de polipropileno modificada con almidón de papa, por el método de impregnación-reducción. Se realizó un estudio comparativo utilizando reductores químicos (NaBH_4) y naturales (extractos de la raíz de jengibre y té negro); se observó que al utilizar agentes naturales la reducción fue lenta en comparación con el uso de agentes químicos (NaBH_4). El efecto reductor de los agentes naturales se relaciona con la cantidad de polifenoles totales, por lo que a cada extracto se le evaluó con el reactivo de Folin-Ciocalteu, se interpoló en una curva estándar de ácido gálico para conocer la concentración de polifenoles. Los resultados mostraron que el jengibre tenía mayor concentración. La modificación de la membrana se caracterizó mediante espectroscopia FTIR-ATR, mientras que la morfología y las partículas de plata se analizaron por microscopia electrónica de barrido acoplada a EDS.

Palabras clave: Polifenoles, Membrana de polipropileno, Reducción, Té negro, Jengibre.

1. INTRODUCCIÓN

Las membranas de polipropileno exhiben un elevado potencial debido a sus variadas aplicaciones, sin embargo, tienen un carácter hidrofóbico que limita sus usos; ésta es la razón por la que es necesario realizar modificaciones, siendo los polímeros naturales una alternativa para la modificación de éstas membranas.^{1,2} Las membranas de polipropileno al ser modificadas con compuestos poliméricos naturales se ofrecen como una alternativa de soporte de partículas de plata, ya que cuentan con grupos polares, los cuales pueden coordinar los iones plata para su posterior reducción con extractos naturales.^{3,4}

La plata ha sido utilizada por sus propiedades antimicrobianas durante cientos de años; originalmente se usaban conductos contruidos con este metal para preservar el agua y aplicarla como propuesta médica. En la actualidad la utilización de nanopartículas de plata ha mostrado diversas aplicaciones, siendo la más importante su actividad antimicrobiana. Nanocompuestos basados en plata se utilizan para purificar el agua y reducir los contaminantes, motivo por el cual requieren de un soporte sólido, logrando así una prolongación de su actividad, aumentando su potencial.⁵

El método más común de la síntesis de nanopartículas de plata es la ruta química mediante la reducción de nitrato de plata con borohidruro de sodio, ya que es un agente reductor utilizado por la industria cuando se requiere una reducción rápida y efectiva⁶; sin embargo, éste compuesto químico genera subproductos tóxicos para el ambiente, además su uso implica alta peligrosidad por el desprendimiento de hidrógeno, el cual es un elemento muy inflamable.⁷

Los compuestos fenólicos poseen una estructura química especialmente adecuada para ejercer una acción antioxidante, actuando como captadores de radicales libres y neutralizando peligrosas especies reactivas de oxígeno e iones metálicos quelantes⁸. El té negro y la raíz tienen una concentración significativa de polifenoles; el té negro tiene, como polifenoles a; flavonoides, teaflavina y tearubigina; mientras la raíz de jengibre cuenta con compuestos como las difenilheptenonas, difenilheptanones, difenilheptanodios y sus acetatos.^{9,10}

2. METODOLOGÍA

Las raíces de jengibre y las hojas de té negro se obtuvieron de manera comercial sin tratamiento previo. El nitrato de plata (99.8% de pureza) y el borohidruro de sodio (99% de pureza) fueron obtenidos de Sigma Aldrich Chemicals, sin tratamiento previo.

Los análisis espectrofotométricos de la cuantificación de polifenoles totales se realizaron en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México. La modificación de membranas de polipropileno y el análisis de FTIR-ATR fueron realizadas en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM. Las micrografías fueron realizadas en el Instituto Nacional de Investigación Nuclear (ININ).

Las concentraciones de trabajo fueron:

AgNO_3 : 1×10^{-3} M

NaBH_4 : 1×10^{-3} M

Las raíces de jengibre fueron convertidas en jugo en un extractor Phillips, mientras que con el té se hizo una infusión (10 minutos con agua a temperatura ambiente).

La única variable que se maneja fue el tiempo de reducción y fueron 15 y 30 minutos con los agentes mencionados.

Determinación de Polifenoles Totales

Se realizó una curva estándar de ácido gálico con las siguientes concentraciones (mg/mL): 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 y 0,1. Obteniéndose una recta. Con la ecuación de la recta: $y = 0.0975x - 0.0253$. Se realizaron los cálculos de polifenoles presentes en las muestras de jengibre y té negro; y están expresados en mg de ácido gálico por mililitro de muestra.

A un mililitro de extracto de jengibre y té negro se adicionaron 0.5 mL del reactivo de Folin-Ciocalteu y 0.3 mL de solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) al 20% que se mezclaron durante 10 s con una parrilla de agitación (Cimarec, ThermoScientific, EUA) y se dejaron reposar durante 90 min en ausencia de luz y corriente de aire. Transcurrido el tiempo se leyeron las muestras en un espectrofotómetro marca Genesys 20S

(ThermoSpectronic, EUA) a una longitud de onda de 725 nm. Los resultados fueron exportados a la curva patrón de ácido gálico.

Modificación de la membrana de polipropileno (PP)

Se modificaron 11 membranas con almidón de papa al 1%; se envió a análisis de FTIR-ATR en un equipo de infrarrojo marca Bruker, modelo Tensor 27 con accesorio Platinum ATR, para comprobar su modificación.

Soporte de iones Ag^+ y reducción en la membrana de Polipropileno

Se impregnaron 10 membranas de polipropileno con una solución de nitrato de plata 1×10^{-3} M, manteniéndolas en agitación con ayuda de una parrilla de agitación Cimarec (ThermoScientific, EUA) durante 30 min en ausencia de luz y corriente de aire. Transcurrido el tiempo se procedió con la reducción de los iones Ag^+ a Ag^0 , con los dos extractos; tomando como blanco de referencia la concentración de Ag sintetizada con el borohidruro de sodio, para así evaluar la capacidad reductora de cada uno de los extractos.

El análisis y caracterización de las partículas se hizo con la ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) acoplado a un sistema EDS que proporciona un análisis semicuantitativo de los elementos químicos presentes en la membrana. Los tiempos de reducción fueron a 15 y 30 minutos con ambos extractos y con el NaBH_4 .

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Resultados en la prueba de polifenoles

El extracto de té negro utilizado contiene 0.854 mg/mL de polifenoles; mientras que el extracto de jengibre 12.146 mg/mL.

Resultados de la modificación de la membrana de PP

El análisis infrarrojo demostro su modificación al presentar vibraciones características del polipropileno a 2925, 1470 y 1250 cm^{-1} , incluyendo las señales procedentes del almidón. En los 1700 cm^{-1} se observaron las vibraciones correspondientes al grupo carbonilo (C=O) del ácido acrílico y en 3500 cm^{-1} se observo la vibración correspondiente al grupo OH de las moléculas de glucosa procedentes de la amilosa y amilopectina.

Soporte y reducción

El EDS mostró un porcentaje considerable de plata metálica en cada una de las membranas (Tabla1), mientras que el análisis de la microscopia electrónica de barrido mostro partículas de plata soportadas sobre la superficie y dentro de los poros de la membrana de PP modificada; la figura 3 muestra la micrografía de una membrana de PP sobre la cual se soportaron partículas de plata metálica utilizando NaBH_4 y un tiempo de reducción de 15 y 30 minutos, imagen que pone de manifiesto el poco control que se tiene para lograr una dispersión uniforme sobre las partículas metálicas formadas.

Tabla 1. Concentración de plata detectada respecto al tiempo para cada uno de los reductores.

Reductor	Tiempo de reducción	% Ag^0
NaBH_4	15 minutos	1.327358
	30 minutos	4.43495
Jengibre	15 minutos	0.238331
	30 minutos	0.308446
Té Negro	15 minutos	0.525055
	30 minutos	0.532092

La micrografía utilizando el extracto de jengibre con un tiempo de reducción de 15 y 30 minutos, imagen en la cual se observa un aglomerado formado por las partículas de plata, debido posiblemente a la incapacidad de los compuestos fenólicos procedentes de la raíz para darle estabilidad a las partículas.

Al reducir post-soporte con la solución obtenida de té negro se obtuvieron partículas de menor tamaño y mayor dispersión, siendo la más efectiva, puesto que en las figuras 4 y 5 se muestra el arreglo microscópico que tomaron cada una de ellas a tiempo de exposición de 15 y 30 minutos respectivamente, donde se observó que se requiere

mayor tiempo de exposición para reducir los iones anclados, pero que estos al ser reducidos no tienden a formar aglomerados.

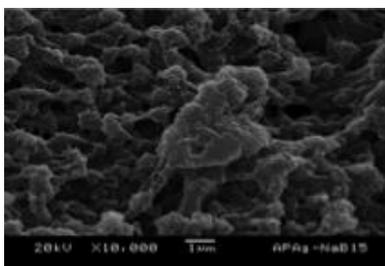


Figura 3. Micrografía de membrana de PP con partículas de plata sintetizadas con NaBH_4

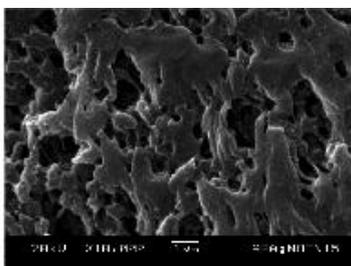


Figura 4. Partículas de plata en membrana de PP en un tiempo de exposición de 15 minutos en té negro.

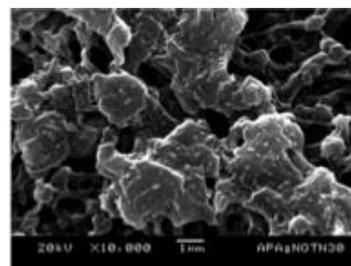


Figura 5. Partículas de plata en membrana de PP en un tiempo de exposición de 30 minutos en té negro.

4. CONCLUSIONES

Las membranas de polipropileno modificadas pueden ser utilizadas como soporte de nanopartículas de plata, resultando un método sencillo de síntesis, permitiendo coordinar a los iones de manera eficiente por la presencia de los grupos polares, logrando estabilizar a las partículas metálicas formadas, además el uso de extractos naturales para la síntesis de partículas de plata, hace ha este método un procedimiento efectivo, económico y amigable con el medio ambiente.

Los análisis permitieron destacar que el proceso de reducción de iones plata con compuestos naturales vs NaBH_4 generan un mayor control sobre el tamaño y dispersión de las partículas metálicas, siendo la infusión de té negro la alternativa mas eficiente para lograr el propósito planteado.

5. REFERENCIAS

- ¹ Musale DA, Kulkarni SS. 1996. Foulingreduction in poly(acrylonitrile-co-acrylamide) ultrafiltrationmembranes. JMembSc 111:49–56.
- ² Bucio E, Burillo G. 1996. Radiation-grafting of 2-bromoethylacrylate onto polyethylene film by preirradiation Method.Radiat. PhysChem. 48:805-810.
- ³ Billmeyer F. “Ciencia de los polímeros”. Barcelona, España. Editorial Reverté. 1975. p. 241
- ⁴ Gómez Espinosa R. M., Moreno Martínez C.Catalizadores Soportados. En: Tópicos de Materiales. Toluca, México. Editorial CIGOME S.A. de C.V. 249-253.

- ⁵ Ayala Nuñez N.B. Nanopartículas de plata como microbicidas: Actividad y mecanismos de acción contra la infección por el virus de inmunodeficiencia humana (VIH) y diferentes bacterias resistentes a antibióticos. [Tesis doctoral]. Nuevo León, México: Universidad Autónoma de Nuevo León. 2010.
- ⁶ Singh R.P., Magesh S., Rakkiyappan C. Ginger (Zingiber Officinale) Root Extract: A Source Of Silver Nanoparticles And Their Application. International Journal of Bio-Engineering Sciences & Technology 2011; 02 (01): 75-80.
- ⁷ EcoChem SAS. Borohidruro de Sodio. [en línea]. Bogotá: 2012. [Acceso el 29 de noviembre del 2012]. URL disponible en: www.ecochemltda.com/kedmira.html.
- ⁸ Gracia Nava M.A. Cuantificación de Fenoles y Flavonoides Totales en Extractos Naturales. UAQ, 2007.
- ⁹ Gil Hernández A. Tratado de Nutrición: Composición y Calidad Nutritiva de los Alimentos. 2ª ed. España: Editorial Médica Panamericana; 2010. p. 350.
- ¹⁰ Fonnegra G.R., Jiménez R.S.L. Plantas medicinales aprobadas en Colombia. 2ª ed. Colombia: Universidad de Antioquía; 2007. P. 150.

REMOCIÓN DE IONES Na^+ Y Ca^{+2} UTILIZANDO MEMBRANA MODIFICADA CON UN COMPUESTO NATURAL

Medina V. Daniel^a, López C. María Jezabel^a, González N. Eduardo^a, Pérez C. Rubén Carlos^a, García F. María Magdalena^b, Gómez E. Rosa María^{a*}

^aCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAN

^bFacultad de Química UAEM

*e-mail: rosamarigo@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio preliminar de la coordinación del quitosano con iones sodio (Na^{+1}), calcio (Ca^{+2}) utilizando agua de mar y de pozo, filtrando en membranas modificadas a diferentes concentraciones de quitosano (0.5, 1 y 2%).

Los resultados mostraron que la membrana con 2% de quitosano removi6 un 39% de iones calcio presentes en agua de mar y la membrana con 0.5% de quitosano removi6 un 24% del ion. Por otro lado, el sodio fue evaluado en agua de pozo y los resultados obtenidos al filtrar utilizando membrana modificada con 2% de quitosano fueron del 71%, observándose resultados similares en las otras concentraciones evaluadas.

La cuantificación se llev6 a cabo utilizando un flam6metro y la caracterizaci6n de las membranas se realiz6 mediante FTIR-ATR y MEB-EDS.

Palabras clave: Membrana, Polipropileno, Quitosano, Iones Met6licos, Remoci6n

1. INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los tantos recursos naturales renovables que nos proporciona la naturaleza y la usamos todos los días en forma individual en la vida cotidiana, en nuestra familia y en la sociedad, para nuestro consumo, aseo, uso doméstico e industrial. Pero este recurso es limitado, ya que sólo el 3% de toda el agua del mundo es dulce, el restante 97% es agua salada que no sirve para beber ni para la agricultura. El agua de los mares, es agua salada con materias sólidas disueltas: cloruro de sodio, potasio, magnesio y calcio. Debido a este problema resulta muy importante realizar trabajos de investigación para poder eliminar los iones que hacen poco útil esas aguas. El ion Ca^{2+} es un elemento abundante en el agua, por lo que contribuye de forma muy especial en su dureza, en aguas naturales suele estar en proporciones de 10 a 250 ppm, el agua de mar contiene alrededor de 400 ppm¹. El ion Na^{+1} también es abundante en el agua, sus concentraciones normales son de 10 a 150 ppm, sin embargo en el agua de mar contiene cerca de 11,000 ppm, si se riega con aguas ricas en sodio se pueden provocar problemas de alcalinización o sodificación de suelos.¹

Existen varios métodos para la remoción de iones metálicos de medios acuosos y uno de los principales es usando membranas filtrantes modificadas. Los materiales filtrantes en la actualidad son muy variados, desde compuestos o resinas sintéticas hasta el uso de materiales naturales², siendo estos últimos preferibles gracias a su alta disponibilidad y su baja tasa de contaminación.

La modificación de la superficie de las membranas es potencialmente la solución más sostenible para mejorar sus características intrínsecas³. La mayoría de los estudios de modificación se centran en mejorar la técnica de filtración sin provocar notables cambios estructurales^{3, 4}. Así, es fácil encontrar bibliografía relacionada con la mejorar de las características hidrofílicas de la superficie selectiva, con el fin de aumentar la permeabilidad del flujo de agua.^{5, 6, 7}

Un polímero natural altamente disponible que puede ser usado en la modificación de membranas es el quitosano. La quitina se encuentra distribuida ampliamente en la naturaleza, después de la celulosa es el polímero natural más abundante. Particularmente, los exoesqueletos de camarón contienen una alta concentración de quitina, de la cual es posible obtener quitosano a través de un proceso de N-desacetilación.⁸

Debido a la presencia en su estructura de grupos amino e hidroxilo, el quitosano es capaz de interactuar y formar complejos con iones metálicos.² Según Pearson los ligandos se clasifican en bases y ácidos duros y blandos, esto de acuerdo al tamaño y electrones de valencia firmemente unidos, los ácidos duros se unen con mayor fuerza a las bases duras, y los ácidos blandos hacen lo mismo con las bases blandas.⁹ De acuerdo a lo anterior se prevé una interacción de los grupos amino e hidroxilo con los cationes Ca^{+2} y Na^{+1} considerados como bases duras y ácidos duros respectivamente.

2. METODOLOGÍA

Modificación de las membranas

Se utilizó membrana de polipropileno (3M), Quitosano (Aldrich), Benzofenona (Aldrich), Ácido Acrílico (Aldrich), Ácido Acético (Fermont). Se prepararon soluciones de benzofenona al 0.9% en acetona y de ácido acrílico 1:1 con agua destilada; Las soluciones de quitosano fueron preparadas a concentraciones de 0.5, 1.0 y 2.0% en ácido acético al 2.0%.

Se impregnan las membranas de polipropileno con las soluciones de benzofenona, ácido acrílico y quitosano correspondiente asegurándose una capa homogénea. Las membranas son expuestas a radiación ultravioleta durante cuatro horas. Al cabo de este tiempo se someten a un lavado en Soxhlet durante 24 horas en acetona. La caracterización de las membranas se realizó mediante FTIR-ATR (figura 1) y MEB-EDS. (figura 2).

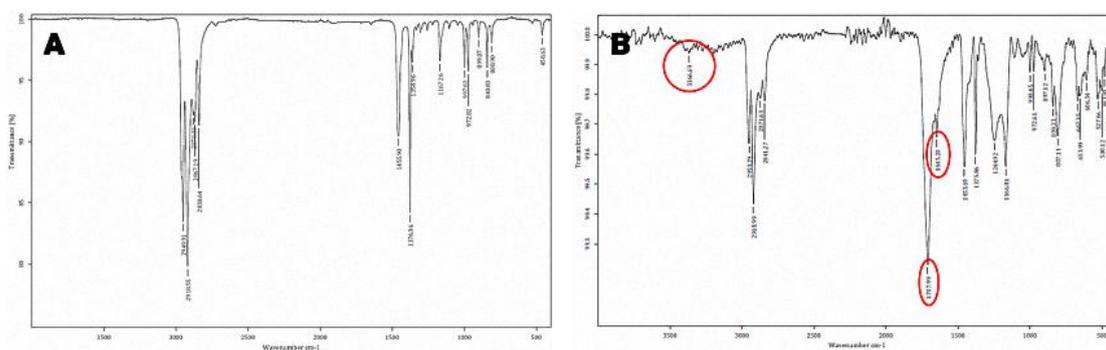


Figura 1. A) Espectro infrarrojo de la membrana de polipropileno sin modificar. B) Espectro infrarrojo de la membrana de polipropileno modificada con quitosano, se observan los picos característicos del carbonilo (1700cm^{-1}) y de las aminas (3400cm^{-1} y 1640cm^{-1}).

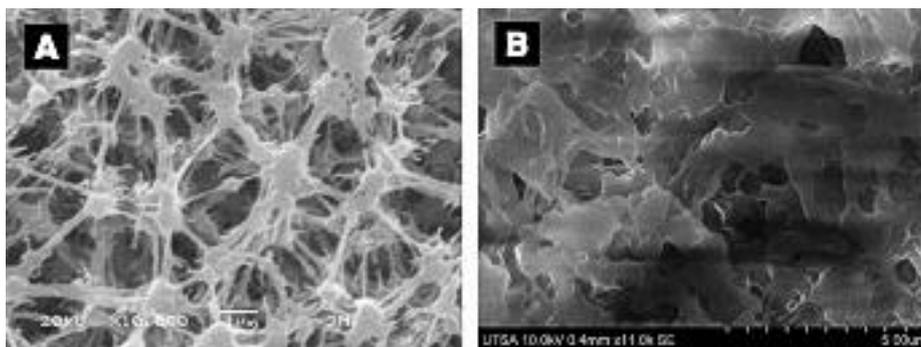


Figura 2. A) Morfología de la membrana de polipropileno. B) Morfología de la membrana de polipropileno modificada con quitosano al 2.0%.

Remoción de iones Na^+ y Ca^{+2}

Para la remoción de los iones se utilizaron dos muestras de agua diferentes. Para el sodio se utilizó agua de pozo debido a que normalmente esta presenta este tipo de iones. En el caso de los iones calcio fueron evaluados en agua de mar.

Se utilizaron soluciones patrón a concentraciones de 100, 80, 60, 40 y 20 ppm de ambos iones para realizar las curvas de calibración. Posteriormente se llevó a cabo la lectura de las muestras problema antes y después del proceso de filtración.

Para la filtración se utilizó la membrana modificada, la cual se colocó en un soporte para filtro (Nalgene) con un diámetro de 2 cm y un volumen de 10 mL de cada muestra analizada.

La técnica que se utilizó para la evaluación de la eficiencia de la membrana modificada fue flamometría, utilizando un flamómetro (Corning).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se realizó la cuantificación previa de los iones Calcio (Ca^{+2}) en las muestras de agua de mar usando un flamómetro Corning obteniéndose concentraciones de 188 ppm. Después del filtrado con las membranas modificadas se observó que las modificadas con 0.5% de quitosano removió un 24% de iones calcio, la membrana con 1.0% de quitosano removió un 35% del ion y la membrana con 2.0% de quitosano removió el 38% del ion. Por otro lado, el sodio (Na^{+1}) fue evaluado en agua de pozo mostrando una concentración inicial de 56 ppm. Los resultados obtenidos al filtrar utilizando

membrana modificada con 0.5% de quitosano, la remoción fue del 73%, observándose resultados similares en las otras concentraciones evaluadas (tabla 1).

Tabla 1. Filtrado de las muestras analizadas con las membranas modificadas con las diferentes concentraciones de quitosano.

