



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

ISSN: 2395-8650



MEMORIAS DEL CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, Año 3, No. 3, mayo de 2016, 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/6cn2016.pdf>. Editor responsable: Dr. Miguel Torres Rodríguez. 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 Investigación en Materiales, Dr. Alfredo Maciel Cerdá, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., fecha de la última modificación, 19 de septiembre de 2016. 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. Enrique Luis Graue Wiechers

Rector

Dr. Leonardo Lomelí Vanegas

Secretario General

Dr. William Henry Lee Alardín

Coordinador de la Investigación Científica

Dra. Ana María Martínez Vázquez

Directora de Instituto de Investigaciones en Materiales

Editores Responsables

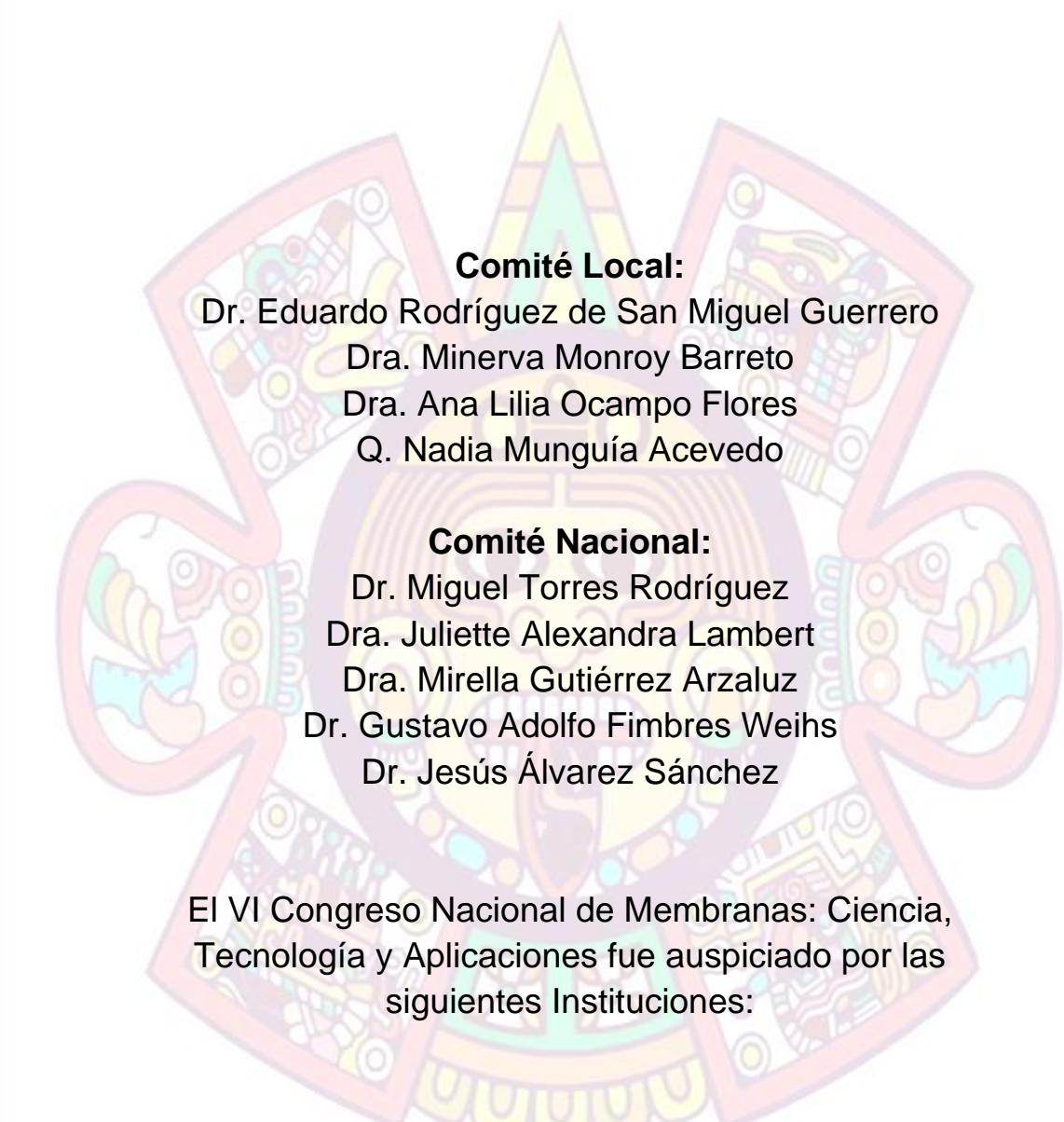
Dr. Miguel Torres Rodríguez

Dr. Alfredo Maciel Cerdá

Diseño

Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz

Dr. Gustavo Adolfo Fimbres Weihs



Comité Local:

Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

Dra. Minerva Monroy Barreto

Dra. Ana Lilia Ocampo Flores

Q. Nadia Munguía Acevedo

Comité Nacional:

Dr. Miguel Torres Rodríguez

Dra. Juliette Alexandra Lambert

Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz

Dr. Gustavo Adolfo Fimbres Weihs

Dr. Jesús Álvarez Sánchez

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





X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



ÍNDICE

Presentación	2
MICROBIAL DIVERSITY IN THE PRETREATMENT OF A REVERSE OSMOSIS DESALINATION PLANT	4
<u>Armendáriz-Ontiveros M.M.</u> , Argentel Martínez L., Álvarez Sánchez J., De los Santos Villalobos S., Fimbres Weihs G.A.	
ESTUDIO DEL EFECTO DE CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA MICROFILTRACIÓN DE LECHE CON MEMBRANAS ISOFLUX®	11
<u>Ceja-Medina L.I.</u> , Ragazzo-Sánchez J.A., Bonilla-Cárdenas J.A., Calderón Santoyo M., García-Magaña M.L., Ortiz-Basurto R.I.	
CFD STUDY OF OPTIMAL FREQUENCY PULSATILE FLOW FOR MASS TRANSFER ENHANCEMENT IN SPACER-FILLED RO MEMBRANE CHANNELS	19
<u>Gastelum Reyes M.</u> , Fimbres Weihs G.A.	
PURIFICACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE LOS PRINCIPALES GLUCÓSIDOS DE STEVIA REBAUDIANA USANDO ULTRAFILTRACIÓN Y DESTILACIÓN OSMÓTICA	28
<u>Martínez-Alvarado J.C.</u> , Aguilar-Uscanga M.G., Torrestiana-Sánchez B.	
OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA DE FORMALDEHÍDO MEDIANTE UN REACTOR DE MEMBRANA	36
<u>Reyes-Guzmán J. F.</u> , Gutiérrez-Arzaluz M., Mugica-Álvarez V., Torres-Rodríguez M.	
EFFICIENT REMOVAL OF CHROMATE AND ARSENATE BY POLYMER-ENHANCED ULTRAFILTRATION	42
<u>Sánchez J.</u> , Rivas B.L.	
Índice de autores	50



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



PRESENTACIÓN

El volumen número 3 de nuestra revista “Memorias del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas” reúne algunos de los trabajos presentados durante el VI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas A.C., que se desarrolló en conjunto con el X Congreso Iberoamericano en Ciencia y Tecnología de Membranas, en la ciudad de México del 22 al 25 de mayo de 2016. En éste evento se abordaron diferentes temas relevantes para nuestro país, como es la aplicación de los procesos con membranas en las Industria Química, Alimenticia y Farmacéutica, entre otras. También se abordó la aplicación de procesos de separación con membranas en la potabilización de agua y en la separación de CO₂. Es importante destacar que existen diferentes investigaciones que actualmente se desarrollan en diferentes centros de investigación y educación superior en nuestro país en estos temas.

Uno de los grandes retos actuales y a futuro, que es necesario resolver para nuestro país es la demanda de agua que cumpla con los estándares recomendados por organismos nacionales (CONAGUA) e internacionales, como la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la Organización de las Naciones Unidas para la Educación la Ciencia y la Cultura (UNESCO). Otro tema igualmente relevante es la captura, utilización y almacenamiento del CO₂, el cual es el principal gas cuyas emisiones antropogénicas son responsables del efecto invernadero.