Ion	Muestra	S/F	Q 0.5%	Q 1.0%	Q 2.0%
[Ca ⁺²]	Agua de mar	188	143	122	116
[Na ⁺¹]	Agua de pozo	56	15	20	16

En los filtrados del agua de mar se observó que la remoción de iones Ca⁺² es directamente proporcional a la concentración de quitosano en la membrana modificada. Por otro lado en el filtrado del agua de pozo para el ion Na⁺¹ la concentración del biopolímero en la modificación no influye en la remoción de dicho ion (figura 3).

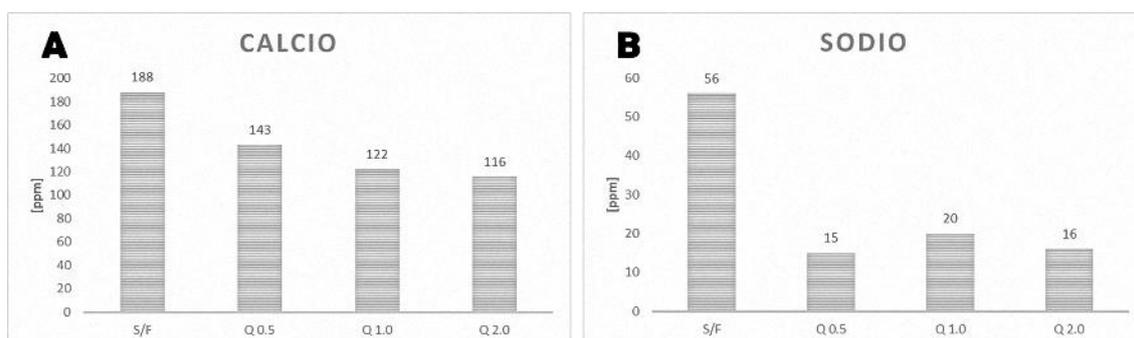


Figura 3. A) Proporcionalidad concentración de Quitosano contra la concentración de Ca⁺² removido.

B) No se observa proporcionalidad para el Na⁺¹.

4. CONCLUSIONES

Las membranas modificadas con biopolímeros mostraron afinidad en la remoción de los iones Ca⁺² y Na⁺¹ de medios acuosos, puesto que se observó una disminución significativa en las muestras analizadas. Lo anterior se puede explicar de acuerdo a la teoría de “ácido-base duro-blando” de Pearson, por la coordinación de los cationes Ca⁺² y Na⁺¹ con los grupos NH₂ y HO⁻¹ del quitosano, considerados como ácidos y bases duras respectivamente.

5. REFERENCIAS

- ¹Ros, A. El Agua. Calidad y contaminación. Parámetros químicos de la calidad del agua. Ácidos húmicos, sodio, potasio, calcio, magnesio y manganeso. 2011.
- ²M. Bocourt, N. Bada, M. Jiménez, C. Peniche. Obtención de hidrogeles basados en quitosana con alta capacidad de retención de iones metálicos, VII Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería, Habana 2007.
- ³Van der Bruggen, B. Mänttari, M. Nyström, M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review. *Separation and Purification Technology*. 63 (2008) 251-263.
- ⁴Lee, K.P. Arnot, T.C. Mattia, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potencial. *Journal of Membrane Science*. 370 (2011) 1-22.
- ⁵Louie, J.S. Pinnau, I. Ciobanu, I. Ishida, K.P. Ng, A., Reinhard, M. Effects of polyether polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*. 280 (2006) 762-770.
- ⁶Li-Jun, M. Wen-Zhen, Z. Hydrophilic modification of polyethersulfone porous membranas via a thermalinduced surface crosslinking approach. *Applied Surface Science*. 255 (2009) 7273-7278.
- ⁷Van Wagner E. Alyson S. Sharmab M. Young-Hye L. Freeman B. Surface modification of comercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance. *Journal of Membrane Science*. 367 (2011) 273-287.
- ⁸Valenzuela, C. Arias, J.I. Potenciales aplicaciones de las películas de quitosano en alimentos de origen animal: una revisión. *Avances en Ciencias Veterinarias*. 27 (2012) 33-47.
- ⁹Sharpe, A.G. Química inorgánica. 2ª Edición. Editorial Reverté, S. A. Barcelona (1993) 208.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE LAS PARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS EN MEMBRANA DE CELULOSA Y DE POLIPROPILENO MODIFICADO CON CELULOSA

Rosa María Gómez Espinosa ^{a*}, Samuel Ermitaño Valdez^a, Sergio Humberto Pavón
Romero^b, Martha Liliana Palacios Jaimes^c, Macario Morales Rodríguez^b

^aCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAN

^bFacultad de Química UAEM

^cFacultad de Medicina, UAEM

*e-mail: rosamarigo@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo, se llevo a cabo un estudio comparativo de la actividad antimicrobiana de las partículas de plata soportadas en diferentes membranas. Se inició con la obtención de los soportes de membranas de celulosa y polipropileno modificado con celulosa. Posteriormente, se llevo a cabo la síntesis de las partículas de plata soportadas en las diferentes membranas, utilizando el método de impregnación de iones metálicos y su reducción. Se procedió a llevar a cabo su evaluación bactericida utilizando diferentes cepas. Finalmente, se llevo a cabo la evaluación de la actividad antibacteriana en agua residual, teniendo presente que esas aguas son muy complejas y contienen una gran variedad de microorganismos coliformes.

Palabras clave: Membrana, polipropileno, soporte, celulosa, plata.

1. INTRODUCCIÓN

La plata ha sido empleada durante miles de años como metal precioso por el ser humano en diversas aplicaciones tales como; joyería, utensilios, monedas, fotografía, explosivos y una muy importante es como agente bactericida, etc. De todos estos usos, su empleo como agente desinfectante con fines higiénicos y médicos, desde la antigüedad se empleaban vasijas de plata para almacenar agua o vino ya que se consideraba que preservaba sus condiciones.

En los siglos XVII y XVIII se empleó nitrato de plata para el tratamiento de úlceras y su actividad antimicrobiana se estableció en el siglo XIX. Sin embargo, después de la introducción de los antibióticos en 1940 el uso de las sales de plata disminuyó. También se emplearon sus sales y compuestos de plata en diferentes campos biomédicos. En estudios realizados en la actualidad se ha establecido la plata como "**oligodinámica**" debido a su capacidad para producir un efecto bactericida a concentraciones muy bajas. Celulosa es un homopolímero lineal, polidisperso formado por unidades de glucoanhidropiranosas, enlazadas por uniones β 1-4 glucosídicas. El polímero contiene tres grupos hidroxilos de diferente reactividad en los C-2, C-3 y C-6, los cuales son accesibles a las reacciones típicas de alcoholes. En la modificación química de la celulosa, es importante tener en consideración, algunas características de este polímero natural, entre otras: procedencia y grado de polimerización, estructura cristalina, morfología, accesibilidad, enlaces puente hidrógeno e insolubilidad.

La celulosa y sus derivados se han utilizado en una variedad de aplicaciones en diversas áreas, tales como la industria textil, la industria del papel y en el campo de la medicina, donde se utilizan como materiales de ingeniería de tejidos, debido a su buena biocompatibilidad y propiedades mecánicas similares a las del tejido duro y blando.

Existen reportes de partículas de plata incrustadas en documentos de papel secante, utilizadas para purificar agua potable contaminada con bacterias patógenas. Las nanopartículas de plata se han incorporado en una amplia gama de materiales celulósicos, tales como la celulosa bacteriana, papel de filtro, tela de algodón, y geles de celulosa.

2. METODOLOGÍA

Modificación de membranas de polipropileno con celulosa

Se pesaron 0.05g de membrana de polipropileno, se adicionaron 500µl de benzofenona, 500µl de ácido acrílico, 500µl de celulosa al 1%, se colocó en una cámara de UV por 4 horas. Se llevó a cabo la extracción de la celulosa no impregnada utilizando un equipo Soxhlet por 24 horas. Finalmente, las membranas se secaron a vacío hasta tener peso constante y se caracterizaron.

Soporte de plata en membranas de polipropileno con celulosa

La impregnación de los iones metálicos en las membranas se llevó a cabo utilizando una solución de AgNO_3 , 10^{-2} molar a diferentes tiempos de inmersión (15, 30 y 60 minutos), las membranas fueron enjuagadas con agua desionizada. Posteriormente se realizó la reducción de los iones impregnados utilizando NaBH_4 10^{-2} por 2 minutos. Finalmente, se lavó con agua desionizada y etanol, se secaron a vacío, hasta alcanzar peso constante. La microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a energía dispersiva de rayos x (EDS) proporciona información acerca de la presencia de plata en las membranas de celulosa, además se observó la morfología de cada membrana.

Pruebas de susceptibilidad de bacterias a plata soportada en membranas de celulosa y polipropileno

Preparar suspensiones de acuerdo al estándar McFarland 0.5 de las siguientes cepas:

Escherichia coli ATCC 22952

Escherichia coli ATCC 11922

Filtración de agua residual utilizando membranas de celulosa y polipropileno

Esterilizar a 121°C durante 15 minutos membranas de celulosa y polipropileno-celulosa, 8 tubos de ensayo 16x150 y un porta filtro. Colocar las membranas dentro del porta filtro, con una jeringa de 10 ml tomar agua residual procedente de Recicla gua, colocar la jeringa en el porta filtro y proceder a la filtración, el filtrado se recibe en un tubo de ensayo estéril, para posteriormente determinar el Número Más Probable de coliformes presentes en esta muestra.

Parámetros de calidad del agua

Color

Ajustar el equipo Hach con agua desionizada, realizar una dilución 1:10 de la muestra con agua desionizada, colocarlo en una celda y tomar la lectura.

Sólidos en suspensión

Ajustar el equipo Hach con agua desionizada, colocar 10 ml de muestra en una celda y tomar la lectura.

DQO

Colocar 3 ml muestra (filtrado de agua residual) en un tubo con solución acida e introducirlos en un digestor durante dos horas, pasado este tiempo realizar la lectura en el equipo Hach tomando como blanco de referencia un tubo con agua desionizada y solución acida sometida a digestión durante el mismo periodo de tiempo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La modificación de membrana de polipropileno se llevo a cabo mediante la adición de celulosa, observando una ganancia de peso del 124.7 % de la membrana, esta modificación se corrobora en el espectro Infrarrojo de la figura 1, en donde la línea punteada se refiere al espectro IR de la membrana virgen de polipropileno y en la línea azul representa el espectro de la membrana modificada, aquí podemos observar que en la región de 3372 cm^{-1} se observa un estiramiento el cual es perteneciente al OH de la celulosa, además también observamos un estiramiento en la región de 1747 cm^{-1} indicando la presencia C=O el cual forma parte de la estructura de la molécula de ácido acrílico, estos datos fueron comparados a los reportados en Smith, B., también se encontró que la molécula de polipropileno permanece dentro de la estructura final de la membrana modificada, encontrando en el IR las tensiones de CH₃ en los números de onda de 2952 y 2870 cm^{-1} , mientras que en los números de ondas de 2919 y 2839 cm^{-1} pertenecen al grupo CH₂, y en 1376 se encuentra el grupo CH₃.

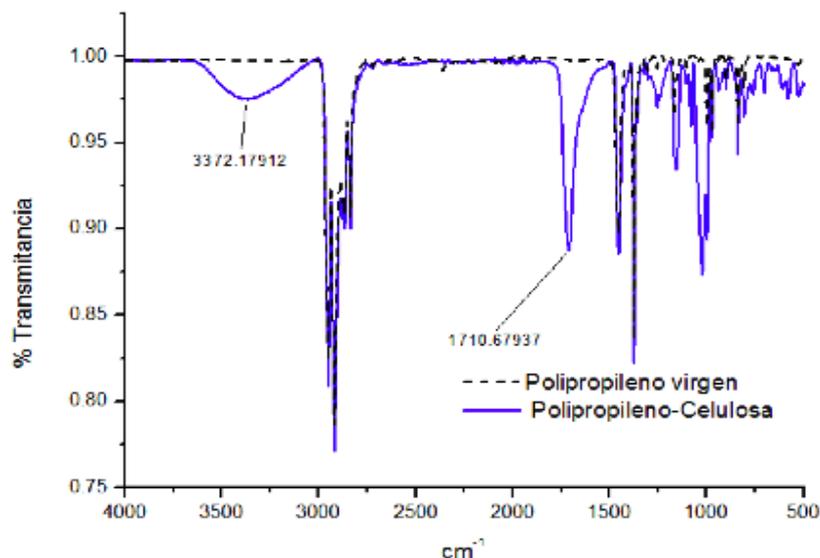


Figura 1. Espectro de FTIR-ATR comparativo entre el polipropileno virgen y polipropileno-celulosa.

Después de la modificación se llevo a cabo la síntesis de las partículas de plata en ambas membranas (celulosa y polipropileno-celulosa), la concentración del nitrato de plata utilizado fue 10-2M y un tiempo de inmersión de 30 minutos, encontrando por análisis elemental semicuantitativo (EDS) que la membrana de polipropileno-celulosa (8.1% de Ag) soporta una mayor concentración de plata en comparación con la celulosa (1.15% de Ag).

En relación a la actividad bactericida de la plata se encontró que las partículas de plata al estar soportadas muestra un aumento en su inhibición bactericida en la cepa *Escherichia coli* ATCC25922, siendo de 2mm para plata soportada en polipropileno-celulosa y 1mm en membrana de celulosa. Para el caso de la cepa *Escherichia coli* ATCC 11922 se sigue el mismo comportamiento, solo que disminuye el halo de inhibición, ya que para la plata soportada en polipropileno-celulosa es de 1 mm y para la celulosa es de 0.5mm.

Los parámetros de calidad evaluados en los permeados son color, sólidos en suspensión y DQO, en los cuales se obtiene que la membrana que mejor elimina el color es la de polipropileno modificado con celulosa, eliminando un 90.14% de color, con esta membrana también se obtiene el mayor porcentaje en la eliminación de sólidos en suspensión, el cual corresponde al 98% de sólidos retenidos por la membrana, sin

embrago para la disminución de DQO, la membrana que presenta mejor efectividad es la de celulosa con plata soportada, disminuyendo un 56.38% de la demanda química de oxígeno.

4. CONCLUSIONES

- Por el método de impregnación-reducción se soportaron partículas de plata en membranas de polipropileno modificado con celulosa.
- Se realizaron pruebas de sensibilidad bacteriana por del método de Kirby Bauer con membranas celulosa y polipropileno modificado con celulosa utilizando las siguiente cepas; *Escherichia coli* ATCC 22952, *Escherichia coli* ATCC 11922.
- La membrana de polipropileno-celulosa fue el mejor soporte de partículas de plata debido a que presentaron mayor actividad bactericida.

5. REFERENCIAS

- ¹Ros, A. El Agua. Calidad y contaminación. Parámetros químicos de la calidad del agua. Ácidos húmicos, sodio, potasio, calcio, magnesio y manganeso. 2011.
- ²M. Bocourt, N. Bada, M. Jiménez, C. Peniche. Obtención de hidrogeles basados en quitosana con alta capacidad de retención de iones metálicos, VII Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería, Habana 2007.
- ³Van der Bruggen, B. Mänttari, M. Nyström, M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review. *Separation and Purification Technology*. 63 (2008) 251-263.
- ⁴Lee, K.P. Arnot, T.C. Mattia, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potencial. *Journal of Membrane Science*. 370 (2011) 1-22.
- ⁵Louie, J.S. Pinnau, I. Ciobanu, I. Ishida, K.P. Ng, A., Reinhard, M. Effects of polyether polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*. 280 (2006) 762-770.
- ⁶Li-Jun, M. Wen-Zhen, Z. Hydrophilic modification of polyethersulfone porous membranas via a thermalinduced surface crosslinking approach. *Applied Surface Science*. 255 (2009) 7273–7278.

⁷Van Wagner E. Alyson S. Sharmab M. Young-Hye L. Freeman B. Surface modification of comercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance. *Journal of Membrane Science*. 367 (2011) 273-287.

⁸Valenzuela, C. Arias, J.I. Potenciales aplicaciones de las películas de quitosano en alimentos de origen animal: una revisión. *Avances en Ciencias Veterinarias*. 27 (2012) 33-47.

⁹Sharpe, A.G. *Química inorgánica*. 2^a Edición. Editorial Reverté, S. A. Barcelona (1993) 208.

EVALUACIÓN DEL TRANSPORTE DE CADMIO EN PRESENCIA DE CONCOMITANTES MEDIANTE MEMBRANAS POLIMÉRICAS EMPLEANDO AMINAS TERCIARIAS Y SALES DE AMONIO CUATERNARIAS COMERCIALES COMO ACARREADORES

Ulrich Briones Guerash Silva*, Lucía Mora-Tamez, Laila M. Moreno Ostertag,
Eduardo Rodríguez de San Miguel, Josefina de Gyves Marciniak

Depto. de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, 04510, México, D.F.

*e-mail: ulrichbgs@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados de un estudio comparativo sobre la eficiencia del transporte de cadmio(II) empleando membranas poliméricas de inclusión y membranas híbridas semi-interpenetrantes en presencia de diferentes metales concomitantes como lo son cobre(II), níquel(II), plomo(II) y zinc(II). Para el estudio de la eficiencia de las membranas respecto a los parámetros de permeabilidad y selectividad se utilizaron como agentes acarreadores una amina terciaria (ADOGEN 364) y una sal de amonio cuaternaria (ALIQAT 336), con miras a aplicarlas a una separación eficiente de cadmio presente en aguas residuales.

Palabras clave: Transporte y separación selectiva de cadmio, ADOGEN 364, ALIQAT 336.

1. INTRODUCCIÓN

La enorme demanda de materiales metálicos en nuestra sociedad ha tenido como consecuencia el crecimiento de la industria metalúrgica y con ello la generación cada vez mayor de efluentes que contienen diferentes especies que contaminan aguas y suelos, de entre las cuales destaca el cadmio por su alta toxicidad. Lo anterior hace necesario el desarrollo de técnicas que permitan remover o incluso recuperar éste y otros metales contaminantes ¹.

Tradicionalmente se han aplicado diversos métodos para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados. La precipitación y filtración de los hidróxidos metálicos es utilizada cuando los metales se encuentran en altos contenidos. Para contenidos menores se han utilizado materiales de intercambio iónico, adsorción sobre carbón o alúmina, así como la extracción líquido-líquido ². Sin embargo, la necesidad de regenerar los materiales adsorbentes empleando reactivos químicos o bien el uso de solventes son causas de una seria contaminación secundaria. El empleo de membranas ha adquirido recientemente una notable atención puesto que permite desarrollar procesos con bajo consumo de productos químicos, son energéticamente más económicos y simples de poner en operación. En particular, las membranas líquidas soportadas (SLM por sus siglas en inglés) han demostrado ser muy útiles en la separación eficiente de especies metálicas. Una SLM típica consiste de un soporte polimérico impregnado con un extractante disuelto en un disolvente orgánico y dos soluciones acuosas (la de extracción y la de reextracción). Sin embargo, a pesar de que las SLM son reconocidas como altamente selectivas y por presentar flujos más altos que las membranas sólidas, su falta de estabilidad (generalmente debida a la pérdida del extractante orgánico, del disolvente o de ambos, o a la formación de emulsiones en los poros de la membrana) las hace poco atractivas para procesos a mayor escala ³. Con el objeto de incrementar la estabilidad de los sistemas de extracción a base de membranas y con ello hacer posible su aplicación a nivel industrial, la búsqueda de nuevos materiales poliméricos se ha convertido en un hecho primordial. Algunas de las alternativas más prometedoras son las membranas poliméricas de inclusión (PIMs), las cuales están constituidas por un soporte polimérico, un plastificante y un extractante o acarreador ⁴; y las membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs) ⁵, que pueden

contener una red orgánica y una red inorgánica que interaccionan a través de enlaces débiles tales como puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals. Recientemente, se han reportado membranas híbridas de este tipo que contienen la misma composición de una PIM además de una fase orgánica-inorgánica, generalmente a base de silanos, que las provee de mayor resistencia mecánica, no obstante los flujos a través de este tipo de membranas comúnmente son menores a los que se alcanzan con las PIMs.

Dada la relevancia ambiental de separar y recuperar diferentes metales provenientes de efluentes industriales, en especial aquellos altamente tóxicos como el cadmio, se han realizado diversos estudios sobre selectividad y transporte facilitado de metales mediante el empleo de membranas poliméricas, de entre las cuales destaca por su importancia el transporte competitivo de Cd(II) en presencia de Cu(II), Pb(II) y Zn(II), principalmente con el uso de extractantes organofosforados y ligantes macrocíclicos^{6, 7, 8}. No obstante dichos estudios no reportan una separación eficiente de estos metales.

En este trabajo se presenta un estudio comparativo sobre la eficiencia del transporte de Cd(II) en presencia de metales concomitantes como Ni(II), Pb(II), Zn(II) y Cu(II), en membranas poliméricas de inclusión (PIMs) y membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs), empleando una amina terciaria (Adogen 364) y una sal de amonio cuaternaria (Aliquat 336) como acarreadores, con el fin de concluir sobre la selectividad de dichos sistemas.

2. METODOLOGÍA

2.1 Reactivos

2.1.1 Membranas

- Triacetato de celulosa (CTA): Aldrich, 43-49% w/w de acetilo.
- 2-nitrofeniloctil éter (2-NPOE): Aldrich, 99%
- Cloruro de tricapril metil amonio (ALQUAT 336): Aldrich, P.M. promedio 404.17 g/mol.
- Mezcla de aminas alifáticas terciarias C₈ y C₁₀ (1:1) (ADOGEN 364): WITCO, P.M. promedio 390 g/mol.
- Diclorometano (DCM): Alvi, 99%, humedad 0.02%.
- Polidimetilsiloxano con terminación hidroxilo (PDMS): Aldrich, 99 %
- Tetraetilortosilicato (TEOS): Aldrich, 98%.
- Ácido fosfórico (H₃PO₄): Baker, 87.5 %.