Nuestro país tiene el compromiso ante las Naciones Unidas de reducir en 25 %, sus emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) y de Contaminantes Climáticos de Vida Corta (bajo BAU) al año 2030, con respecto a las emisiones actuales. Los procesos de separación mediante membranas son una buena alternativa para poder separar el CO₂ de mezclas de gases que provienen de corrientes de procesos pre- y post-combustión, oxi-combustión y endulzamiento de gas natural, entre otros.

Finalmente dadas las características intrínsecas de los procesos de separación con membranas en las industrias farmacéutica, alimenticia, química y petroquímica, como los son su alta eficiencia, simplicidad operacional, alta selectividad, alta flexibilidad y compatibilidad para su incorporación en sistemas integrados, bajo consumo energético, buena estabilidad bajo condiciones ambientales y de operación, así como fácil control y escalamiento, los presentan como alternativas interesantes para conseguir el objetivo de sustentabilidad tecnológica, y por tanto, se provee un crecimiento importante en el uso de estos procesos de separación en el futuro cercano.

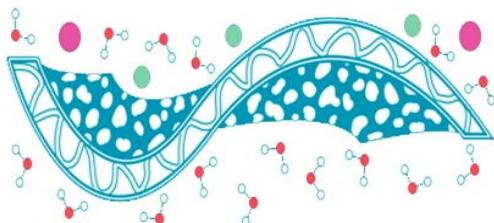
Los Editores



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



Sociedad Mexicana de Ciencia
y Tecnología de Membranas



Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología
de Membranas



MICROBIAL DIVERSITY IN THE PRETREATMENT OF A REVERSE OSMOSIS DESALINATION PLANT

**Armendáriz-Ontiveros M.M.¹, Argentel Martínez L.¹, Álvarez Sánchez J.¹,
De los Santos Villalobos S.^{1,2}, Fimbres Weihs G.A.^{1,2,*}**

¹ Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, Instituto Tecnológico de Sonora,
Antonio Caso & E. Kino, Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85130, México

² CONACYT-Instituto Tecnológico de Sonora, Antonio Caso & E. Kino,
Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85130, México

*e-mail: gustavo.fimbres@itson.edu.mx

Abstract

Biofouling in reverse osmosis (RO) membranes is the main factor limiting productivity and performance of seawater desalination for human consumption. This is due to the adhesion and growth of specific microorganisms on the membrane, depending on the feed water. One way to reduce biofouling is to pretreat raw seawater before it is introduced into the RO membrane units, as it is possible to eliminate microorganism population and nutrients present in the feed. This work aims to evaluate the effect of seawater pretreatment on the diversity of culturable bacteria from the Sea of Cortez by means of classical microbiology techniques as well as field parameters, in order to gain insights into the factors affecting RO membrane biofouling. Water from the Sea of Cortez was collected (280 L) at a depth of 4 m and at a distance of 3.76 km from the coast (27° 53' 1.28" N and 110° 47' 5.56" W). Temperature (T), electrical conductivity (EC), total dissolved solids (TDS), salt percentage (% salt), dissolved oxygen (DO), pH and redox potential (ORP) were quantified. Three hours after sampling, collected water was pretreated in the pilot RO desalination plant at the Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON). Pretreatment included sand filtration, activated carbon, softening and UV treatment. Samples were taken after each pretreatment process and population, microbial diversity and quality parameters were analyzed. Six hours after pretreatment sampling, microorganisms were isolated. Preliminary qualitative observations suggest a limited effect on microbial population by sand filtration, a moderate effect by activated carbon, and relatively larger effects by the softening and UV treatments. Although the results show that pretreatments reduce microbial population in feed water, there is still bacteria present after UV treatment. This suggests possible mutation conferring adaptive capacity, i.e. resulting in bacteria more resilient to further pretreatment, leading to RO membrane biofouling.

Keywords: Biofouling, water pretreatment, RO membranes



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



1 INTRODUCTION

Many regions of the planet are currently suffering from freshwater shortage [1]. Seawater desalination is one of several possible solutions to the freshwater shortage problem and is considered by many as a promising solution [2]. Desalination is the process of removing dissolved salts and minerals from seawater or brackish water. Seawater desalination, at present, provides approximately 1% of the world's drinking water supply, and this percentage is increasing every year [3]. The main challenge faced by seawater desalination is membrane fouling, which can occur in several forms, such as particulate, organic, inorganic and biological or biofouling [4].

Biofouling is defined as the accumulation of microorganisms accompanied with an agglomeration of extracellular materials on the membrane surface. A biofouling layer presents a barrier to the desalination process, which leads to the need for higher operating pressures, more frequent chemical cleaning and a shorter membrane life [5]. Biofouling proves to be more complicated than other fouling phenomena since microorganisms can grow, multiply, and move. Hence, even a 99.99% removal of microorganisms from the feed water can lead to eventual biofilm formation [6].

One possible way to mitigate biofouling on RO membranes is by feed water pretreatment. Pretreatment filters are designed to hold different particles sizes before entering into the RO modules [7]. This work aims to evaluate the effect of seawater pretreatment on the diversity of culturable bacteria from the Sea of Cortez. This is done by means of classical microbiology techniques as well as field parameters, in order to gain insights into the factors that lead to RO membrane biofouling.

2 METHOD



Figure 1. Map showing the location of the water collection point.

Water from the Sea of Cortez was collected (280 L) at a depth of 4 m and at a distance of 3.76 km from the coast ($27^{\circ} 53' 1.28''$ N and $110^{\circ} 47' 5.56''$ W), at the location shown in Figure 1.

At the time of collection, the temperature (T), electrical conductivity (EC), total dissolved solids (TDS), salt percentage (% salt), dissolved oxygen (DO), pH and redox potential (ORP) were quantified. Three hours after sampling, the collected water was pretreated in the pilot RO desalination plant located at the Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON). The pretreatment plant includes the following operations:

1. Sand filtration (F1), used for retaining macroparticulates.
2. Activated carbon (F2), used to remove suspended solids, taste and odor through adsorption [7].
3. Softening (F3), used to remove water hardness through ion exchange. Hardness is the main cause of calcium carbonate (CaCO_3) scaling (inorganic fouling), which is why many desalination plants employ antiscalants [8].
4. UV treatment (F4), used to kill or deactivate microorganisms by destroying nucleic acids and disrupting their DNA, leaving them unable to perform vital cellular functions [9].

Samples were taken after each pretreatment process, as shown in Table 1. Population, microbial diversity and quality parameters (T, CE, STD, % salt, OD, pH and ORP) were analyzed for each sample. Six hours after the pretreatment sampling, microorganisms were isolated using serial dilutions. In order to provide nutritional growth conditions similar to those of the natural environment, seawater was used to prepare the culture medium.

Table 1. Relationship between samples and pretreatments.

Sample	1	2	3	4	5
Pretreatment	none	1	1, 2	1, 2, 3	1, 2, 3, 4

An unifactorial completely randomized experimental design (four pretreatment levels or filters) was used with three replicates per treatment. After verifying that the data collected met the theoretical assumptions of homogeneity of variance, an analysis of variance of simple classification, based on a linear fixed effects model was performed [10]. When there were differences in the mean between treatments, the multiple comparison test of Tukey for a significance level of 1% was used [11]. The unadjusted coefficient of determination (R^2) was calculated for each variable evaluated. The software package ESTATISTICA 8.5 was used for statistical analyses.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The diversity of the bacterial colonies showed a statistically significant decrease after some of the pretreatments. This variability was explained by 92% due to the different pretreatments (Figure 2).

There was no statistical significant difference between the control sample (raw seawater, sample 1) and the sample after the sand filter (sample 2). This is mainly because in the sand filter only larger aggregates are separated from the water [3]. Therefore, sand filtration has no observable effect on the culturable bacteria diversity.