2.1.2 Soluciones

- Cd(II) 1000 ± 4 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fluka.
- Ni(II) 1000 ± 1 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fisher.
- Pb(II) 1000 ± 4 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fluka.
- Zn(II) 1000 ± 4 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fluka.
- Cu(II) 1000 ± 4 ppm en HNO₃ al 2% w/w, Fluka.
- Ácido clorhídrico (HCl): Sigma-Aldrich, 37 %, ρ=1.2 g/mL.
- Ácido 4-morfolinoetanosulfónico (MES): Sigma, 99.5%
- Cloruro de sodio (NaCl): J.T. Baker, 99.6 %.
- EDTA disódico dihidratado: J.T. Baker, 99.8%.

2.2 Equipos

- Espectrómetro de Absorción Atómica de Flama Perkin Elmer 3100 (FAAS).

2.3 Preparación de membranas poliméricas de inclusión (PIMs)

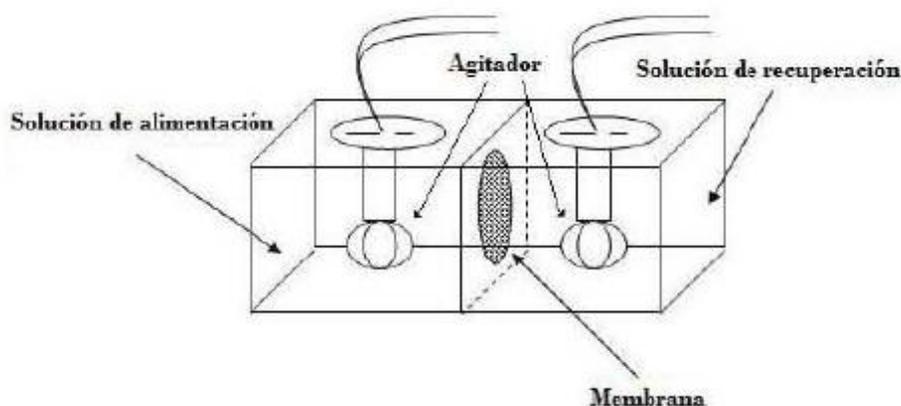
Se prepararon PIMS empleando como extractantes o acarreadores Adogen 364 y Aliquat 336, para ello se colocaron en un vaso de precipitados 0.1 g de CTA, junto con 31 μL de 2-NPOE y 30 mg de Adogen 364 o 80 mg de Aliquat 336, respectivamente, y se disolvieron en 10 mL de diclorometano. La mezcla se dejó agitar por cuatro horas hasta que se observó homogénea, posteriormente se vertió sobre una caja Petri de teflón y se permitió la evaporación completa del disolvente por 24 horas, transcurrido este tiempo se obtuvo una película polimérica fácil de desprender.

2.4 Preparación de membranas híbridas semi-interpenetrantes (SIHMs)

Para la elaboración de este tipo de membranas se preparó primero una fase orgánica-inorgánica a base de 2.0 g de PDMS, 2.0 mL de TEOS y, solamente para las membranas que contienen Adogen 364, 50 μL de ácido fosfórico concentrado como catalizador. Posteriormente se añadieron 50 μL de dicha fase a la mezcla correspondiente a una PIM previamente preparada y puesta en agitación al menos una hora antes. Se continuó con la agitación por 3 horas más así como con la evaporación del disolvente de la misma forma que como se describió en el apartado anterior.

2.5 Experimentos de transporte

Se colocó la membrana seca en una celda de transporte (figura 1) que consta de dos compartimentos de 90 mL cada uno (alimentación y recuperación) y un orificio que los comunica. La membrana separa y queda expuesta a ambas soluciones, que se encuentran en agitación constante mediante dos motores colocados en la parte superior.



*Figura 1. Sistema de celda de transporte*⁹.

Para los dos tipos de membrana estudiados se emplearon soluciones de alimentación que contenían inicialmente Cd(II) y Ni(II), Pb(II), Cu(II) o Zn(II) en una concentración de 1.33×10^{-4} M cada uno. Adicionalmente, para el sistema de membrana con Adogen 364 se empleó una concentración 1M de HCl en la solución de alimentación y 10^{-2} M de buffer de MES a pH=6 en la solución de recuperación, mientras que para el sistema de membrana con Aliquat 336 se utilizaron como soluciones de alimentación y recuperación NaCl 1M y EDTA 10^{-2} M, respectivamente.

Se tomaron alícuotas a intervalos de tiempo regulares hasta transcurridas las 9 horas y una al final después de las 24 horas de duración del experimento de transporte. La concentración de las especies metálicas en función del tiempo en ambas soluciones se monitorea, realizando las diluciones pertinentes, por absorción atómica de flama (FAAS) con un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3100 de acuerdo a las condiciones establecidas en el manual del fabricante.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los experimentos de transporte competitivo Cd(II)/M(II), donde M(II) representa al metal concomitante que puede ser Ni(II), Pb(II), Zn (II) o Cu(II), se obtuvieron para todos los casos perfiles de transporte de Cd(II) muy similares, en la figura 2 se muestran perfiles representativos para los sistemas de PIMs con los dos tipos de extractantes empleados.

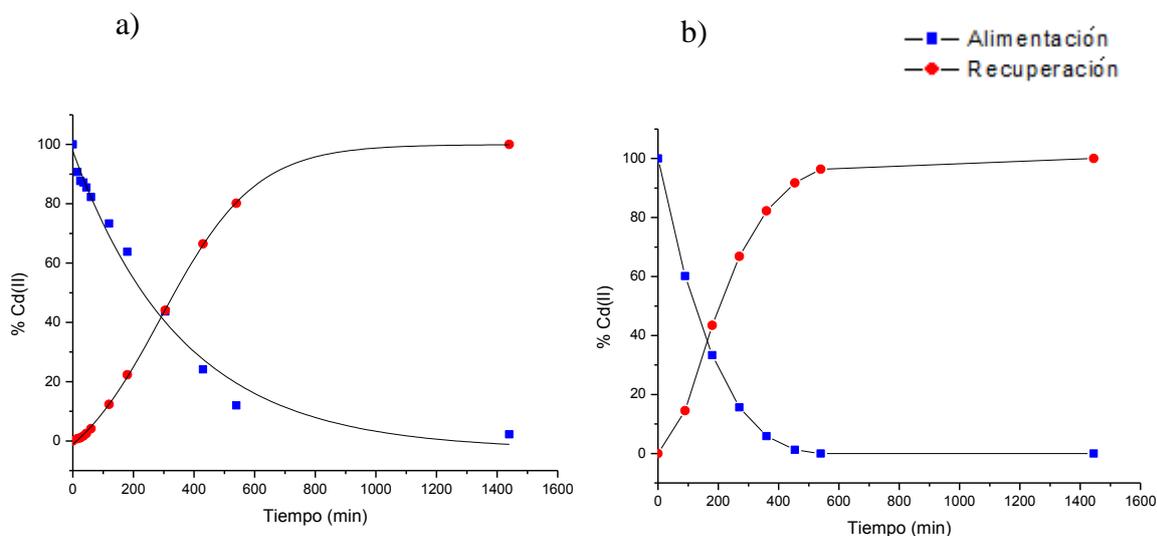


Figura 2. Perfiles de transporte de Cd(II) empleando el sistema de membrana con a) ADOGEN 364 y b) ALIQUAT 336 como extractantes. El cadmio y los metales concomitantes se encuentran inicialmente a una concentración de 1.33×10^{-4} M.

Al comparar las figuras 2a y 2b, se observa que con ambos extractantes se logran porcentajes de recuperación mayores al 98 % de Cd(II) después de 24 horas, aún en presencia de las especies metálicas concomitantes, esto indica que ninguna de dichas especies interfiere en el proceso de transporte de Cd(II) bajo las condiciones estudiadas. También es importante mencionar que el flujo de Cd(II) a través de la membrana que contiene Aliquat 336 es notablemente mayor que en aquella que contiene Adogen 364, pues en la primera se tiene más de un 90% de Cd(II) en la fase de recuperación transcurridas apenas las 9 horas de duración del experimento, mientras que para la segunda se requieren cerca de 15 horas para alcanzar el mismo porcentaje de recuperación de Cd(II). Para confirmar lo anterior, se determinó la permeabilidad de ambas membranas mediante la construcción de un gráfico de $\ln[\text{Cd(II)}]_t / [\text{Cd(II)}]_{t=0}$ vs tiempo, cuya pendiente corresponde al factor $-P_F \cdot A / V$, donde P_F es la permeabilidad de la membrana del lado que está en contacto con la solución de alimentación, A el área de la membrana en contacto con dicha solución y V el volumen de la misma. En la figura 3 se observa que efectivamente la permeabilidad de la PIM con Aliquat 336 es mayor que la que contiene Adogen 364.

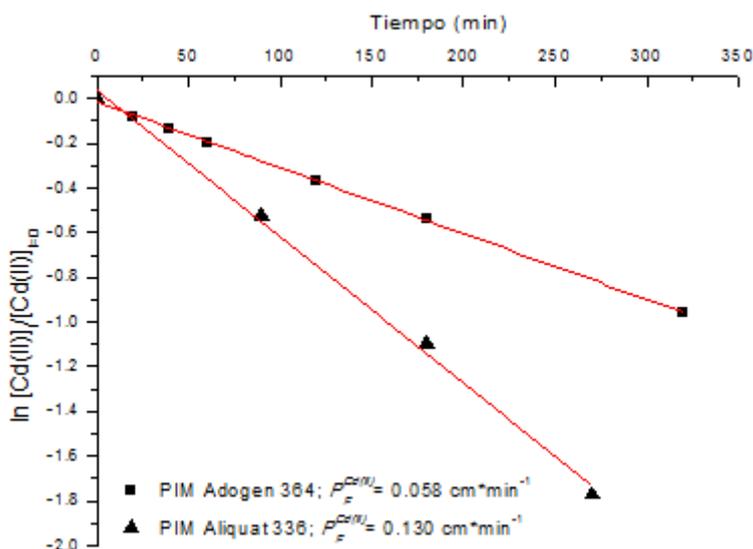


Figura 3. Gráfico de $\ln [Cd(II)]/[Cd(II)]_{t=0}$ en función del tiempo para el cálculo de la permeabilidad de $Cd(II)$ a través de las PIMs con Adogen 364 y Aliquat 336 en presencia de metales concomitantes. Área de la membrana expuesta a las soluciones de alimentación y recuperación de 4.54 cm^2 y volumen inicial de las soluciones de 90 cm^3 .

En la tabla 1 se muestran los porcentajes de recuperación obtenidos para los diferentes metales concomitantes en ambos sistemas de membrana después de 24 horas. Los valores de dicha tabla indican que tanto $Ni(II)$, $Pb(II)$ y $Cu(II)$ no son extraídos en más de un 5 % por el Adogen 364 bajo las condiciones aquí estudiadas, sin embargo, el $Zn(II)$ es recuperado hasta en un 100 % . Se tiene también que el Aliquat 336, de manera similar al Adogen 364, extrae en porcentajes menores al 5 % a las especies $Ni(II)$, $Pb(II)$ y $Cu(II)$ respectivamente. Por otra parte se encontró que el $Zn(II)$ se recupera en apenas el 20 % después de 24 horas.

Tabla 1. Porcentajes de recuperación para las diferentes especies metálicas concomitantes al Cd(II) después de 24 horas transcurridas de los experimentos de transporte.

<i>Especie concomitante</i>	<i>Porcentaje de recuperación (%)</i>	
	<i>PIMs con Adogen 364</i>	<i>PIMs con Aliquat 336</i>
<i>M(II)</i>		
Ni(II)	0	0
Pb(II)	2.3	3.78
Zn(II)	100	20.1
Cu(II)	0	0

En resumen, los resultados de la tabla 1 indican que el Adogen 364 presenta una alta selectividad hacia Cd(II) y Zn(II), aún en presencia de metales como el Ni(II), Pb(II) y Zn(II). Por su parte, el Aliquat 336 es altamente selectivo hacia la especie Cd(II). Para los sistemas de SIHMs se obtuvieron porcentajes de extracción, así como selectividades similares a los de las PIMs.

4. CONCLUSIONES

- Los sistemas de membrana estudiados que contienen Adogen 364 muestran una elevada selectividad hacia Cd(II) y Zn(II), aún en presencia de Ni(II), Pb(II) y Cu(II), mientras que los que contienen Aliquat 336 son altamente selectivos hacia el Cd(II).
- La fase orgánica-inorgánica de las SIHMs, además de proveer de mayor estabilidad a la membrana, no afecta significativamente la eficiencia y selectividad de los sistemas estudiados, por lo que las SIHMs pueden aplicarse de igual manera que las PIMs.
- Es posible realizar una separación selectiva de Cd(II) y Zn(II) proveniente de una muestra que contenga Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) y/o Cu(II) empleando durante 24 horas el sistema de membrana estudiado que contiene Adogen 364. A su vez, el Cd(II) y Zn(II) recuperados en esta primera etapa pueden separarse cuantitativamente empleando por al menos 9 horas el sistema de membrana que contiene Aliquat 336, quedando así el Zn(II) en la fase de alimentación y la totalidad del Cd(II) en la fase de recuperación.

5. REFERENCIAS

- ¹ F. Fu, Q. Wang. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407-418.
- ² A.G. Chmielewski, T.S. Urbański, W. Migdał. Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy.* 45 (1997) 333-344.
- ³ J. de Gyves and E. Rodríguez de San Miguel. Metal ion separations by supported liquid membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2182-2202.
- ⁴ L. D. Nghiem, P. Morane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, S. D. Kolev. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 7–41.
- ⁵ M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz. Development and characterization of hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation. *J. Membr. Sci.* 289 (2007) 150.
- ⁶ J. Kozłowska, C. A. Kozłowski, J. J. Koziol. Transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as anion carriers. *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 430–434.
- ⁷ M. Ulewicz, U. Lesinska, M. Bochenska, W. Walkowiak. Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions through polymer inclusion membranes with calix[4] crown-6 derivatives. *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 299–305.
- ⁸ O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor. Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers. *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 438–445.
- ⁹ L. Mora Tamez. Estudio comparativo de nuevas membranas poliméricas híbridas y membranas poliméricas de inclusión empleando Adogen 364 para el transporte de cadmio. Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, México, 2010.

MEMBRANAS DE QUITOSANO-POLI (ALCOHOL VINÍLICO) PARA REMOCIÓN DE LOS METALES CADMIO, PLOMO, ARSÉNICO Y COBALTO EN AGUAS RESIDUALES DE MINAS

Andrés Noriega Usi¹, Alfredo Maciel Cerda¹, Ricardo Vera Graziano¹, Javier Guzmán Pantoja^{2*}

¹Laboratorio de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F. 04510, D.F.

²Instituto Mexicano del Petróleo, Dirección de Investigación y Posgrado, Eje Central Lázaro Cárdenas, No. 152, CP 07730, México, D.F.

*e-mail: jguzmanp@imp.mx

RESUMEN

El quitosano tiene un gran potencial para adsorber metales pesados disueltos en agua por lo que se sintetizó una membrana con la técnica de electrohilado para obtener una membrana con una gran área superficial y una gran capacidad de adsorción. El objetivo es encontrar un material que tenga la capacidad de tratar efluentes acuosos contaminados con metales pesados de forma eficaz. Este trabajo explica la obtención de los parámetros óptimos de electrohilado, así como la capacidad y rapidez para adsorber los iones de Cd(II), Pb(II) y Cr(III) en una solución acuosa.

Palabras clave: membranas, electrohilado, sorción de metales, quitosano.

1. INTRODUCCIÓN

El quitosano es el producto que se obtiene de la desacetilación de la quitina, que es el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza, solo superado por la celulosa. La quitina se encuentra en el exoesqueleto de invertebrados marinos, en el caparazón de insectos, en la pared celular de hongos filamentosos y en algunas levaduras. El quitosano generalmente se obtiene como un copolímero con la quitina.

Los principales usos del quitosano son: como polielectrolito catiónico, agente espesante en la industria alimenticia, en la industria biomédica su usa por sus propiedades de biocompatibilidad y bioestabilidad; en aplicaciones agroindustriales se usa como fungicida y bacteriostático, en aplicaciones ambientales funciona como agente floculante, absorbente de grasas, agente quelante de colorantes, de iones metálicos¹ y agentes patógenos. El quitosano se puede procesar de muchas maneras, tales como: fibras, fibras huecas, películas delgadas, recubrimientos, perlas de gel, polvos, disoluciones y membranas.

La quitina es un homopolímero cuya unidad estructural predominante es la 2-acetamido-2 desoxi-d-glucosa, la cual se muestra en la Figura 1 (segmento Y), mientras que el quitosano es un homopolímero cuya unidad estructural predominante es la 2-amino-2-desoxi-d-glucopiranososa (segmento X de la Figura 1). Ambos biopolímeros raramente se encuentran puros en la naturaleza.

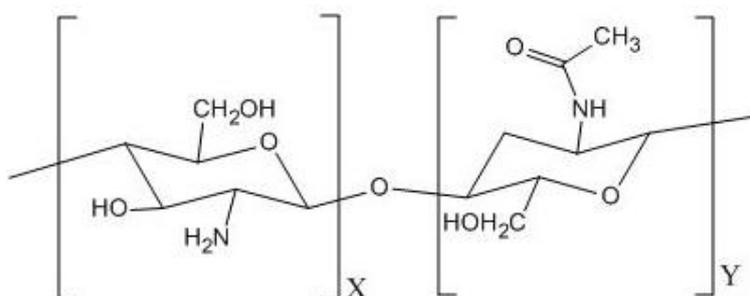


Figura 1. Unidades estructurales de biopolímeros. X) quitosano, Y) quitina.

El poli(alcohol vinílico), PVA, es el polímero sintético soluble en agua de mayor producción. Sus excelentes propiedades físicas y químicas lo hacen muy útil industrialmente, sus usos más comunes son:

- Adhesivos: debido a su resistencia a solventes, aceites y grasas
- Películas: por su alta resistencia mecánica (resistencia a la abrasión y a la tensión) y a su poca permeabilidad al oxígeno
- Emulsificante: gracias a su baja tensión superficial.

El poli(alcohol vinílico) proviene de la hidrólisis del poli(acetato de vinilo), por lo que éste puede estar completa o parcialmente hidrolizado. La distribución de los grupos hidrolizados del poli(acetato de vinilo) se conoce como bloqueo o “blockiness” del PVA. En la figura 1 se muestra la estructura de ambos polímeros.

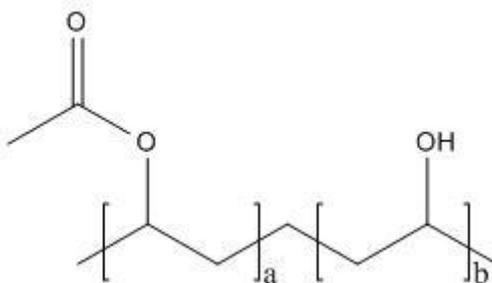


Figura 2. a) unidad estructural del poli(acetato de vinilo), b) unidad estructural del poli(alcohol vinílico).

El electrohilado es un proceso que utiliza fuerza electrostática para jalar una fibra de una solución polimérica o un polímero fundido. El proceso es completamente físico, ya sea por la pérdida del solvente durante el recorrido de la fibra o por la solidificación del polímero fundido. Este proceso es muy utilizado en laboratorios como un método de fabricación de fibras continuas de escala micro o nanométrica aunque también se utiliza en la industria para crear filtros de alta efectividad.

El proceso consta, en su forma más simple, de: un recipiente que contenga la solución polimérica, 2 electrodos (uno conectado a la solución polimérica y otro al colector de fibras) y una fuente de poder. La solución es arrastrada por el alto voltaje desde el contenedor formando un chorro eléctricamente cargado que viaja hasta el colector formando un entramado de fibras continuas. En la figura 3 se muestra un esquema del proceso de electrohilado.

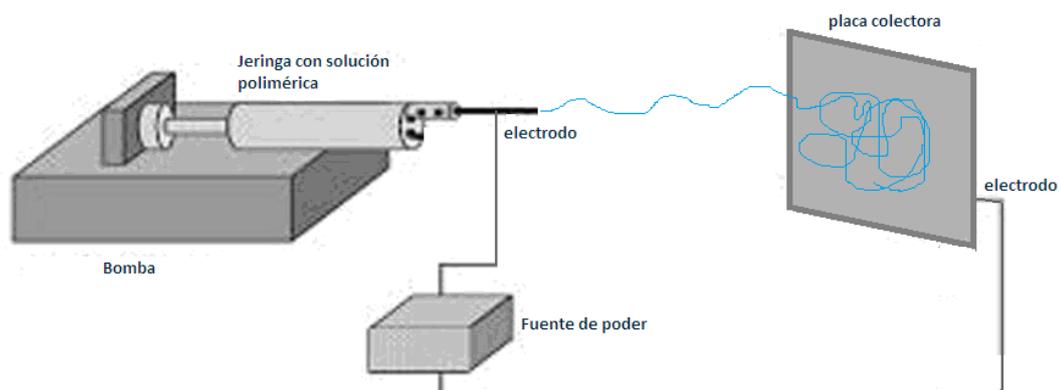


Figura 3. Esquema del proceso de electrohilado

Algunas características importantes para el electrohilado son:

- Tener un solvente que disuelva por completo el polímero.
- La presión de vapor debe ser tal que el solvente se evapore completamente antes de que la fibra llegue al colector, pero que tarde lo suficiente para reducir el tamaño de la fibra a una escala nanométrica.
- La viscosidad y la tensión superficial deben ser bajas para que el campo eléctrico pueda deformar la solución, pero lo suficientemente altas para evitar que la solución se derrame del contenedor.
- La fuente de poder debe generar un campo electromagnético lo suficientemente fuerte para vencer la tensión superficial y la viscosidad de la solución.
- La distancia entre el contenedor y el colector debe de ser la adecuada para no formar un arco eléctrico o una chispa pero lo suficientemente grande para que todo el solvente se evapore.

Para analizar estos conceptos más a fondo se dividieron las variables en 2 grupos, el primer grupo estuvo en función de la naturaleza de la solución polimérica (concentración del solventes), y en el segundo grupo se enfocó conformado con los factores del proceso de electrohilado (humedad, distancia, voltaje y flujo de solución). Resultados no mostrados.

Las membranas electrohiladas de quitosano son frecuentemente utilizadas para la remoción de iones metálicos en matrices acuosas³. Sin embargo, la fabricación de estos materiales presenta algunas dificultades por el manejo de soluciones de quitosano altamente viscosas, para resolverlas se puede mezclar con polímeros compatibles y de esta manera incrementar la proporción en masa y disminuir la viscosidad de la solución polimérica, lo que resulta en una mejor obtención de fibras electrohiladas para la fabricación de dichas membranas. En este estudio se utilizó una mezcla de quitosano con poli(alcohol vinílico) y se evaluó su capacidad y cinética de adsorción de los iones metálicos de plomo, cadmio y cromo, presentes en un efluente acuoso de origen minero.

2. METODOLOGÍA

Se utilizó PVA de viscosidad media marca Alquimia Mexicana y quitosano de la marca Aldrich con un porcentaje mínimo de desacetilación del 85% en una disolución de 8% p/p y 2% p/p respectivamente². Como solvente se utilizó una solución al 2% de ácido acético glacial (99.8% de pureza) marca Baker Analyzed en agua desionizada.

Las condiciones adecuadas para la síntesis de las membranas por electrohilado fueron: separación entre electrodos de 20 cm, voltaje aplicado 16 kV, humedad relativa de 46% y rapidez de inyección de 0.12 ml/hr⁴.

Para las pruebas fisicoquímicas se utilizaron 600 mL del agua contaminada con Cr, Cd y Pb y se adicionó la cantidad necesaria para tener una solución con una concentración estable de Cr, Cd y Pb, se ajustó el pH de la solución a 5 con una solución 1M de hidróxido de sodio. Se filtró el precipitado con papel filtro. Los pesos y las sales ocupadas se enlistan en la Tabla 1.

Tabla 1: Sales de metales utilizadas en las pruebas fisicoquímicas.

Sales	Peso (g)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.197
$\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.156
PbSO_4	0.146

Para determinar la cinética de sorción se tomaron 40 mg de membrana, se añadieron a 400 mL de la solución con los iones metálicos en un vaso de precipitados de 500 mL con agitación magnética a 100 rpm. Se tomaron 9 alícuotas de 10 mL durante 28 horas. El tiempo de muestreo se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Tiempos de muestreo para la cinética de adsorción.

Número de muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tiempo (minutos)	0	10	40	60	120	140	480	1440	1680

Para realizar la isoterma de adsorción se utilizaron 5 muestras de 30 ml disolución a partir de la solución madre. A partir de ella se obtuvieron 6 muestras diluyendo en 6 decrementos iguales. Cada solución estuvo en contacto con una membrana de 7.5 mg de peso. Se dejaron en agitación por 24 horas y se tomó una alícuota de 10 mL de cada muestra para su análisis.

Las concentraciones de metales fueron determinadas por la técnica de espectroscopía de emisión de plasma en un equipo ICP-AES JY 2000.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las condiciones óptimas de voltaje, rapidez de inyección y distancia entre la jeringa y el colector para el electrohilado de la solución de quitosano/PVA son 16kV, 0.12 mL/h y 20 cm. En la Figura 3 se muestra la micrografía de una membrana quitosano/PVA. Se observa que la morfología de las fibras es homogénea y que presentan un espesor uniforme, además no tienen macro-defectos en sus paredes.

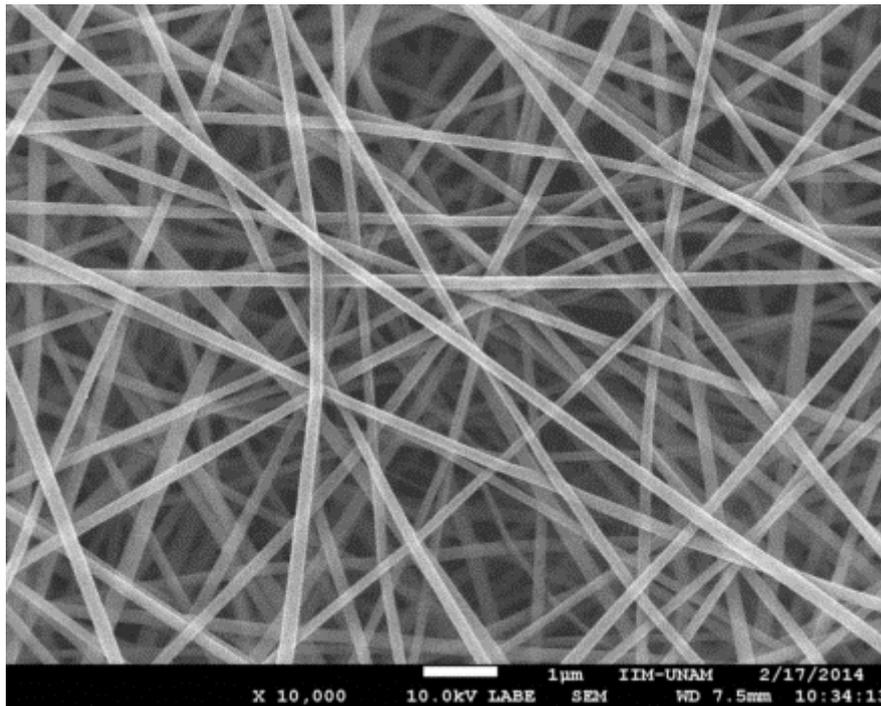


Figura 3. Microscopía electrónica de barrido de fibras electrohiladas de quitosano/pva.

En la Figura 4 se presenta el comportamiento de la cinética de adsorción para los tres metales de interés: plomo, cadmio y cromo. Los cambios más drásticos en la disminución de la concentración de los metales se llevan a cabo dentro de las primeras 6 horas de contacto. Es decir a medida que avanza el proceso de sorción, la capacidad del sólido se ve disminuida en una tendencia progresiva de saturación.

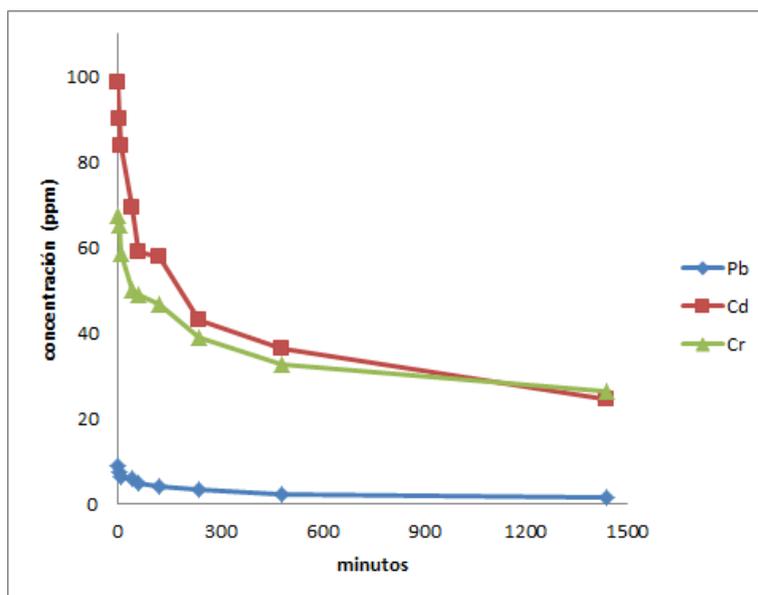


Figura 4. Cinética de sorción de plomo, cadmio y plomo por membranas electrohiladas de quitosano/pva.

En la Figura 5 se muestra la tendencia que presenta la capacidad de adsorción de plomo con una membrana quitosano/pva. A pesar de que este comportamiento presentado se puede asemejar a una isoterma Tipo III de acuerdo a la clasificación IUPAC, es necesario realizar estudios más detallados, para conocer con certeza el comportamiento de adsorción de plomo sobre este tipo de membranas.

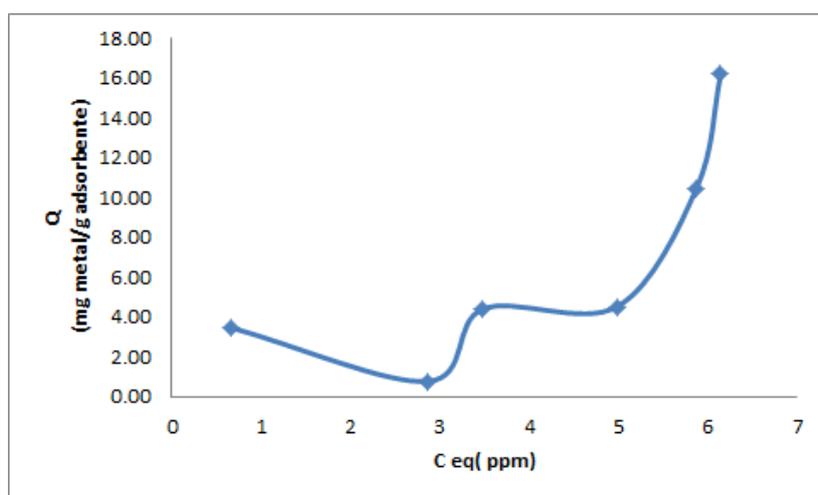


Figura 5. Tendencia de la capacidad de adsorción de plomo de una membrana electrohilada de quitosano/pva.

En la Figura 6 se muestran las tendencias de adsorción de cadmio y cromo en una membrana electrohilada de quitosano/pva. Dicha membrana presenta una capacidad máxima de adsorción de 160 mg de cadmio/gramo de adsorbente. Para el caso del cromo no se ha llegado a determinar la capacidad máxima de adsorción, ya que la isoterma no presenta una región de saturación máxima, pero se espera que sea mayor a los 100 mg de cromo/gramo de adsorbente.

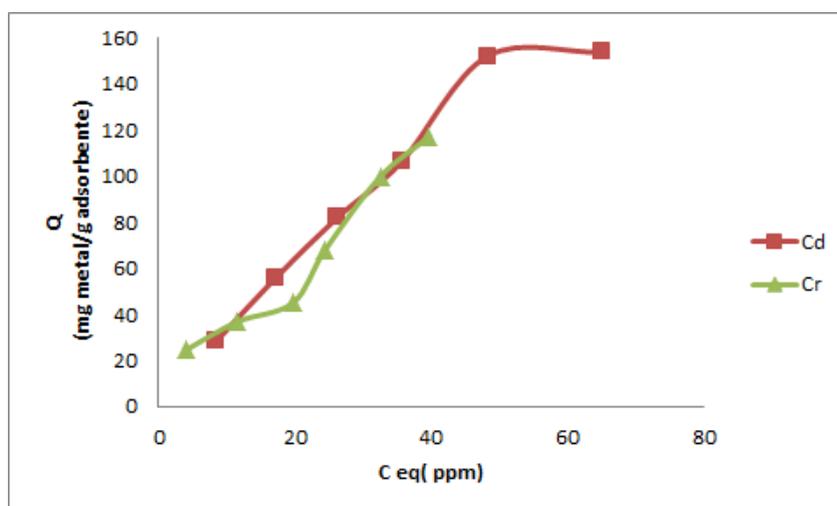


Figura 6. Tendencia de la capacidad de adsorción de cadmio y cromo de una membrana electrohilada de quitosano/pva.

4. CONCLUSIONES

Se encontraron las condiciones adecuadas para el electrohilado de membranas de quitosano/poli (alcohol vínlico), las cuales son capaces de remover iones de plomo, cromo y cadmio de efluentes acuosos contaminados.

La capacidad de adsorción de la membrana depende de la naturaleza de cada metal. De los metales estudiados el comportamiento de adsorción es: $Cd > Cr \gg Pb$.

El mayor porcentaje de sorción se lleva a cabo dentro de las primeras 6 horas de contacto con las membranas.

5. REFERENCIAS

- ¹S. Haider, N. Bukhari, A. Al-Masry, Removing Heavy metals from water, Society of Plastic Engineering , Plastic Research Online.
- ²S. Haider, S. Park, Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their application to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solution, Journal of Membrane Science, 308 (2009) 90-96
- ³D. Kolodynska, Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid, Chemical Engineering Journal, 173(2011) 520-529
- ⁴ M. Aliabadi, M. Irani, J. Ismaeili, H. Piri, M. J. Parnian, Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 220 (2013) 237-243

DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS ELECTROHILADAS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) CON NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

Marissa Daniela Morales Moctezuma^a, Alfredo Maciel Cerda^a, María del Pilar Gutiérrez Amador^b, Ricardo Vera Graziano^a

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, D.F., México.

^b Escuela Superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ejido de Chimalpa Tlalayote, Chimalpa, Apan, Hidalgo, México.

mdmm_1606@hotmail.com

RESUMEN

Se elaboraron membranas de poli(ácido láctico), PLA, puro y de PLA con nanopartículas de magnetita (PLA/Fe₃O₄) mediante el proceso de electrohilado, en el cual se puede obtener fibras uniformes al optimizar las siguientes condiciones: concentración de polímero, voltaje aplicado, rapidez de inyección y distancia entre la aguja y el colector. Las membranas se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis térmicos (DSC) y pruebas mecánicas de tensión. Las fibras más uniformes se obtuvieron con la disolución de 13% en peso de PLA en 2,2,2-Trifluoretanol (TFE), con una velocidad de inyección de 0.3 ml/h, a 20 cm de distancia entre la aguja y el colector de fibras y 12 kV de potencial aplicado. Con estas condiciones se obtuvieron membranas de PLA/ Fe₃O₄, las fibras de la membrana con concentración de 10% de nanopartículas de magnetita tuvieron un diámetro promedio de $0.550 \pm 0.112 \mu\text{m}$ con una porosidad de 9.8 % donde las partículas se observan homogéneamente dispersas dentro del polímero. Para una concentración del 2 % de nanopartículas de magnetita se obtuvieron fibras con diámetro de $0.723 \pm 0.117 \mu\text{m}$ y con una porosidad de 11.6 %. Es posible obtener fibras electrohiladas de PLA con partículas férricas: La adición de éstas a la disolución de PLA disminuyó el diámetro de las fibras en un 30%. Así mismo, al disminuir el diámetro de las fibras disminuyó la porosidad de las membranas. Entre mayor sea la adición de las nanopartículas de ferrita, se necesita una menor cantidad de energía para fundir el material. Por otra parte, las propiedades mecánicas a la tensión mejoran al adicionar las nanopartículas.

Palabras clave: membranas electrohiladas, nanopartículas magnéticas, poli(ácido láctico).

1. INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos poliméricos han sido muy investigados, debido a su gran gama de aplicaciones tecnológicas y a las ventajas que presentan para su fabricación, como su fácil procesado, manufactura a bajo costo, buena adhesión a sustratos y propiedades fisicoquímicas únicas. De los nanocompuestos, la creación de nanofibras ha causado interés, debido a que tienen mejores propiedades eléctricas, ópticas y químicas, y pueden ser usadas como sensores, como membranas en la separación y purificación de gases, en dispositivos microelectrónicos y fototónicos, y en diversas aplicaciones biomédicas¹.

Entre los procesos de producción de nanofibras, el electrohilado es el más práctico, rápido y de bajo costo. Éste consiste en la fabricación de finas fibras porosas de diámetro submicrométrico de materiales de diferente origen. El aparato consta de un inyector automático, en el cual se programa la rapidez a la cual será inyectado el polímero, a través de una aguja de jeringa de diámetro definido. Inicialmente, se forma una gota de la disolución de polímero en el extremo de la aguja y a medida que aumenta el voltaje aplicado a la aguja, la fuerza electrostática vence la tensión superficial de la gota, -lo que se conoce como voltaje crítico-, que hace que se proyecte un chorro desde el vértice del cono. A medida que el chorro se acelera y se adelgaza dentro del campo eléctrico, el disolvente se evapora, y, posteriormente, el chorro se solidifica y se forman fibras de polímero en el colector.

Las fibras depositadas se acomodan aleatoriamente, tienen una gran área superficial y tamaño de poro pequeño. Es por esto que tienen varias aplicaciones como son las membranas semipermeables y superhidrofóbicas. También pueden funcionar como filtros, compuestos conductores y semiconductores, separadores o electrolitos en baterías recargables, sensores, fibras superparamagnéticas o magnéticas, catalizadores, andamios para ingeniería de tejidos y biosensores^{2,3}.

Las nanopartículas de magnetita tienen alta actividad química y pueden ser fácilmente oxidadas en el aire, lo que se refleja en pérdida de sus propiedades magnéticas y su dispersabilidad. Por tanto, es importante que se tenga un buen recubrimiento de las

partículas para que se mantengan estables, se han usado surfactantes, polímeros, biomoléculas, sílica y óxidos metálicos para estabilizarlas⁴.

En los últimos años, se ha buscado elaborar membranas poliméricas compuestas con nanopartículas magnéticas, debido a sus aplicaciones y a sus buenas propiedades, atribuidas a la buena adhesión interfacial entre las nanopartículas y la matriz polimérica. La adición de estas partículas de manera dispersa puede beneficiar la selectividad de la membrana⁵.

Uno de los problemas que se tienen al incorporar partículas magnéticas a una matriz polimérica es que se llegan a tener distribuciones no uniformes, y la aglomeración de partículas puede llegar a afectar las propiedades magnéticas y mecánicas de la membrana [6]. En este trabajo se buscó obtener membranas electrohiladas de PLA con las mejores propiedades morfológicas, al optimizar: la concentración del PLA en TFE, el voltaje aplicado a la disolución, la rapidez de inyección de y la distancia entre la aguja y el colector. Las condiciones óptimas encontradas fueron: concentración de PLA en TFE del 13% en peso, una rapidez de inyección de 0.3 mL/h, con 20 cm de distancia entre la aguja y el colector de fibras y 12 kV de voltaje aplicado. Con estas condiciones se electrohilieron membranas de PLA/Fe₃O₄ a concentración de 2 y 10% en peso, para observar el efecto de la concentración de las partículas en las propiedades morfológicas, térmicas y mecánicas de las membranas.

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales.

Se utilizó poli(ácido láctico), PLA, de la marca Natureworks 2003D, PM=196 290. Como disolvente se usó 2,2,2-Trifluoretanol, TFE, (>99.5% de pureza) de Sigma-Aldrich Chemical Company. Como desecante se usó DrieriteTM (sulfato de calcio de malla 8) con indicador, de Sigma-Aldrich Chemical Company. Las nanopartículas de magnetita menores a 100 nm (Fe₃O₄) se obtuvieron en el grupo de investigación. Para la preparación de las disoluciones se emplearon matraces aforados de 5 mL, parrillas con calentamiento y agitación, así como una balanza analítica. En el proceso de electrohilado se emplearon placas de aluminio para repujado como colector de fibras, jeringas de 5 mL de capacidad y agujas de 0.6 mm de diámetro. La caja de electrohilado es de poliestireno.

2.2 Preparación de disoluciones de PLA.

Se prepararon disoluciones del 13, 15 y 17 % m/v de PLA en TFE. Se pesó la cantidad correspondiente a la concentración de PLA dentro de un matraz aforado de 5 mL. Dicha cantidad se disolvió en el TFE a temperatura ambiente en agitación por 24 horas.

2.3 Preparación de disoluciones de PLA con nanopartículas de magnetita.

Se prepararon disoluciones al 13% m/v de PLA en TFE y se varió la proporción de nanopartículas magnéticas de 2 y 10% con respecto al PLA. Se dejó en agitación por 24 horas hasta que se dispersó todo el material. Una vez disuelto el polímero, la disolución se colocó en una tina de ultrasonido por 25 minutos, para dispersar homogéneamente las nanopartículas.

2.4 Electrohilado de la disolución polimérica.

En la caja de electrohilado se colocó el desecante, para mantener la humedad relativa constante. Se estableció la rapidez de inyección entre 0.2 a 0.4 mL/h, se varió la distancia entre la aguja y el colector entre 12.5 a 20 cm y el voltaje se varió desde los 10 kV hasta los 16 kV.

2.5 Recubrimiento de oro.

Para que las fibras electrohiladas puedan observarse con un microscopio electrónico de barrido, es necesario que éstas sean conductoras de electricidad, por tanto, se le deposita una película de oro a las muestras por erosión catódica asistida por plasma. La técnica consiste en una cápsula a vacío, donde se tiene un blanco de oro a la que se le transmite una corriente eléctrica de 0.3 mA y 11 V por aproximadamente 5 minutos. Entonces se genera un vapor de oro, que se deposita sobre la superficie de las muestras, haciéndolas conductoras.

2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las muestras previamente recubiertas en oro fueron observadas por medio de microscopía electrónica de barrido en un microscopio marca JEOL, modelo JSM-7600F.

2.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las muestras de las membranas de PLA puro y PLA con nanopartículas de magnetita se sometieron a calentamiento desde 30 hasta 200 °C con una velocidad de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno en un equipo DSC 2910 TA Instruments.

2.8 Pruebas de tensión

Para determinar las propiedades mecánicas de las membranas de PLA y PLA/ Fe₃O₄, se probaron en un equipo Instron 5500R cinco diferentes probetas por membrana, que se cortaron con un troquel afilado con medidas de acuerdo a la norma ASTM-17081 [7], a una velocidad de deformación de 10 mm/min a 25 °C.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Optimización de las variables de electrohilado.

En la figura 1 se muestran las fibras obtenidas de PLA al 9, 13 y 17 % en TFE, por el método de electrohilado a 12 kV, a una velocidad de inyección de 0.4 mL/h y a 15 cm de distancia entre la aguja y colector, a una temperatura de 25°C.