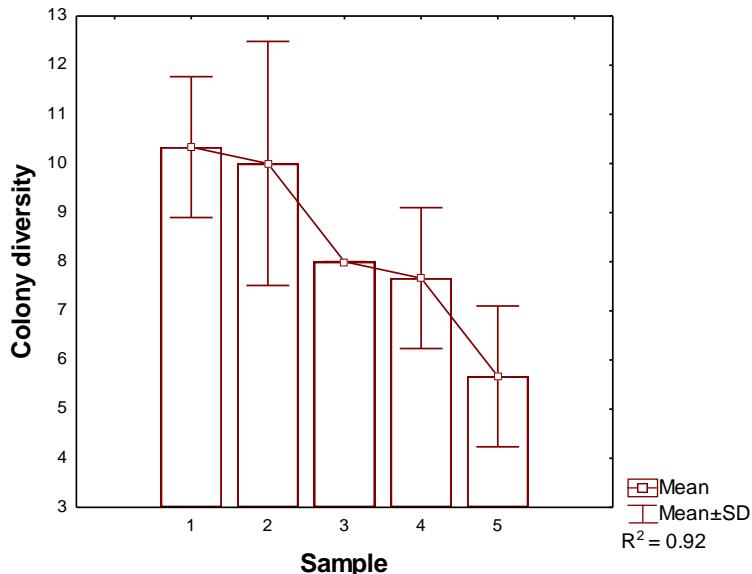


Figure 2. Effect of pretreatment on bacteria colonies diversity.

Although there was a decrease of diversity after the activated carbon and softening pretreatments, these were not significantly different between each other, which suggests that the softening treatment did not have a measurable effect on diversity. The large reduction of microbial diversity was also observed after UV treatment. However, there was still a significant diversity (36% of the original), which shows that UV treatment is not completely effective in removing the totality of culturable bacteria. It is possible that the presence of bacteria after UV treatment is due to a mutagenic effect or due to bacterial resistance to UV rays [12]. Further, it has been reported that many microorganisms are able to withstand the effect of UV radiation [9].

The colony forming units (CFU) of culturable bacteria were classified into large (≥ 5 mm) and small (< 5 mm) at the time of counting. For both of these types, there was a highly significant decrease after each pretreatment process (>85%). This variability was explained in both cases (99%) due to the filters used (Figure 3). The pretreatment process was more effective at removing large CFU (>90% removal), as this particular pretreatment is designed to eliminate large aggregates from the water. The largest decrease in large CFU was after softening (~54% removal) and small CFU decreased the most after UV treatment (~40% removal). The latter is principally because the UV treatment kills the microorganisms by disrupting their DNA. However, there was still a significant amount of CFU after the UV treatment. After the pretreatments, there was a larger proportion of small CFU to large CFU than at the feed. This shows that small CFU are more likely to reach the RO modules and encourage biofouling [13].

These preliminary results also show the importance of incorporating microfiltration and ultrafiltration for water pretreatment in desalination plants. These types of filters can remove smaller particles (from 1 to 0.5 μm) [3], such as the small CFU that are likely to reach the RO modules.

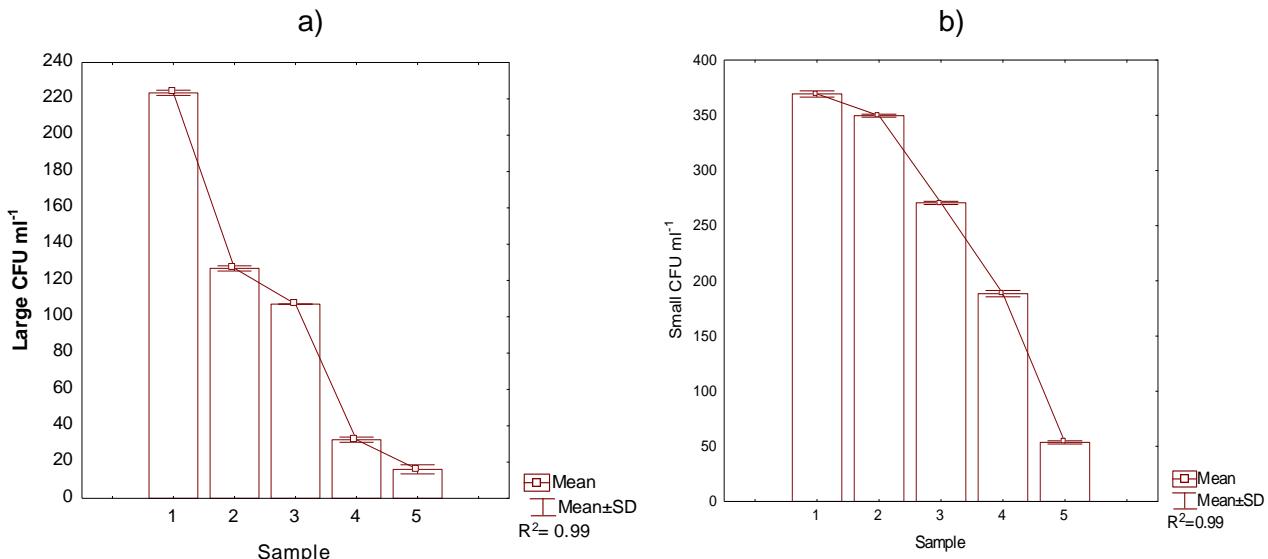


Figure 3. Effect of on (a) large CFU and (b) small CFU.