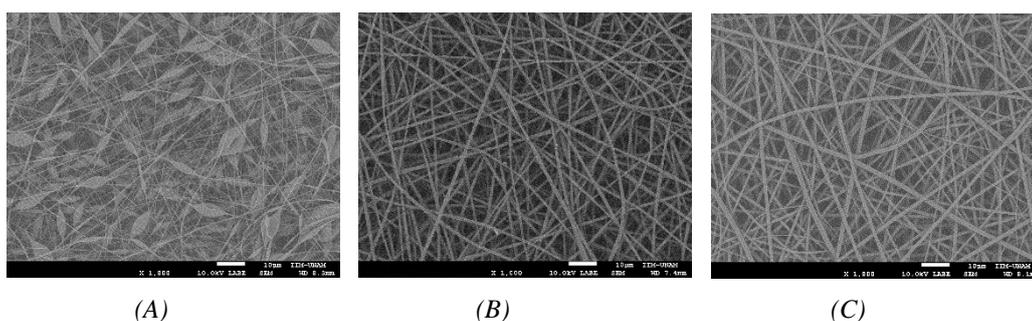


Figura 1. Comparación de fibras de PLA a diferentes concentraciones. (A) PLA al 9 % (B) PLA al 13% (C) PLA al 17%

En la siguiente tabla se muestra el diámetro promedio de las fibras, así como la porosidad que presentan las membranas, en función de la concentración de PLA. El análisis se realizó en imágenes con aumento de 5000x, en el programa Image J para todas las muestras.

Tabla 1. Efecto del cambio de concentración de PLA en el diámetro promedio y área de poros de las fibras colectadas.

Concentración PLA	Diámetro (µm)	Área de poros
9%	0.3146 ± 0.0905	7.590 %
13%	0.8746 ± 0.1207	9.499 %
17%	0.9970 ± 0.1536	14.049 %

La morfología de las fibras a la concentración del 9% es muy irregular, ya que se observan bulbos. Esto se debe, posiblemente, a que la viscosidad de la disolución no es suficiente para mantener una gota estable para formar fibras uniformes en el trayecto de la aguja al colector debida a ese voltaje.

En la tabla 1 se observa que la diferencia en el diámetro de las fibras a la concentración de 13 y 17 % es de 0.1 μm , la cual no es muy significativa. Sin embargo, se tiene una menor área de poros a la concentración de 13 %, razón por la cual se eligió como la óptima. Posteriormente se observó el efecto de la distancia entre la aguja y el colector, lo que se observa en la figura 2 a las condiciones de 12 kV, con rapidez de inyección de 0.3 mL/h y a una temperatura de 25°C.

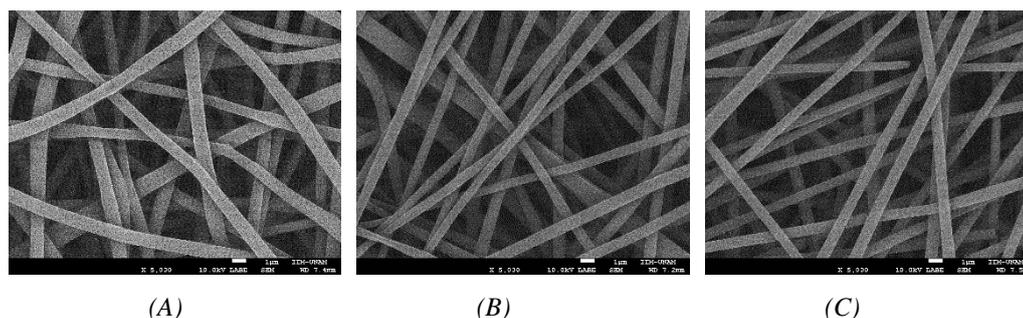


Figura 2. Comparación de fibras de PLA a diferente distancia entre la aguja y el colector. (A) 12.5 cm (B) 15 cm (C) 20 cm.

En la figura 2 se observa, que a mayor distancia entre la aguja y el colector, las fibras tienen menor diámetro y son más uniformes en su tamaño. Por lo tanto, se eligió la distancia de 20 cm como la óptima. También se observó que a menor diámetro de las fibras, menor es el área porosa de la membrana.

Tabla 2. Efecto la distancia en el diámetro y área de poros de las fibras colectadas.

Distancia aguja/colector	Diámetro (μm)	Área de poros
12.5 cm	1.0191 \pm 0.1607	22.547%
15 cm	0.7888 \pm 0.1401	20.085%
20 cm	0.7640 \pm 0.1120	19.084%

En la tabla 2 se resumen los datos que muestran el efecto de la distancia entre la aguja y el colector. Se observa que a mayor distancia, las fibras tienen menor diámetro y son más uniformes en su tamaño. Por lo tanto, se eligió la distancia de 20 cm como la óptima. También se observó que a menor diámetro de las fibras, menor es el área porosa de la membrana.

Otra variable por analizar fue el voltaje aplicado a la aguja, el cual se varió desde 10 a 14 kV, a las condiciones de 20 cm de distancia entre la aguja y el colector, con una rapidez de inyección de 0.4 mL/h, a una temperatura de 25°C. Los resultados se muestran en la figura 3.

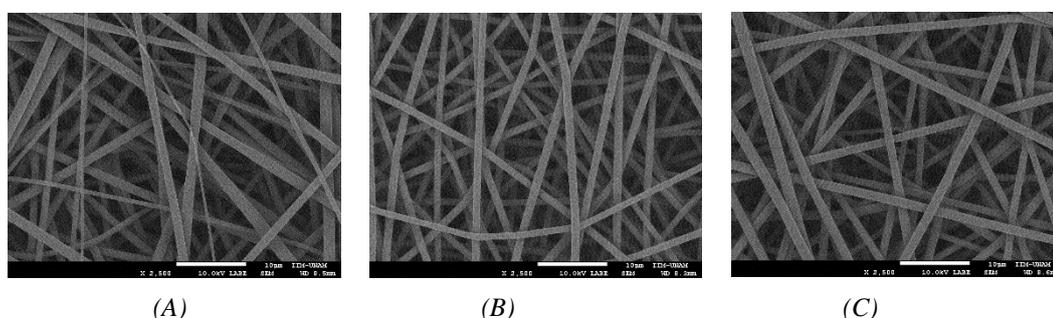


Figura 3. Comparación de fibras a diferente voltaje. (A) 10 kV (B) 12 kV (C) 14 kV

A 10 kV de voltaje se colectaron fibras no uniformes de diferente diámetro, para el voltaje de 12 y 14 kV las fibras colectadas tuvieron un diámetro similar y porosidad relativamente similar, sin embargo, se eligió el voltaje de 12 kV como el óptimo, ya que en la Figura 3 (B) se observa cualitativamente fibras mejor distribuidas. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Efecto del voltaje en el diámetro y área de poros de las fibras colectadas.

Voltaje aplicado	Diámetro (μm)	Área de poros
10 kV	1.1398 ± 0.2795	15.247%
12 kV	1.0871 ± 0.1163	19.520 %
14 kV	1.1860 ± 0.1074	17.483%

La última variable a analizar fue el efecto de la rapidez de inyección, el cual se varió desde 0.2 a 0.4 mL/h, a las condiciones de 20 cm de distancia entre la aguja y el colector, con voltaje de 12 kV y a temperatura de 25°C. Los resultados se muestran en la figura 4.

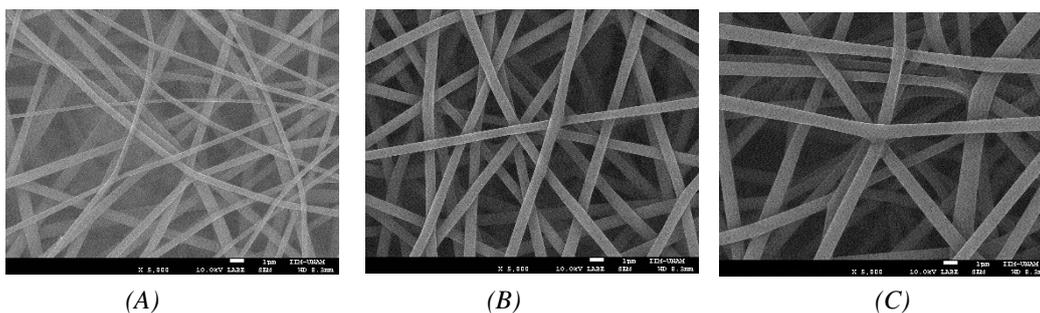


Figura 4. Efecto de la rapidez de inyección. (A) 0.2 mL/h (B) 0.3 mL/h (C) 0.4 mL/h

En la tabla 4 se observa que al aumentar la rapidez de inyección aumenta el diámetro de las fibras. A la rapidez de 0.3 mL/h se obtuvieron fibras más uniformes y homogéneas en tamaño, por lo tanto se eligió esta rapidez como la óptima.

Tabla 4. Efecto la rapidez de inyección en el diámetro y área de poros de las membranas.

Rapidez de inyección	Diámetro (μm)	Área de poros
0.2 mL/h	0.5161 ± 0.1576	10.963 %
0.3 mL/h	0.7563 ± 0.0711	18.197 %
0.4 mL/h	1.0034 ± 0.1792	19.520 %

3.2. Obtención de membranas con nanopartículas de magnetita

Con base en los resultados obtenidos, las condiciones óptimas encontradas fueron: concentración de PLA en TFE del 13% en peso, a una rapidez de inyección de 0.3 mL/h, con 20 cm de distancia entre la aguja y el colector de fibras y 12 kv de voltaje aplicado. Con estas condiciones experimentales se obtuvieron membranas con nanopartículas magnéticas en diferentes proporciones. En la Figura 5 se muestra la comparación de las membranas a las mismas condiciones de hilado con y sin partículas férricas.

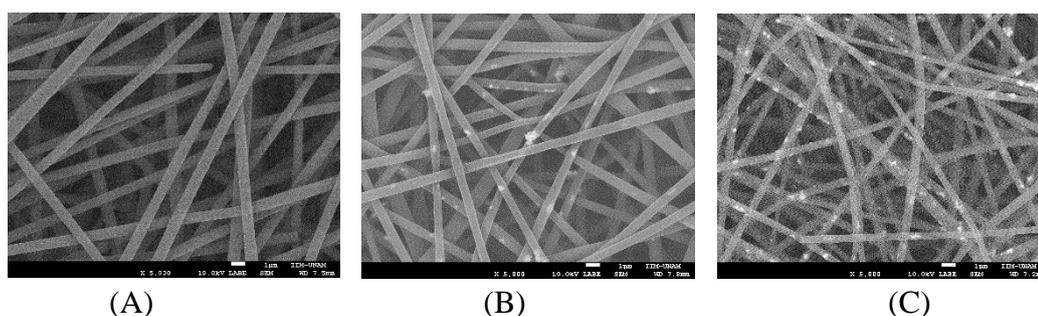


Figura 5. Comparación de fibras de PLA y PLA con nanopartículas magnéticas.
(A) Sin nanopartículas (B) Con 2% de nanopartículas (C) Con 10% de nanopartículas

En la tabla 5 se resumen los datos que muestran el efecto de la adición de las nanopartículas magnéticas a las membranas. Cuando se aumenta la proporción de nanopartículas, disminuye el diámetro de las fibras y la porosidad de la membrana.

Tabla 5. Efecto de la adición de nanopartículas en el diámetro y área de poros de las fibras colectadas.

Distancia aguja/colector	Diámetro (μm)	Área de poros
PLA 13%	0.7640 ± 0.1120	19.084 %
PLA 13% / Fe_3O_4 2%	0.7234 ± 0.1172	11.607 %
PLA 13% / Fe_3O_4 10%	0.550 ± 0.1117	9.758 %

3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A las membranas obtenidas se les realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), para observar el efecto de la adición de las nanopartículas en la temperatura de transición vítrea y en la temperatura de fusión, lo cual se muestra en la figura 6 y los resultados, en la tabla 6.

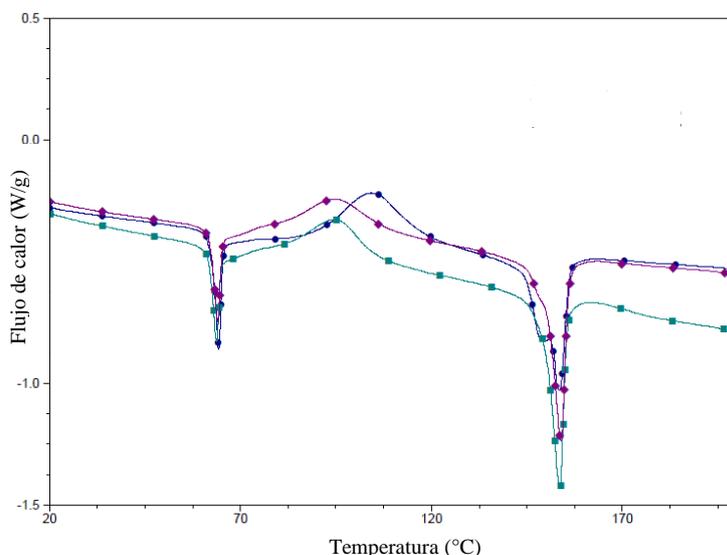


Figura 6. Efecto térmico de la adición de partículas a las membranas de PLA.

● Membrana PLA 13%. ■ Membrana PLA 13% / Fe_3O_4 2% ◆ Membrana PLA 13% / Fe_3O_4 10%

Tabla 6. Efecto de la adición de las nanopartículas magnéticas en las transiciones térmicas de las membranas de PLA.

Membrana	Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	Energía requerida para fundir el PLA (J/g)
PLA 13%	61.70 - 62.98	153.38	22.66
PLA 13% / Fe_3O_4 2%	61.47 - 62.83	153.47	21.58
PLA 13% / Fe_3O_4 10%	62.15 - 62.40	153.90	20.22

Se observa que no hay un efecto térmico considerable al adicionar las nanopartículas, ya que el intervalo de temperatura de transición vítrea es similar y en la temperatura de fusión tampoco presenta un cambio considerable. Sin embargo, el termograma muestra que se necesita una menor energía para fundir al polímero presente en el nanocompuesto. Esto se debe, probablemente, a que la adición de partículas reduce la masa del polímero a fundir y, por tanto, se requiere de menor energía para llevar a cabo el proceso.

3.3. Pruebas de tensión.

Las membranas se sometieron a pruebas de tensión, donde se midieron los siguientes parámetros: módulo de Young, tensión en la carga máxima, deformación en la carga máxima y tensión en fluencia superior. Los resultados más representativos se muestran en las figuras 7, 8 y 9.

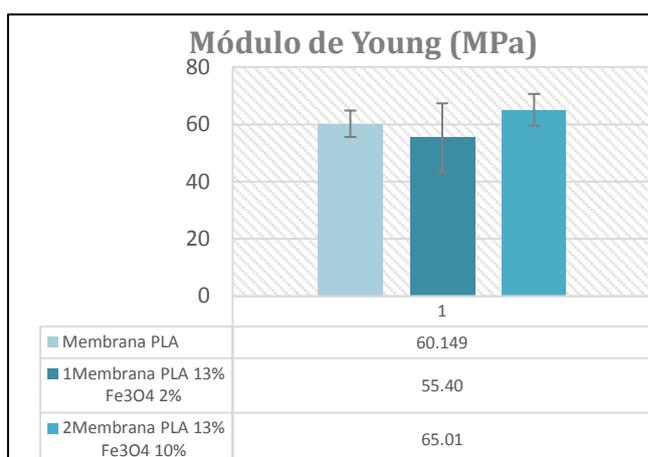


Figura 7. Módulo de Young.

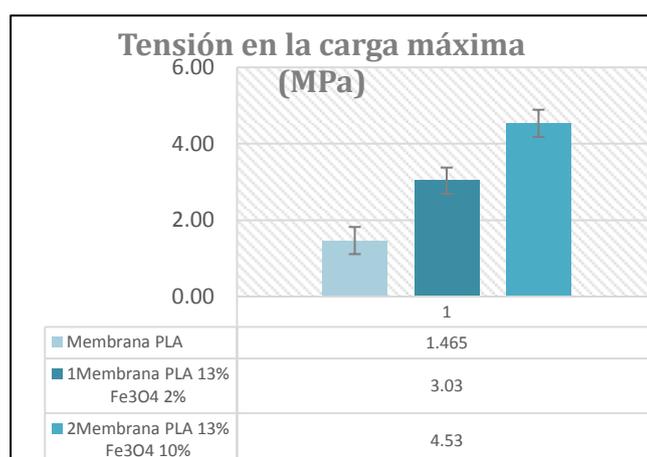


Figura 8. Tensión en la carga máxima.

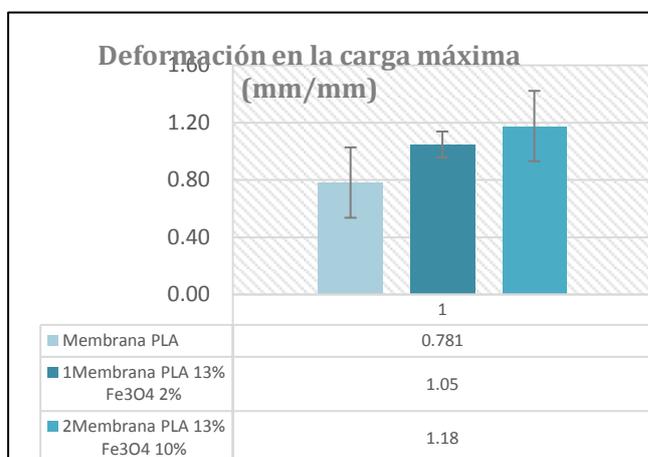


Figura 9. Deformación en la carga máxima

No se observó una tendencia clara en el comportamiento del módulo de Young, sin embargo, en la tensión y deformación en la carga máxima, se observó un incremento al añadir las nanopartículas magnéticas, lo cual es atribuible al hecho de que hay una buena adhesión entre el polímero y las partículas. Entonces los nanocompuestos muestran mejores propiedades mecánicas que el polímero.

4. CONCLUSIONES

- Las variables de electrohilado que tienen un mayor efecto en el diámetro de las fibras de las membranas son, la concentración de polímero y la rapidez de inyección. Se encontró que a menor diámetro de fibras, menor es el área de poros en la membrana.
- La adición de nanopartículas magnéticas a la membrana hace que disminuya el diámetro de las fibras en un 28.01 % y el área de poros en un 51.13 %.
- No se observa un cambio significativo en la temperatura de transición vítrea ni en la temperatura de fusión al adicionar las partículas férricas. Sin embargo, se observó que se necesita una menor energía para fundir el material al aumentar la proporción de nanopartículas magnéticas. Esto se debe a que disminuye la masa de polímero a fundir.
- Entre mayor es la adición de las nanopartículas férricas, las propiedades mecánicas de las membranas mejoran, debido, probablemente, a la buena adhesión entre las partículas y el polímero.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por PAPIIT IN108913.

Al Dr. Omar Novelo Peralta por la caracterización en microscopia electrónica de barrido.

A la Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino por la caracterización análisis térmicos (DSC).

Al I.Q. Ernesto Sánchez Colín por la caracterización en pruebas de tensión.

6. REFERENCIAS

- ¹ D. Zhang, A. B. Karki, D. Rutman, D. P. Young, A. Wang and D. Cocke, "Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with Fe₃O₄ nanoparticles: Fabrication and properties analysis," *Polymer*, no. 50, pp. 4189-4198, 2009.
- ² S. Chuangchote and P. Supaphol, "Fabrication of aligned poly(vinyl alcohol) nanofibers and electrospinning," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 6, pp. 125-129, 2006.
- ³ R. Faridi-Majidi and N. Sharifi-Sanjani, "In situ synthesis of iron oxide nanoparticles on poly(ethylene oxide) nanofibers through an electrospinning process," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, pp. 1351-1355, 2007.
- ⁴ W. Wu, Q. He and C. Jiang, "Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies," *Nanoscale research letters*, vol. 3, pp. 397-415, 2008.
- ⁵ G. Dudek , R. Turczyn, A. Strzelewicz , A. Rybak, M. Krasowska and Z. J. Grzywna, "Preparation and characterization of iron oxides-polymer composite membranes," *Separation science and technology*, vol. 47, pp. 1390-1394, 2012.
- ⁶ F. Pirmoradi, L. Cheng and M. Chiao, "A magnetic poly(dimethylsiloxane) composite membrane incorporated with uniformly dispersed, coated iron oxide nanoparticles," *Journal of micromechanics and microengineering*, no. 20, 2010.
- ⁷ "Standard test method for tensile properties of plastics by use of microtensile specimens," in *Norma ASTM D-1708*.

EVALUACIÓN DE MESÓFILOS EN FRESAS UTILIZANDO MEMBRANA MODIFICADA DE POLIPROPILENO COMO SOPORTE DE PARTÍCULAS DE PLATA

Martha Liliana Palacios-Jaimes^{1,a}, Fernando Cortés-Guzmán¹, Imelda García-Argueta^a, Rosa María Gómez-Espinosa^{1*}

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano-Toluca, Estado de México, C.P. 50200.

^aFacultad de Medicina de la Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México.

* e-mail: rosamarigo@gmail.com

RESUMEN

La utilización de membranas se ha ido imponiendo en diferentes sectores industriales: tratamiento de aguas, industria alimentaria, industria farmacéutica, etc. Dentro de la industria alimentaria el asegurar la calidad de los alimentos implica tener implementado un plan de limpieza y desinfección que coadyuve, conjuntamente con las buenas prácticas de la persona manipuladora, a reducir al mínimo el peligro de contaminación y por lo tanto permita garantizar la inocuidad de los productos. En el presente trabajo se evaluó la capacidad antimicrobiana de una membrana modificada de polipropileno con partículas de plata soportadas (MM-Ag), frente a organismos mesófilos en una muestra de alimentos. Para este análisis se decidió desinfectar una muestra de fresas con la MM-Ag durante un tiempo de retención y agitación; encontrándose que después de poner en contacto la membrana con la muestra durante 30 min a 900 rpm se obtiene un conteo de 9 UFC de un original de 45 UFC, la membrana resulta ser reutilizable encontrándose los mismos resultados para este tipo de organismos.

Palabras clave: membrana, polipropileno, plata, mesófilos, alimentos.