In general, the greatest contribution to diversity after the different pretreatments was small CFU ($r = 0.94$), as shown in Figure 4. This result shows the importance for controlling the small CFU, because these types of microorganism colonies are more likely to produce biofouling in an RO desalination plant.

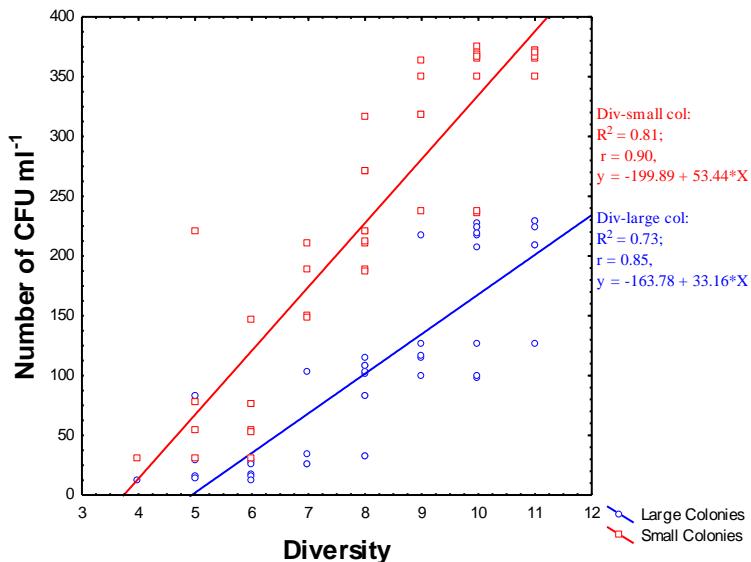


Figure 4. Contribution of large / small colonies on the diversity of bacterial colonies

4 CONCLUSIONS

The diversity of culturable microorganisms decreased by the effect of the pretreatment processes. However, diversity persisted after UV. Most colonies found after pretreatment were small CFU, and they provided most of the total diversity. These microorganisms can reach the RO membranes and encourage the biofouling.

This results show the importance of using microfiltration and ultrafiltration in a feed water pretreatment desalination plant, in order to retain smaller (< 5 mm) microorganisms and hinder the formation of biofouling.

Acknowledgements

The authors acknowledge support by the Cátedras CONACyT Program through Project 2338 “Modelación del ensuciamiento y optimización del diseño de módulos de membranas para la desalinización de aguas marinas y salobres en la costa del Pacífico”.



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



References

- [1] Alessi, E.; Bologna, G., Water Resources in the Anthropocene Age: A Planetary Urgency. In *The Water We Eat: Combining Virtual Water and Water Footprints*, Antonelli, M.; Greco, F., Eds. Springer International Publishing: Switzerland, 2015; pp 51-59.
- [2] Gorjian, S.; Ghobadian, B. Solar desalination: A sustainable solution to water crisis in Iran. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *48*, 571-584.
- [3] Baker, R., *Membrane Technology and Applications*. 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: England, 2004.
- [4] Drioli, E.; Criscuoli, A.; Macedonio, F., *Membrane-Based Desalination: an Integrated Approach (MEDINA)*. IWA Publishing: London, UK, 2011.
- [5] Veza, J. M.; Ortiz, M.; Sadhwani, J. J.; Gonzalez, J. E.; Santana, F. J. Measurement of biofouling in seawater: some practical tests. *Desalination* **2008**, *220* (1), 326-334.
- [6] Flemming, H. C.; Schaule, G.; Griebe, T.; Schmitt, J.; Tamachkiarowa, A. Biofouling—the Achilles heel of membrane processes. *Desalination* **1997**, *113* (2), 215-225.
- [7] Henthorne, L.; Boysen, B. State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment. *Desalination* **2015**, *356*, 129-139.
- [8] Fritzmann, C.; Löwenberg, J.; Wintgens, T.; Melin, T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* **2007**, *216* (1), 1-76.
- [9] Gayán, E.; Serrano, M. J.; Pagán, R.; Álvarez, I.; Condón, S. Environmental and biological factors influencing the UV-C resistance of *Listeria monocytogenes*. *Food Microbiol.* **2015**, *46*, 246-253.
- [10] Gałecki, A.; Burzykowski, T., *Linear Mixed-Effects Models Using R - A Step-by-Step Approach*. Springer-Verlag New York, 2013.
- [11] Tukey, J. W. A survey of sampling from contaminated distributions. *Contrib. Probab. Stat.* **1960**, *2*, 448-485.
- [12] Mao, Z.; Yu, C.; Xin, L. Enhancement of Phenol Biodegradation by *Pseudochrobactrum* sp. through Ultraviolet-Induced Mutation. *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16* (4), 7320-7333.
- [13] Matin, A.; Khan, Z.; Zaidi, S. M. J.; Boyce, M. C. Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: Phenomena and prevention. *Desalination* **2011**, *281*, 1-16.