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de membranas se ha ido imponiendo en diferentes sectores industriales: tratamiento de aguas, industria alimentaria, industria farmacéutica, etc. Permite obtener efluentes sin contaminantes, reciclar el agua de proceso y recuperar productos valiosos que pueden ser reutilizados en el proceso o en otras aplicaciones. Todo ello, lleva consigo mejoras en el propio proceso de producción: Una reducción de los costes, aumento de la calidad de los productos obtenidos y minimización de los residuos generados ¹. Dentro de la industria alimentaria el asegurar la calidad de los alimentos implica tener implementado un plan de limpieza y desinfección que coadyuve, conjuntamente con las buenas prácticas de la persona manipuladora, a reducir al mínimo el peligro de contaminación y por lo tanto permita garantizar la inocuidad de los productos ². Actualmente existen diversos productos desinfectantes para eliminar diferentes tipos de microorganismos, y todos ellos con cierto grado de efectividad ³. La eficiente actividad antimicrobial de la plata ha sido estudiada y se conoce desde tiempos antiguos, las partículas de plata son empleadas en la fabricación de materiales en contacto con los alimentos, eliminando hasta en un 90% el crecimiento de microorganismos en los alimentos, siendo una alternativa a otros métodos de conservación de alimentos que emplean la radiación, tratamiento térmico, almacenamiento a baja temperatura, o la introducción de aditivos antimicrobianos.

2. METODOLOGÍA

Modificación de membrana de polipropileno (MM): El procedimiento de modificación de la membrana se llevó a cabo de acuerdo a lo reportado por Palacios⁴. El mecanismo propuesto se ilustra en la Figura 1.

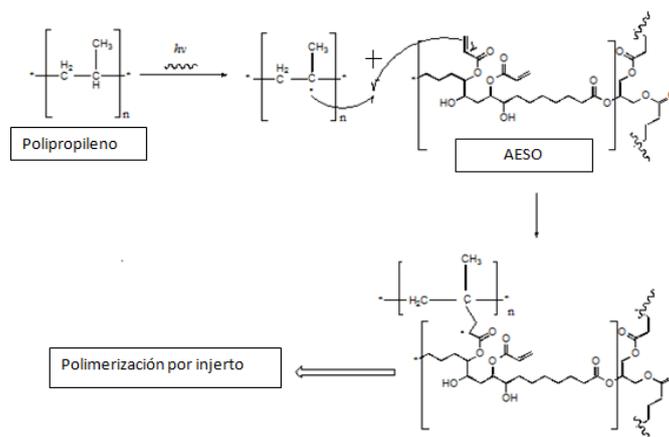


Figura 1. Mecanismo de modificación de membrana de polipropileno.

Caracterización de la membrana modificada: La MM fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido que revela un engrosamiento de las fibras y poros definidos, el análisis fue acoplado a un análisis de espectroscopia de dispersión de energía, el cual nos revela la presencia de carbono y oxígeno elementos provenientes del aceite de soja acrilatado epoxidado (Figura 2 y 3). En el análisis de infrarrojo se muestra la presencia de una banda en 1736 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración de enlace C=O y una banda en 3500 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace O-H del monómero, confirmando el injerto del monómero de AESO sobre la superficie de la membrana (Figura 4).

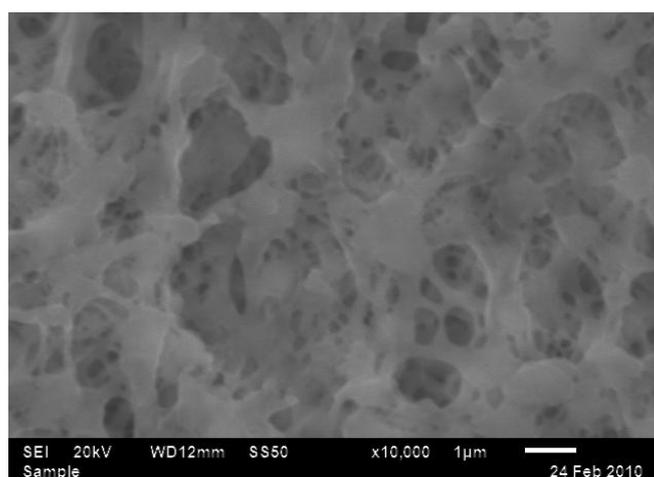


Figura 2. MEB de la MM 4 con AESO al 30% y DMF.

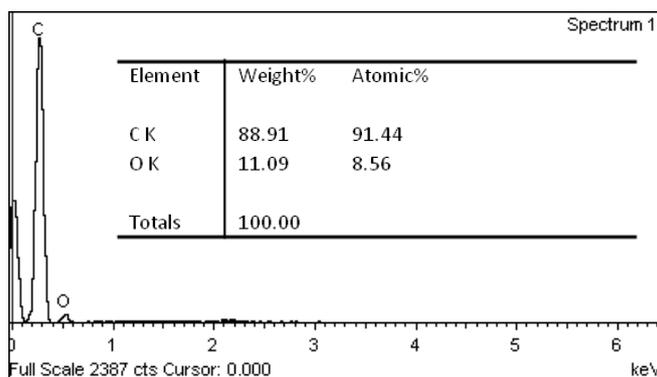


Figura 3. EDS de la MM 4 con AESO al 30% y DMF.

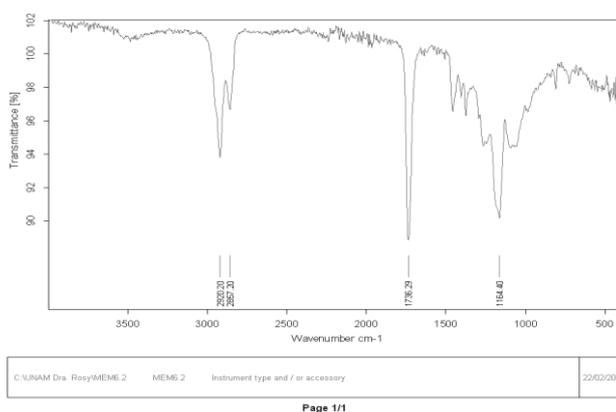


Figura 4. IR-ATR de la MM 4 con AESO al 30% y DMF.

Síntesis de partículas de plata sobre la membrana modificada (MM-Ag): Modificada la superficie de la membrana, las partículas metálicas de Ag son depositadas utilizando el método de impregnación de iones metálicos por medio de una reducción química, partiendo de la sal del metal, AgNO_3 y donde el agente reductor es NaBH_4 .

Conforme aumenta la concentración de la sal y del agente reductor las partículas de plata se ven incrementadas en su distribución sobre la superficie de la membrana, al igual que su concentración. Este comportamiento se observa hasta la concentración más elevada 1M, en donde las partículas se dispersan mejor y se aprecian en una cantidad mayor, tanto en forma de aglomerados como puntos dispersos, lo anterior se pudo comprobar a través de la caracterización de la membrana a través de MEB y EDS (Figura 5 y 6).

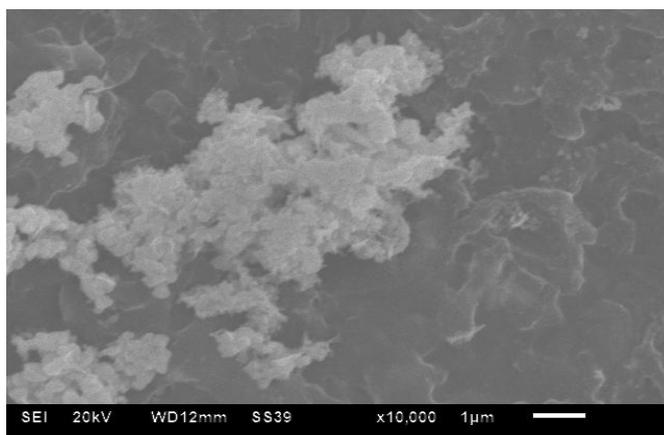


Figura 5. MEB de la MM-Ag 1 M.

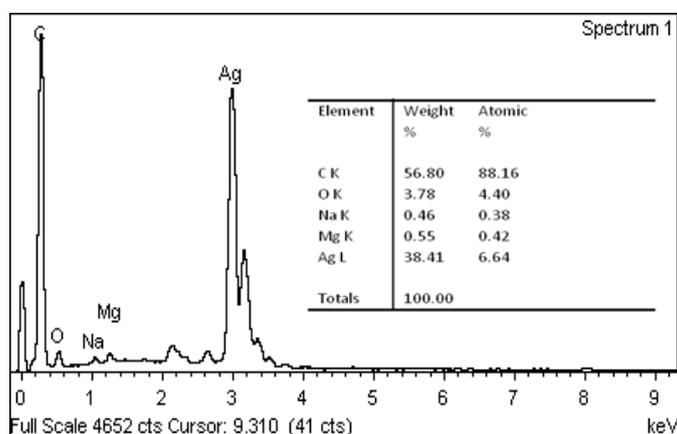


Figura 6. EDS de la MM-Ag 1M.

Determinación de mesófilos en una muestra de alimentos: Se realizó la medición de organismos mesofílicos a través el método de conteo en placa (NOM-181-SSA1 - 1998)⁵.

Para este análisis se decidió desinfectar una muestra de alimentos con la MM-Ag durante un tiempo de retención y agitación.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los resultados de evaluación de organismos mesofílicos después del proceso de desinfección en un alimento al poner en contacto la membrana con la muestra de fresas durante 30 min a 900 rpm se obtuvo un conteo de 9 UFC de un original de 45 UFC.

Además, es importante mencionar que la membrana puede ser reutilizable realizando un retrolavado, reportando los mismos resultados respecto a este parámetro después de haber sido empleada.

4. CONCLUSIONES

La membrana modificada de polipropileno con partículas de plata logro ser empleada para desinfectar un lote específico de alimentos, al poder disminuir la cuenta de organismos de tipo mesofilicos hasta en un 80%.

La membrana resulta ser reutilizable teniendo los mismos resultados antibacterianos, siendo muy significativo debido a que podremos utilizar varias veces las membrana después de haber sido utilizada, manteniendo la plata dentro del soporte polimérico, viéndose en ventaja con respecto a la plata coloidal comercial, la cual no puede reutilizarse y a lo largo de su uso resulta un contaminante más al ambiente.

5. REFERENCIAS

- ¹Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Cap. 1-4, Kluwer Academic Publishers. 1998.
- ² F. Bravo, El manejo higiénico de los alimentos: acorde a la NOM-251-SSA1-2010, Limusa. 2da. Edición, 2010.
- ³. G. Wildbrett, Limpieza y desinfección en la industria alimentaria, Acribia, 2000.
- ⁴Palacios, M. Cortes, F. González, D. Gómez, R. J Appl Polym Sci 2012, 124.
- ⁵NOM-181-SSA1 -1998. Medición de organismos mesofilicos a través el método de conteo en placa.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE MATRIZ MIXTA ULTEM®/ZIF-MIX

Jesus Vega Moreno ^{1a*}, Ana A. Lemus Santana ^{2a} José A. I. Díaz Góngora ^{3a}

^a Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaría, IPN México D.F.

*wega01@hotmail.com

RESUMEN

Se realizó la síntesis y caracterización de membranas de matriz mixta (MMM), partiendo del polímero polieterimida (PEI) o comercialmente conocido como ULTEM® [2] y del enrejado imidazolato tipo zeolita - mixta (ZIF-Mix). Los productos obtenidos fueron dos membranas en forma de películas planas con concentraciones de 1% y 2.5% en peso del ZIF-Mix. Ambas películas exhiben a simple vista buena transparencia y buena distribución de las partículas del ZIF-Mix en la matriz polimérica (no presenta aglomeraciones).

Las MMM obtenidas fueron sometidas a un estudio de difracción de rayos x (DRX) identificando la fase amorfa característica de la PEI y la fase cristalina del ZIF-Mix. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) y microscopia electrónica de barrido (SEM), se obtiene como resultado la distribución homogénea del ZIF en la matriz PEI y la íntima afinidad PEI-ZIF.

Posteriormente se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) de las MMM.

Palabras clave: ZIF, MMM, Composite.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad las membranas poliméricas han sido estudiadas ampliamente para aplicaciones de separación de gases, pero, a pesar de los esfuerzos para mejorar las propiedades de separación de polímeros, las membranas con materiales poliméricos han llegado a un límite entre la relación permeabilidad y selectividad. Esto ha llevado a la implementación de materiales cristalinos (enrejados imidazolato tipo zeolita ZIFs), con alto potencial en la separación de gases, que pueden ser utilizados como aditivos de membranas de matriz mixta (MMM).

En la búsqueda de innovaciones en la tecnología de membrana se realizó la síntesis de una nueva MMM, empleando el polímero comercial Ultem® y la creación de un nuevo enrejado imidazolato tipo zeolita - mixta (ZIF-Mix).

La polieterimida (PEI) o comercialmente conocida como ULTEM® es un polímero termoplástico de alto rendimiento desarrollado en la década de 1970 por Wirth y Heath. La estructura química consiste en la repetición de grupos aromáticos imida y del grupo isopropilideno y grupos éter, véase figura. 1. Los grupos aromáticos imida son responsables de la rigidez del polímero y de la alta resistencia térmica, los grupos éter proporcionan la buena manipulación del polímero y bajas viscosidades de fusión¹.

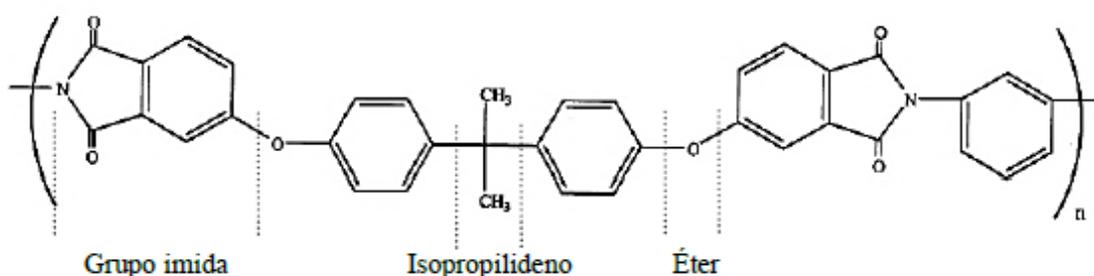


Figura 1. Estructura molecular de PEI

Una de las propiedades térmicas atractivas de la PEI es su alto punto de reblandecimiento, representado por la temperatura de transición vítrea en el orden de 215-220 °C. Estas se pueden procesar con la mayoría de las técnicas de termoplásticos convencionales. Se necesitan temperaturas de procesamiento de alta fusión, que van desde 350 hasta 425 °C².

Por otra parte los ZIFs, forman parte de una nueva clase de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos llamados enrejados metal-orgánicos (MOFs), los cuales son materiales con características microporosas con diversidad de estructuras, tamaños de poros y grandes áreas superficiales³. Los ZIFs son materiales óptimos para ser empleados en la tecnología de membrana debido a que poseen un gran potencial para la adsorción y la separación de mezclas de gases y vapores de interés energético y ambiental. Cabe mencionar que los compuestos ZIFs exhiben una excelente estabilidad térmica y química, debido a la fuerte unión entre los cationes metálicos y aniones imidazolato (figura 2), lo que los hace atractivos a procesos de condiciones agresivas³.

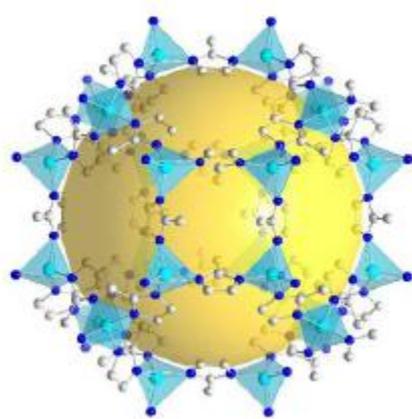


Figura 2. Estructura cristalina del ZIF-8.

2. METODOLOGÍA

Síntesis del Composite

Utilizando la técnica de síntesis solvotermal, se prepararon dos soluciones. La primera solución, cloruro de zinc y metanol a concentración de 0.2 M; la segunda solución, constituida por metanol y el ligante 2-metilimidazol a concentración de 0.4 M. ambas soluciones son sometidas a agitación durante 15 min, terminado este tiempo ambas soluciones son vertidas en un solo vicker y nuevamente se deja en agitación durante 20 min. Transcurrido este tiempo, la solución es depositada en una autoclave y sometida a la temperatura de 120°C durante 5h. Finalmente el producto obtenido (ZIF) es cuidadosamente lavado con metanol y se deja secar durante toda la noche en un desecador de silicagel.

Partiendo de la disolución de la PEI se prepararon dos emulsiones a concentraciones de 1% y 2.5% en peso de la fase correspondiente al ZIF.

Síntesis de MMM

Cada emulsión fue vertida en una placa de vidrio con dimensiones de 15x20 cm, extendida (en un solo evento) sobre el área superficial del vidrio con ayuda de una barra metálica de 0.05 mm de distancia placa-metal.

Posteriormente, las placas de vidrio fueron depositadas en el interior de un horno al vacío a temperatura de 180 °C con un tiempo de cocimiento de 5h. Las películas obtenidas fueron almacenadas herméticamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de Rayos X

Mediante el estudio de los patrones de difracción presentados en la figura 3, se muestra la existencia de la fase cristalina del ZIF-Mix en la fase amorfa de la PEI, así como la variación de concentraciones del ZIF-Mix en la matriz PEI. En los patrones c y b puede apreciarse la dominación de la fase amorfa de la PEI con respecto a la disminución de concentración del ZIF, representado en la disminución de los máximos característicos de la fase cristalina.

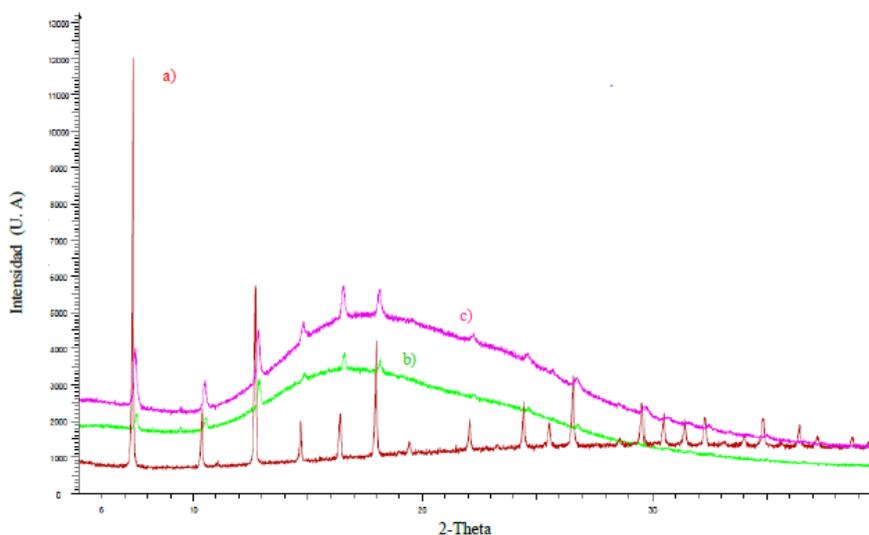


Figura 3. a) ZIF-Mix; b) MMM 1%; c) MMM 2.5%

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con base a los estudios realizados de tamaños de partícula del ZIF-Mix (figura 4) se determinó un tamaño promedio de partícula de 0.2 μm . Posteriormente se realizó el análisis en las MMM (figura 4) mostrando una excelente distribución de las partículas en la PEI, sin embargo, la visualización del tamaño de partículas no es fácil de apreciar debido a que estas se encuentran totalmente embebidas en la matriz polimérica.

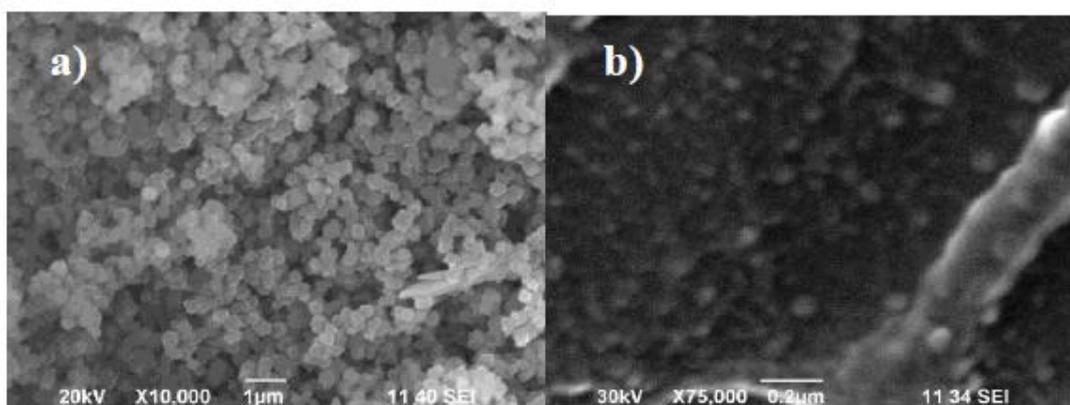


Figura 4. a) Partículas de ZIF-Mix; b) Dispersión de partículas en la matriz polimérica

Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La rugosidad y la topología de la superficie de la MMM se determinó por medio del análisis de AFM en modo tapping. Las partículas de ZIF-Mix al presentar rugosidad y dureza diferente a la matriz PEI, facilitaron su identificación y el análisis de tamaño de partícula, dando como resultado un tamaño promedio del 0.2 μm , semejante al análisis de SEM.

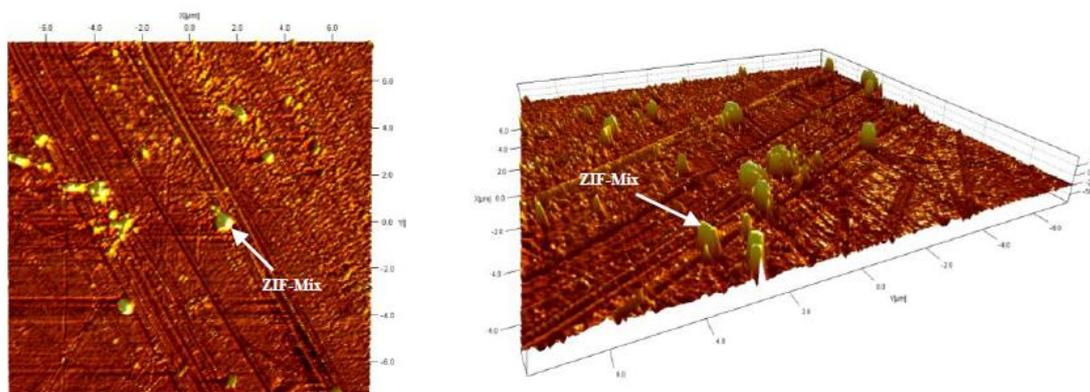


Figura 5. Imágenes topográficas de MMM.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Los estudios realizados por TGA mostrados en la figura 5 sugieren que la pérdida de masa, a la temperatura aproximada de 180 °C, atribuida al solvente remanente en la síntesis de las películas. Posteriormente la descomposición de las MMM a la temperatura aproximada de 350°C, se le atribuye al ligante orgánico imidazol. Finalmente la temperatura de descomposición máxima de la PEI se observó a 500 °C mientras que las MMM tienden a descomponerse a temperaturas menores de 450 °C.

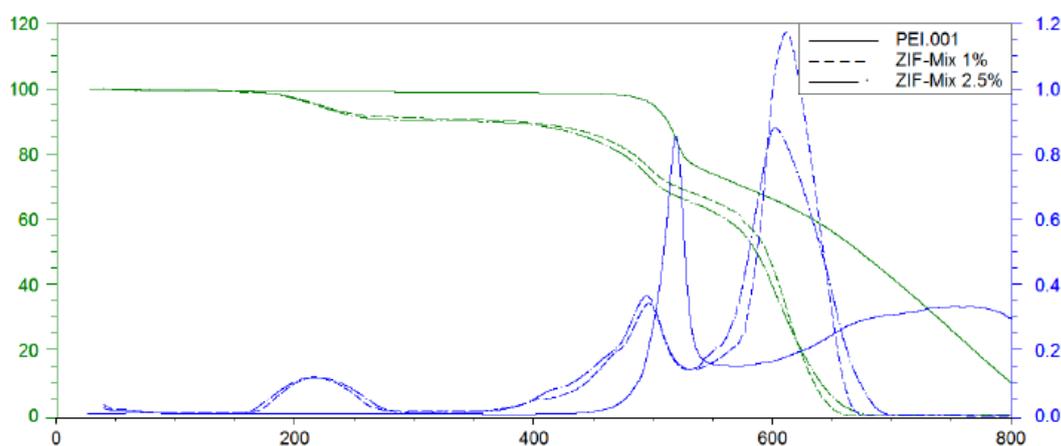


Figura 6. Análisis termogravimétrico de MMM y PEI.

4. CONCLUSIONES

1. Se logró una buena dispersión y homogeneidad entre el material ZIF-Mix y la matriz PEI.
2. Se logró controlar la reproducibilidad el espesor de MMM
3. Se observó que la emulsión ZIF-Mix-PEI presenta excelente estabilidad.

5. REFERENCIAS

- ¹ S. Amancio, Friction Riveting: development and analysis of a new joining technique for polymer-metal multi-materials structures, GKSS 18 (2007).
- ² Michael J. Troughton, Handbook of Plastics Joining, Second Edition, 2008.
- ³ M. C. McCarthy, V. Guerrero, H. Jeong, Am. Chem. Soc. 18 (2010) 14636- 14641.
- ⁴ S.T. Amancio-Filho, J. Roede, S.P. Nunes, J.F. dos Santos, F. Beckmann, Polymer Degradation and Stability 18 (1987) 247 – 259.

MEMBRANAS ELECTROHILADAS DE PLLA/QUITOSANO INJERTADO CON LÁCTIDO Y GELATINA POR VÍA ENZIMÁTICA PARA MIMETIZAR LA MATRIZ EXTRACELULAR DE LA PIEL.

Rodolfo R-Aragón ^{a*}, Ricardo Vera-Graziano ^a, Antonio Martínez-Richa ^b

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, D.F.

^bDivisión de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Gto., México

*e-mail: rudolf.bun@gmail.com

RESUMEN

En la ingeniería de tejidos, una de sus aplicaciones es la regeneración de piel muy afectada, para tal fin se utilizan biomateriales que promuevan el proceso regenerativo del tejido conjuntivo mimetizando la MEC. Para la elaboración de este trabajo se usaron tres biopolímeros; quitosano, poli(L-ácido láctico y gelatina. El objetivo de éste trabajo es elaborar membranas de quitosano injertado con láctido y gelatina por vía enzimática y realizar micro y nanofibras por la técnica de electrohilado para mimetizar la matriz extracelular. La síntesis del injerto de quitosano con láctido y gelatina se llevaron a cabo en tolueno y enzima lipasa pancreática porcina como biocatalizador, a 80 °C durante 24 horas. Con los injertos de quitosano, láctido y gelatina (QGL), se busca combinar las propiedades de adhesión celular y de cicatrización en quitosano y gelatina, con las propiedades mecánicas que presenta el PLLA. Los injertos se caracterizaron por medio de las técnicas ATR-FTIR, ¹³C RMN CP-MAS, DSC y TGA. Por electrohilado se fabricaron diferentes fibras de PLLA mezclado con quitosano, gelatina e injerto mimetizando la MEC. Se sintetizaron los copolímeros QL y QGL por apertura de anillo por vía enzimática y las fibras de PLLA, PLLA/Gelatina y PLLA/Quitosano se caracterizaron por SEM, obteniendo diámetros 1000nm a 650nm.

Palabras clave: Quitosano, Poli(ácido láctico), gelatina, injerto, electrohilado.

1. INTRODUCCIÓN

La pérdida de piel puede ocurrir por diversas razones, incluyendo desordenes genéticos, traumas agudos, heridas crónicas o alguna intervención quirúrgica. Una de las razones más comunes y la principal pérdida de piel es por un trauma por exposición térmica, donde la piel puede ser dañada, frecuentemente sin la posibilidad de regenerarse. Las quemaduras y llagas en ocasiones pueden dar lugar a rápidas, extensas y profundas heridas que no pueden ser exitosamente tratadas con las técnicas comunes, y pueden llevar a la muerte¹.

Se recurre a técnicas alternativas como la ingeniería de tejidos, para la regeneración de piel muy afectada, ésta terapia se lleva a cabo mediante la acción de fibroblastos, que son las células con mayor abundancia en la dermis responsables de la síntesis de los componentes de la matriz extracelular (MEC) aunado con biomateriales que permitan y promuevan el proceso regenerativo del tejido conjuntivo mimetizando la MEC.

La MEC es una estructura compleja con proteínas con estructuras en tres dimensiones, proteoglicanos y glicoproteínas que promueven el crecimiento de las células en el tejido nativo, por tanto el material ideal para la reparación del tejido debe consistir de biomateriales sintéticos y/o polímeros naturales que imitan la funcionalidad mecánica y biológica de la MEC².

El quitosano (Q) es derivado de la quitina, que es el segundo polisacárido natural más abundante después de la celulosa, el Q se ha estudiado ampliamente y es muy usado por sus propiedades antibacteriales, biodegradabilidad, baja toxicidad y biocompatibilidad³. Debido a éstas características es usado en apósitos, liberación controlada de fármacos y diversas aplicaciones en la ingeniería de tejidos.

El poli(ácido láctico) (PLA) es un poliéster biodegradable y se produce con recursos renovables como maíz y caña de azúcar, puede ser sintetizado a partir de ácido láctico y lactido, éste polímero sintético tiene tres enantiómeros (el levógiro (PLLA), dextrógiro (PDLA) y la mezcla racémica (PDLLA)) y se ha utilizado ampliamente por sus características como la baja toxicidad, excelente biocompatibilidad, y buenas propiedades mecánicas⁴.

La gelatina es un polímero natural de uso general para la industria farmacéutica y aplicaciones médicas debido a su biodegradabilidad y biocompatibilidad, es empleada

en la liberación controlada de fármacos y en la ingeniería de tejidos, además que se encuentra en la MEC en forma de fibras de colágena.

La técnica de electrohilado es un método simple y relativamente barato para preparar fibras con diámetros que van desde varios micrómetros hasta algunos cientos de nanómetros, esta forma de producir fibras muestran un gran potencial para aplicaciones biomédicas⁵.

La combinación de las propiedades de estos tres polímeros naturales y sintéticos, permite preparar materiales que poseen suficientes propiedades mecánicas y de bioreactividad, además de una composición similar a la que posee la MEC y con la técnica de electrohilado se trata de mimetizar la morfología fibrosa de la MEC.

2. METODOLOGÍA

Etapa 1

1. Síntesis del copolímero QGL, por vía catalítica y enzimática como se muestra en la figura 1.
2. El reactor se cargó con quitosano (Q), láctido (L), gelatina (G) y tolueno como disolvente, se colocó en un baño de aceite de silicón a 80 °C.
3. Se purificó el QGL precipitándolo con acetona, luego se filtró, y se hicieron lavados con diclorometano, acetato de etilo, acetona y etanol. Después se secó en un horno de vacío a 40°C por 24h.
4. Caracterizó el copolímero QGL por las técnicas de análisis espectroscópicos (ATR-FTIR, ¹³C RMN CP-MAS) y térmicos (TGA, DSC).

Etapa 2

5. Se disolvieron las siguientes mezclas poliméricas para electrohilarlas, PLLA, quitosano/PLLA, gelatina/PLLA, QGL/PLLA y se mezclaron con agitación magnética y ultrasónica, se usó 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) como disolvente.
6. Las membranas electrohiladas se caracterizaron superficialmente por microscopía electrónica de barrido (SEM).

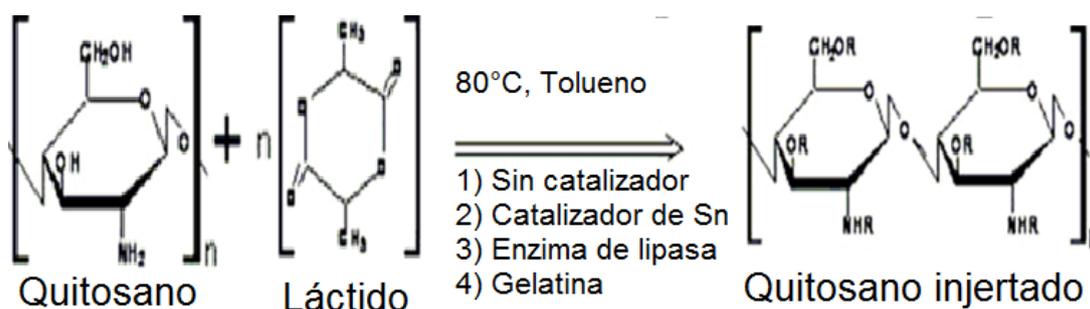


Figura 1. Esquema de reacción para el injerto de quitosano con láctido, en el esquema R puede ser un hidrógeno o cadenas de láctido.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Caracterización de los copolímeros de injerto

El injerto de láctido sobre quitosano se sintetizó sin catalizador, con catalizador de estaño, con enzima pancreática porcina y gelatina, mediante el mecanismo de apertura de anillo en tolueno como disolvente. La espectroscopía de FTIR, es una herramienta útil para verificar la reacción de injerto en donde se observa una banda característica de los grupos carbonilos en 1744 cm^{-1} , esta vibración no está presente en el espectro del quitosano, pero sí en el láctido. Aparece una nueva banda en 1667 cm^{-1} en los injertos que corresponde a una amida tipo I formada por el carbonilo del láctido y la amina de quitosano, que después se corrobora por RMN.

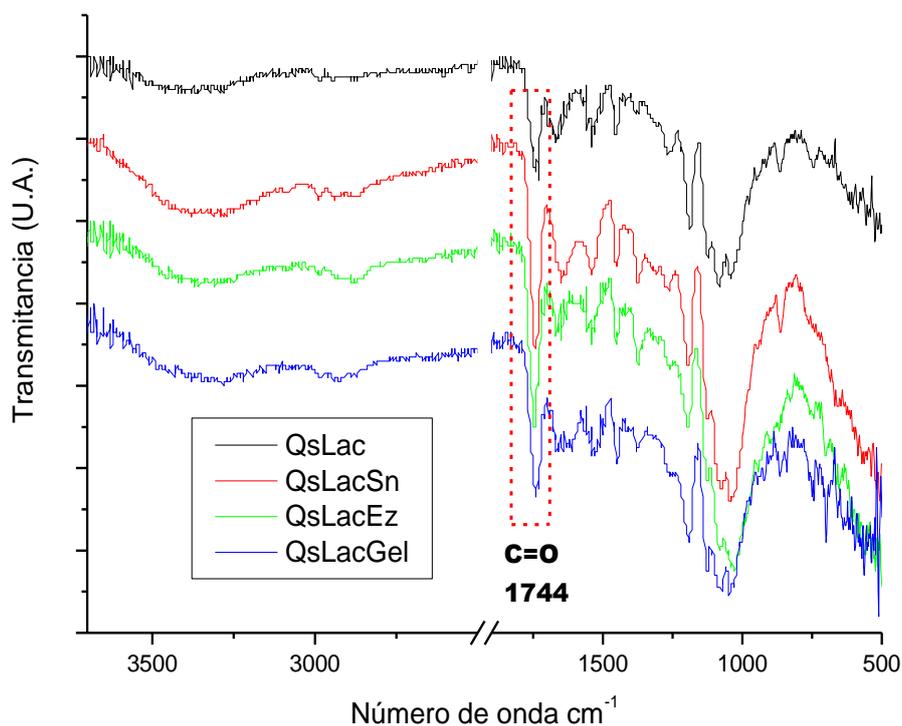


Figura 2. Espectro de ATR-FTIR de los injertos de quitosano con láctido (QL) con diferentes catalizadores, injerto sin catalizador *QsLac*, injerto con catalizador de estaño *QsLacSn*, injerto con catalizador enzimático (*QsLacEz*) y el injerto con gelatina (*QsLacGel*).

En la figura 3 se observa el espectro en estado sólido de ^{13}C RMN, de los injertos de quitosano con láctido con y sin el uso de catalizador de estaño.

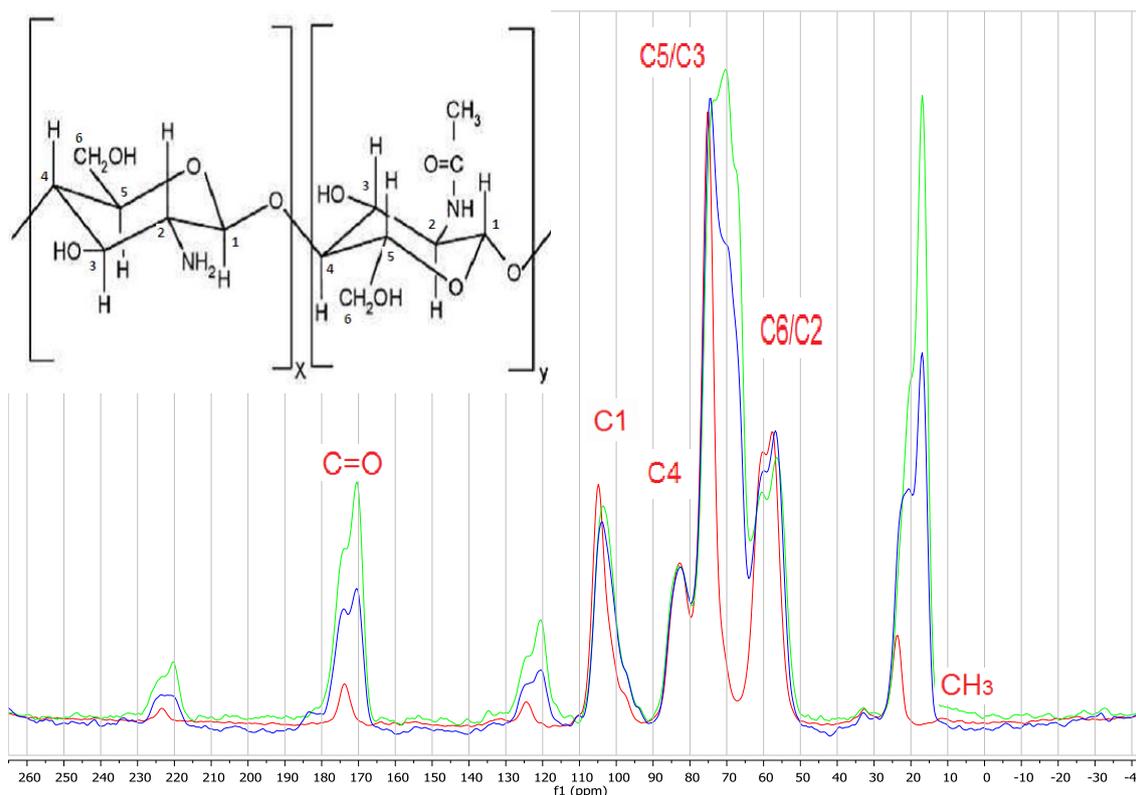


Figura 3. Espectro de ^{13}C RMN CP-MAS del injerto de quitosano con láctido (QL), (línea roja) quitosano, (línea azul) QL sin catalizador y (línea verde) QL con catalizador de estaño, y en la parte superior izquierda se observa la estructura del quitosano y la quitina.

Para el quitosano se observa la presencia del grupo metilo en 23,77 ppm debido a que tiene 24,66 % de grado de acetilación también podemos ver la presencia del carbonilo de amida en 173,80 ppm y los diferentes desplazamientos químicos del quitosano son los siguientes; C1 a 124,42 ppm, C4 a 83,05 ppm, C3/C5 a 75,09, C6 a 60,80 ppm y C2 a 57,27 ppm. En el espectro del QL con y sin catalizador se observan los grupos metilos del quitosano a 22,87 ppm y aparecen dos señales del láctido en 22,87 y 20,18 ppm, esto es a causa de la esteoquímica del (R, S-láctido), en el injerto para los grupos carbonilos se observan dos señales, una corresponde al quitosano y la otra al injerto con láctido a 174.36 y a 170.36 ppm respectivamente, las señales del carbono C4 y C6 no hubo un cambio representativo en sus desplazamientos químicos, pero sí en la intensidad, en cambio alrededor de 70 ppm aparecen nuevas bandas de los dos metinos del láctido, con lo que se confirma que se logró injertar el láctido al quitosano.

Elaboración de fibras por electrohilado

Las disoluciones electrohiladas fueron las siguientes:

PLLA 10 % p/p en HFIP, PLLA/Gelatina (10:1) al 10% en HFIP, PLLA/Quitosano (1:60) al 10% en HFIP, se dejaron por 24 horas con agitación magnética y ésta última se dejó 1 hora en un baño de ultrasonido. Las disoluciones se electrohilaron en un equipo como el de la figura 4. Los parámetros de electrohilado como la diferencia de potencial, la distancia entre colector e inyector y la velocidad de inyección se optimizaron para permitir recolectar fibras sin defectos y lo más homogéneas posibles.

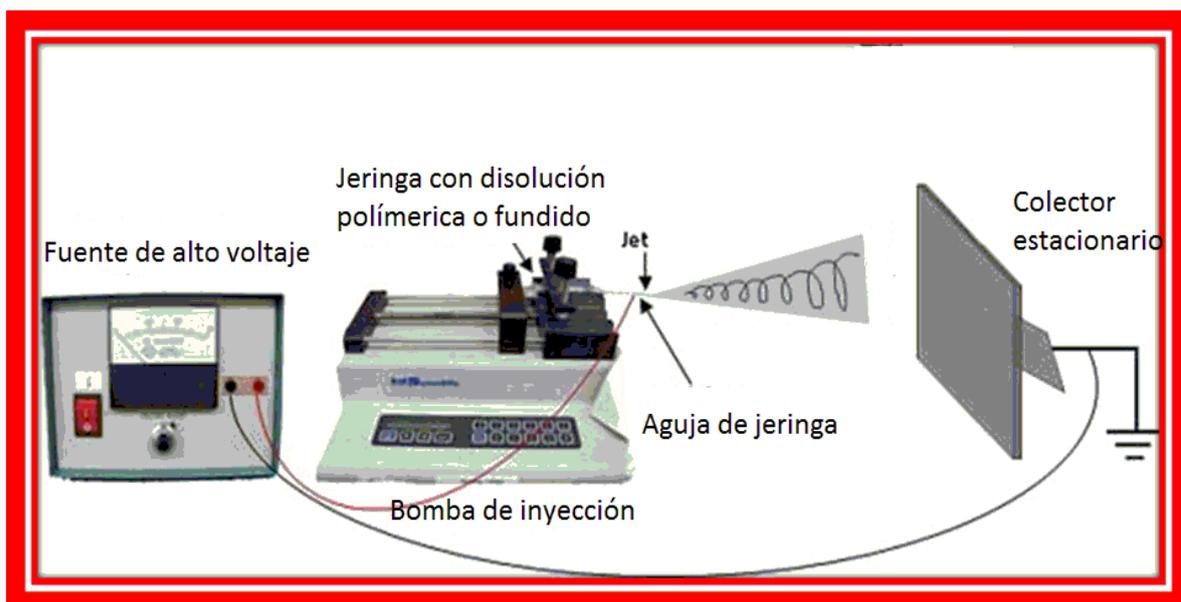


Figura 4. Esquema del equipo de electrohilado.

Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las fibras con los parámetros optimizados, es decir donde se observaron fibras homogéneas y sin defectos se pueden apreciar en la figura 5, estas fibras son de las mezclas físicas entre los biopolímeros, la figura 5a muestra fibras de PLLA 10% p/p en HFIP, hiladas a 10KV, 0.3mL/h y 15cm de distancia entre colector e inyector con diámetros promedio de 1,086 μ m y una desviación estándar de 0,112 μ m, la figura 5b muestra fibras de PLLA/gelatina (10:1) al 10% p/p hiladas a 10KV, 0.3mL/h y 15cm de distancia entre colector e inyector con diámetros promedio de 0,822 μ m y una desviación estándar de 0,234 μ m y la figura 5c muestra fibras de quitosano/PLLA

hiladas a 8KV, 0.2mL/h y 15cm de distancia entre colector e inyector con diámetros promedio de 0,642 μ m y una desviación estándar de 0.390 μ m, en éstas últimas fibras se puede observar mayor variabilidad en el diámetro de las fibras, así como en su morfología.

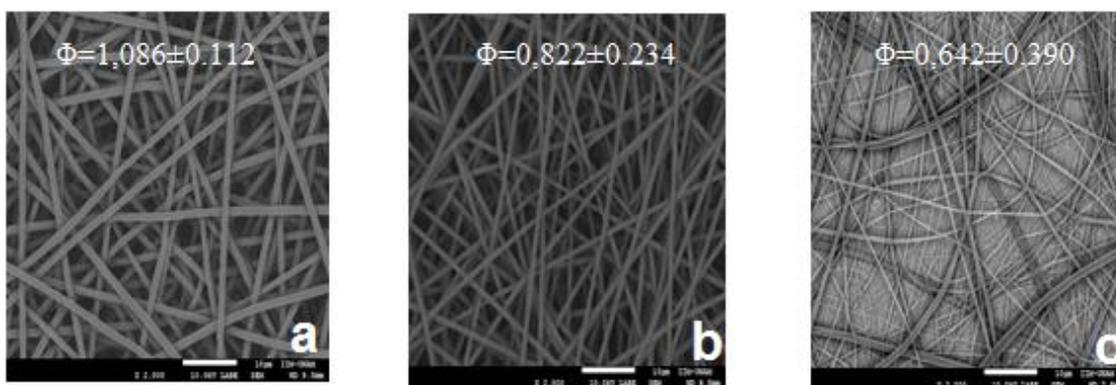


Figura 5. Micrográficas electrónicas de los polímeros en condiciones óptimas de electrohilado, (a) PLLA al 10% p/p, (b) PLLA/gelatina (1:10) 10% p/p, (c) PLLA/quitosano (1:60) 10%p/p. Los diámetros promedio están en micras

4. CONCLUSIONES

Fue sintetizado el copolímero de injerto de quitosano y láctido (QL) en tolueno a 80°C en ausencia de catalizador, con catalizador de estaño y con catalizador enzimático a través del mecanismo de apertura de anillo de láctido, con el método enzimático se obtuvieron mejores resultados.

Los estudios de ATR-FTIR y ¹³C RMN CP-MAS demuestran la formación del copolímero de injerto (QL)

Los diámetros de las fibras de las membranas de la mezcla de PLLA/quitosano fueron los más pequeños con 642nm, pero con mayor desviación estándar, eso nos refleja mayor dispersión de diámetros en la membrana.

De las membranas obtenidas de PLLA/quitosano, PLLA/gelatina, y PLLA se espera que las fibras con mayor actividad sean las que tienen una composición similar a la MEC ósea las fibras que tengan quitosano y gelatina.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Posgrado de la UNAM, a CONACYT por la beca otorgada, a los proyectos PAPIIT IN108913 y CONACYT SENER HIDROCARBUROS 117373. A los autores, al grupo de investigación y compañeros del laboratorio y a los doctores: Dr. Raúl Montiel, Dr. Alfredo Maciel, Dr. Filiberto Rivera, A los técnicos: Q.F.B. Damaris Cabrero (TGA), I. Q. Gerardo Cedillo (CP-MAS-RMN), Dr. Omar Novelo (SEM).

Al Dr. Alfredo Maciel, Dr. Filiberto Rivera y compañeros del laboratorio

6. REFERENCIAS

- ¹Rostislav V. Shevchenko, Stuart L. James and Elizabeth James, *J. R. Soc. Interface.* 7 (2010) 229-258.
- ²Dong Han, MS, Pelagia-Irene Gouma, *Nanomedicine: NBM.* 2 (2006) 37-41.
- ³Rinaudo, Marguerite, *Prog. Polym Sci.*31 (2006) 603-632
- ⁴Hang Thi Au, Lan Ngoc Pham, Thu Ha Thi Vu, and Jun Seo Park, *Macromol. Res.* 20 (2012) 51-58.
- ⁵Tatiana Demina, Daria Zaytseva-Zotova, Michail Yablokov, Alla Gilman, Tatiana Akopova, Elena Markvicheva, Alexander Zelenetskii, *Surf. Coat. Technol.* 207 (2012) 508-516.
- ⁶Nugraha Edhi Suyatma, Alain Copinet, Estelle Legin-Copinet, Florence Fricoteaux, Véronique Coma, *J. Polym Environ.* 19 (2011) 166-171.
- ⁷Gischa Elizabeth Luckachan, C.K.S. Pillai, *Carbohydr. Polym.* 64 (2006) 254-266.

SYNTHESIS OF NEW POLYNORBORNENE DICARBOXIMIDES BEARING TRIFLUOROMETHYL MOIETIES

Jorge A. Cruz-Morales^a, Arlette A. Santiago^a, Mikhail A. Tlenkopatcheva*, Juan M. Sierra^b, Joel Vargas^{c*}

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México DF 04510, México

^bFacultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Cd. del Carmen, Campeche C.P. 24115, México.

^cInstituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México.

*e-mail: tma@unam.mx (M.A.T.) ; jvargas@iim.unam.mx (J.V.)

ABSTRACT

The new N-2-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (2a), N-3-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (2b) and N-4-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (2c) mixtures of exo and endo monomers were synthesized and polymerized via ring opening metathesis polymerization (ROMP) using tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride (I) to produce the corresponding polynorbornene dicarboximides 3a, 3b and 3c, respectively. Compared to polymers 3b (T_g = 175 °C) and 3c (T_g = 222 °C) polymer 3a with the trifluoromethyl group on the ortho position of the phenyl ring showed the highest glass transition temperature (T_g = 234 °C). The Onset of decomposition temperatures, T_d's, are all above 400 °C which indicates that all these film-forming polynorbornenes are of relatively high thermal stability.

Keywords: Polynorbornene dicarboximides; trifluoromethyl group; ROMP.

1. INTRODUCTION

Fluorine containing polymers have attracted much attention due to their outstanding properties. These kinds of polymer exhibit high thermostability, chemical inertness and good hydrophobicity. It is worth noting that low intermolecular and intramolecular interactions in fluorine containing polymers are important factors for gas permeability properties of membranes.¹⁻³ The ROMP of norbornene derivatives with various fluorine-containing units is well established.⁴⁻⁶ In particular, the glassy fluorinated polynorbornene dicarboximides show high T_g and good physical and mechanical properties.⁷ Therefore, it is expected that the introduction of fluorine atoms into polynorbornene dicarboximides will decrease interchain interactions between polar imide side chain groups and new polymeric membranes with enhanced gas permeability could be prepared.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Techniques

^1H NMR spectra were recorded on a Varian spectrometer at 300 MHz in CDCl_3 . Tetramethylsilane (TMS) was used as internal standard. FT-IR spectra were obtained on a Nicolet 510 p spectrometer. Glass transition temperature, T_g , was determined in a DSC-7 Perkin Elmer Inc., at a scanning rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere. The sample was encapsulated in a standard aluminum DSC pan. The sample was run twice in the temperature range 30–300 °C under a nitrogen atmosphere. Onset of decomposition temperature, T_d , was determined using thermogravimetric analysis, TGA, which was performed at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere with a DuPont 2100 instrument.

2.2. Reagents

Exo(90%)-*endo*(10%) mixture of norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) was prepared via Diels-Alder condensation of cyclopentadiene and maleic anhydride according to literature.⁸ 2-Trifluoromethylaniline, 3-trifluoromethylaniline and 4-trifluoromethylaniline and other chemicals were purchased from Aldrich Chemical Co. 1,2-Dichloroethane and dichloromethane were dried over anhydrous calcium chloride and distilled over CaH_2 . Tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-

dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride (**I**) was purchased from Aldrich Chemical Co. and used as received.

2.3. Synthesis and characterization of *exo*(90%)-*endo*(10%) monomer mixture of *N*-4-trifluoromethylphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2c**)

NDA (5 g, 30.5 mmol) was dissolved in 50 mL of dichloromethane. An amount of 4.9 g (30.4 mmol) of 4-trifluoromethylaniline in 5 mL of dichloromethane is added dropwise to the stirred solution of NDA. The reaction was maintained at reflux for 2 h and then cooled to room temperature. The precipitate was recovered by filtration and dried to give 9.7 g of amic acid **1c**. The obtained amic acid **1c** (9.7 g, 29.8 mmol), anhydrous sodium acetate (1.1 g, 13.6 mmol) and acetic anhydride (12.0 g, 117 mmol) were heated at 70–80 °C for 7 h and then cooled. The solid which is crystallized out on cooling was filtered, washed several times with cold water and dried in a vacuum oven at 50 °C overnight. A mixture of *exo*(90%) and *endo*(10%) monomers **2c** (Figure 1) was obtained after two recrystallizations from ethanol: yield = 89%. m.p. = 234-235 °C.

Monomers **2a** and **2b** were synthesized following a similar procedure.

FT-IR (KBr): ν 3029 (C-H str), 2978 (C-H asym. str.), 2945 (C-H sym. str.), 1774 (C=O), 1706 (C=O), 1519 (C=C str), 1460 (C-H def), 1394 (C-N), 1195, 1169 cm⁻¹.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): d 7.74-7.26 (4H, m), 6.35 (1H, s), 6.25 (1H, s), 3.41 (2H, m), 2.87 (2H, s), 1.81-1.20 (2H, m).

2.4. Metathesis polymerization of monomer

Polymerizations were carried out in a glass vial under a dry nitrogen atmosphere. After terminating the polymerization by addition of a small amount of ethyl vinyl ether, the solution was poured into an excess of methanol. The polymer was purified by precipitation in methanol from chloroform containing a few drops of 1N HCl. The obtained polymer was dried in a vacuum oven at 40 °C to constant weight.

2.5. Polymerization of **2c**

Monomer **2c** (1.0 g, 3.25mmol) and catalyst **I** (2.68x10⁻³ g, 0.0032mmol) were stirred in 4.6 mL of 1,2-dichloroethane at 45 °C for 2 h (Figure 2). The obtained polymer **3c** was soluble in chloroform and dichloromethane. The values of the glass transition (*T_g*)

and decomposition (T_d) temperature of poly(*N*-4-trifluoromethylphenyl-*exo*-*endon*bornene-5,6-dicarboximide) were, respectively, $T_g = 222$ °C, $T_d = 410$ °C. Polymers **3a** and **3b** were synthesized following a similar procedure.

FT-IR (film): ν 3090 (C-C-H ar.str), 2953 (C-H asym str), 2886 (C-H sym str), 1782 (C=O), 1714, 1617, 1519 (C=C), 1452, 1374 (C-N), 1171, 1125 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): d 7.73-7.26 (4H, m), 5.80 (1H, s, trans), 5.58 (1H, s, cis), 3.18 (2H, s), 2.87 (2H, s), 2.23 (1H, s), 1.70 (1H, s).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Monomers **2a**, **2b** and **2c** were prepared in high yields. 2-Trifluoromethyl aniline, 3-trifluoromethyl aniline and 4-trifluoromethyl aniline reacted with **NDA** to the corresponding amic acids (**1a**, **1b** and **1c**) which were cyclized to imides using acetic anhydride as dehydrating agent (Figure 1). ^1H NMR spectra confirmed monomer structure and purity. The infrared spectra of monomer showed characteristic peaks at 1774 and 1706 cm^{-1} (asymmetric and symmetric C=O stretching), 1383 cm^{-1} (C-N stretching). ROMP of **2a**, **2b** and **2c** using ruthenium catalyst **I** was carried out in 1,2-dichloroethane at 45 °C (Figure 2). The mixture of *exo* and *endo* monomers reacted in 2h giving polymer in high yield (98-99%). Catalyst **I** gave polymers with predominantly *trans* configuration of the double bonds (75-84%).

Figure 3 shows the ^1H NMR spectra of (a) monomer **2a**, (b) monomer **2b** and (c) monomer **2c**. The *exo* and *endo* monomer olefinic signals at $\delta = 6.35$ - 6.25 ppm are replaced by new signals at $\delta = 5.80$ - 5.58 ppm, which correspond respectively to the *trans* and *cis* H at the double bonds of the product polymer. The effect that CF_3 group substitutions on the pendant phenyl ring in the polynorbornene dicarboximide had on the physical properties of polynorbornenes with similar structures is compared in Table 1. The *ortho*-substituted phenyl ring polynorbornene dicarboximide, **2a**, has a higher T_g and T_d than the polynorbornene dicarboximides with the CF_3 substitution on the *para* and *meta* position of the phenyl ring.

The latter presents the lowest T_g and T_d values although the T_d 's are all above 400 °C which indicates that all these polynorbornenes are of relatively high thermal stability. The lowering of T_g for the meta CF_3 substituted polymer is attributed to a diminished

ability to pack of the phenyl ring which in turn decreases the temperature to attain the relaxation process. This correlates fairly good with the higher d -spacing (mean intersegmental distance or chain-packing density) showed by polymer **3b** (Table 1). The CF_3 moiety in the *para* position of the phenyl ring, **3b**, increases packing mainly because it has the CF_3 group situated on the phenyl ring in a symmetric manner. Figure 4 shows the X-ray diffraction patterns of the as cast **3a**, **3b** and **3c** films. These polymers show typical amorphous patterns with one broad diffraction peak with a maximum around $20^\circ 2\theta$. This indicates that the polymers as cast are amorphous since no crystallinity was detected either by X-ray diffraction or in the thermal measurements described above.

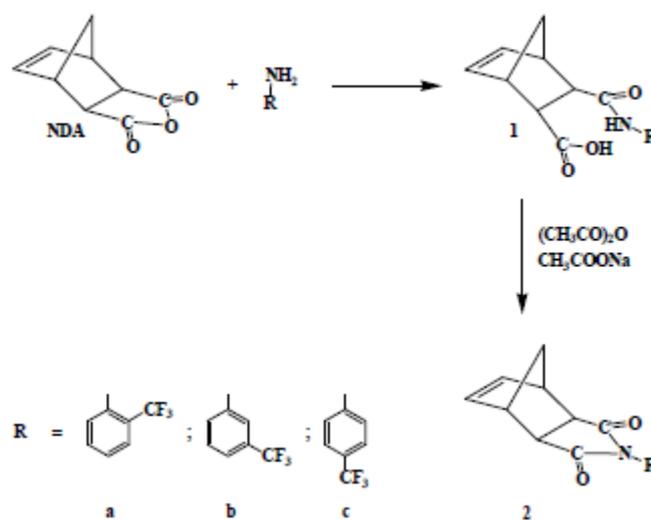


Figure 1. Synthesis of monomers **2a**, **2b** and **2c**, respectively.

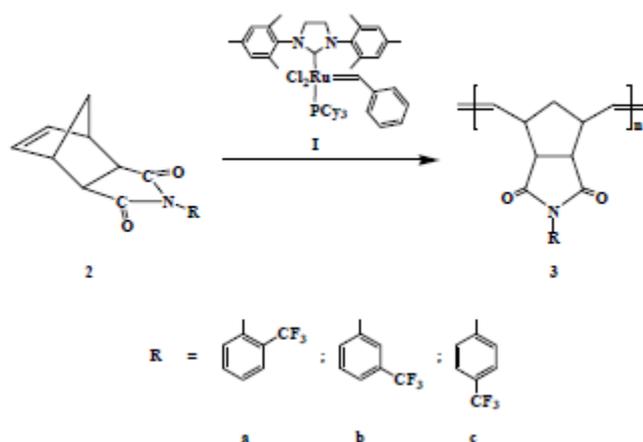


Figure 2. Synthesis of polynorbornene dicarboximides **3a**, **3b** and **3c** via ROMP.

Table 1. Physical properties of new polynorbornene dicarboximides.

Polymer	T_g^a (°C)	T_d^b (°C)	d -spacing ^c (Å)
3a	234	415	4.004
3b	175	409	4.107
3c	222	411	3.975

^aDetermined by TMA, ^bdetermined by TGA, ^cdetermined by WAXD.

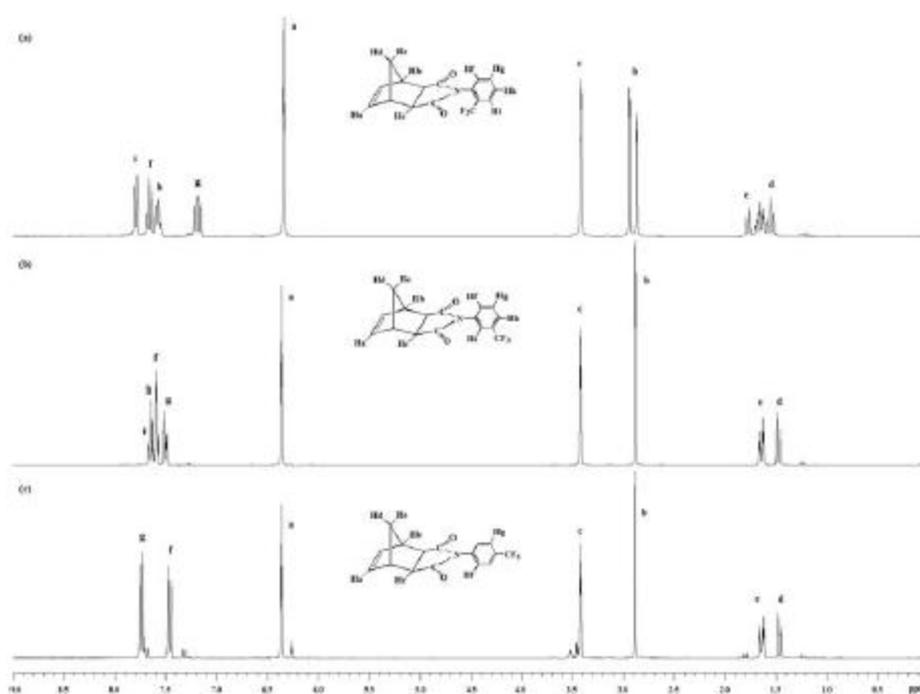


Figure 3. ¹H NMR spectra of monomer **2a** (top), **2b** (middle) and **2c** (bottom).

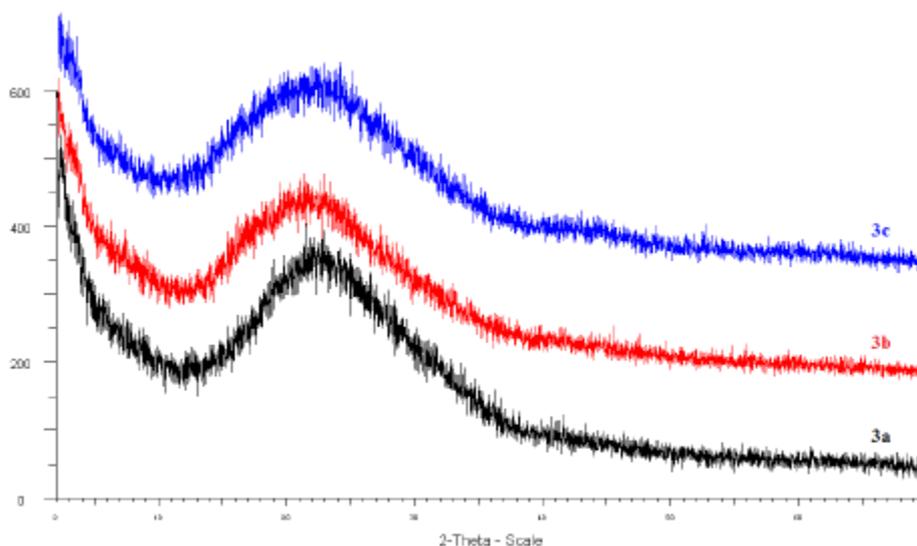


Figure 4. X-ray diffraction patterns of polynorbornene dicarboximides **3a**, **3b** and **3c**, respectively.

4. CONCLUSIONS

Exo(90%)-*endo*(10%) monomers of new norbornene dicarboximides **2a**, **2b** and **2c** were synthesized and polymerized via ROMP using the well defined ruthenium alkylidene catalyst **I**. *T_g*'s for polymers **3a**, **3b** and **3c** were observed at 234 °C, 175 °C and 222 °C, respectively. Thermal properties such as *T_g* and *T_d* are lower in polymer **3b** as compared to those of the analogous *ortho*- and *meta*-substituted phenyl ring polynorbornene dicarboximides, **3a** and **3c**, a fact that was attributed to a larger polymer interchain distance. *T_d*'s are all above 400 °C which indicates that all these film-forming polynorbornenes are of relatively high thermal stability.

5. REFERENCES

- ¹J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande, J. Membr. Sci. 361 (2010) 78-88.
- ²J. Vargas, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. Aguilar-Vega, J. Fluorine Chem. 130 (2009) 162-168.
- ³J. Vargas, A. Martínez, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega, Polymer 48 (2007) 6546 -6553.
- ⁴A. A. Santiago, J. Vargas, R. Gaviño, A. M. Cerda, M. A. Tlenkopatchev, Macromol. Chem. Phys. 208 (2007) 1085–1092.

- ⁵A. A. Santiago, J. Vargas, J. Cruz-Gómez, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. López-González, E. Riande, *Polymer* 52 (2011) 4208 -4220.
- ⁶A. A. Santiago, J. Vargas, S. Fomine, R. Gaviño, M. A. Tlenkopatchev, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 48 (2010) 2925-2933.
- ⁷J. Vargas, A. A. Santiago, J. A. Cruz-Morales, M. A. Tlenkopatchev, T. de Lys, M. López-González, E. Riande, *Macromol. Chem Phys.* 241 (2013) 2607-2615.
- ⁸J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González, E. Riande, *Macromolecules* 40 (2007) 563-570.