ESTUDIO DEL EFECTO DE CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA MICROFILTRACIÓN DE LECHE CON MEMBRANAS ISOFLUX®

Ceja-Medina L.I.¹, Ragazzo-Sánchez J.A.¹, Bonilla-Cárdenas J.A.²,
Calderón Santoyo M.¹, García-Magaña M.L.¹, Ortiz-Basurto R.I.^{1,*}

¹ Laboratorio Integral de Investigación en Alimentos, Instituto Tecnológico de Tepic,
Av. Tecnológico No 2595, Col Lagos del Country C.P. 63175, Tepic, Nayarit México.

² Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, Carretera Internacional
México - Nogales Kilómetro 6, Centro, C.P. 63300 Santiago Ixquitlán, Nayarit México.

*email: riobasurt@itteplic.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se aplicó un diseño experimental factorial fraccionado en un sistema de microfiltración tangencial (CFMF) con membranas cerámicas, con el fin de optimizar las condiciones de operación Velocidad de Recirculación (VR), Temperatura (T) y Presión Transmembrana (PTM) para la permeación de proteína (PP) y retención de microorganismos en leche de vaca cruda. Se empleó una membrana cerámica ISOFLUX® con tamaño de poro 1.4 μ m. Se obtuvieron muestras periódicas de cada tratamiento para su evaluación fisicoquímica y microbiológica, así como la medición continua del flux. No se observó diferencia significativa en la colmatación de membrana entre los tratamientos empleados. De acuerdo a los resultados obtenidos y a su análisis estadístico se determinaron que las condiciones óptimas fueron VR=6 m·s⁻¹, T=30 °C, PTM=1.5 bar. En donde T tuvo efecto significativo ($\alpha=0.05$) en Flux, VR tiene efecto sobre PP y las tres condiciones tienen efecto sobre la retención de microorganismos.

Palabras clave: Leche, microfiltración, membranas cerámicas, estabilidad microbiológica

1 INTRODUCCIÓN

La principal barrera en la conservación de leche fresca, es la dificultad que se presenta al encontrar un equilibrio entre la remoción de bacterias y disminuir en mayor medida la destrucción de vitaminas o la desnaturalización de proteínas [1]. Se han empleado tratamientos no térmicos como campos de pulsos eléctricos [2], la bactofugación [3], altas presiones hidrostáticas [4] y la filtración con membranas [5] para la reducción del conteo total de bacterias en leche. Se ha reportado que la MF de leche descremada se lleva a cabo en membranas cerámicas multicanal, con un tamaño de poro de 1.4 μ m, a temperaturas entre 30 y 50 °C y velocidades de flujo de 6-9 m/s, esto permite un buen balance en la alta retención de bacterias y baja retención de proteínas (menos del 1%) [6]. Pero existen muy pocos reportes acerca del estudio de condiciones de operación en sistemas con estas nuevas membranas. En estos procesos es indispensable emplear mecanismos para descremar leche a fin de evitar la



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



colmatación. El objetivo de este estudio fue determinar el efecto de las condiciones de operación en un sistema CFMF para leche de vaca cruda descremada, evaluar su estabilidad microbiológica y aceptación sensorial.

2 METODOLOGÍA

Se empleó un diseño experimental factorizado en donde cada condición de operación tuvo tres puntos. Se empleó una fracción del diseño completo, quedando 9 tratamientos. Las respuestas evaluadas fueron el porcentaje de proteína total permeada (%PP) y la reducción logarítmica de microorganismo (mesófilos aerobios y coliformes totales).

Tabla 1. Diseño experimental empleado en el estudio de condiciones de operación.

Tratamiento	VR (m·s ⁻¹)	T (°C)	PTM (bar)
1	5	30	0.5
2	5	40	1.5
3	5	50	1
4	5.5	30	1.5
5	5.5	40	1
6	5.5	50	0.5
7	6	30	1
8	6	40	0.5
9	6	50	1.5

2.1 Leche

Se emplearon aproximadamente 260 L de leche máximo 4 horas de ordeño, se prefiltró en malla de 75 µm y se descremó por centrifugación (9,000 rpm) a temperatura ambiente. La composición y propiedades promedio fueron: Acidez titulable 1.75 ± 0.05 g/L (expresada como gramos de ácido láctico por litro), Grasa $0.97 \pm 0.1\%$, Sólidos no Grasos = $8.17 \pm 0.15\%$, Lactosa $4.45 \pm 0.2\%$, Proteína total promedio $2.82 \pm 0.15\%$, pH 6.66 ± 0.01 . El recuento inicial de Mesófilos aerobios fue de 3.0×10^7 UFC·mL⁻¹ y el recuento inicial de microorganismos Coliformes Totales fue de 4.0×10^6 UFC·mL⁻¹.

2.2 Sistema de filtración

Los tratamientos fueron aplicados en un sistema de filtración a escala piloto (SIVA, Nyons, Francia). Se estableció la velocidad de recirculación en el sistema, mediante una bomba centrifuga con un motor trifásico (Weg, México) la cual se reguló con un variador de frecuencia J1000 (Yaskawa, Japón). Se aseguró VR mediante la relación presión entregada por bomba centrifuga, diámetro de tubería y número de canales de membrana. La medición de temperatura se realizó en el tanque de alimentación mediante un termómetro infrarrojo, se aseguró la



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



estabilidad de T mediante un baño recirculador (Polyscience, USA). Se empleó una membrana cerámica TiO_2 ISOFLUX® (Tami, France), con 23 canales en configuración “sunflower” con un diámetro interno de 3.5 mm, una longitud de 1178 mm, área total de filtración de 0.35 m² y un tamaño de poro promedio de 1.4 μm.

2.3 Análisis Fisicoquímico

Acidez titulable (AT) se determinó mediante titulación con NaOH al 0.1 N según el método descrito por AOAC 947.05. Para determinar grasa (G), densidad (D), punto crioscópico (PC), sólidos no grasos (SNG), lactosa (L), proteína (P) y pH, se empleó una unidad específica para análisis de leche Lacticheck™ Mini (Page & Pedersen International, Ltd. MA. U.S.A.).

2.4 Análisis microbiológico

Se realizó el conteo de mesófilos aerobios y coliformes totales en leche cruda, descremada, permeados y retenidos, así como el producto final. Se usó Agar para cuenta estándar en la determinación de cuenta total de bacterias (CTB). Se determinaron las diluciones adecuadas para el vaciado en placa por duplicados, incubados a 37 °C, se leyeron por el método de conteo directo a 24 h, mientras que la determinación de coliformes totales (CT) se empleó agar Rojo Violeta Bilis incubados a 35 °C por 24 h. y el resultado se reportó como el número de unidades formadoras de colonias ($\text{UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$).

2.5 Análisis Estadístico

Se realizó un ANOVA (STATISTICA v.10) con el fin de establecer el efecto de las condiciones de operación sobre las respuestas de permeación de proteína y conteo total de bacterias. Se empleó una prueba LSD de Fisher ($\alpha = 0.05$) para obtener la diferencia de medias entre los tratamientos. Una superficie de respuesta obtenida con el mismo software, proporcionó el modelo matemático que describe el comportamiento de los factores significativos sobre las respuestas.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Optimización de proceso de microfiltración

Las condiciones de operación no tuvieron efecto significativo en AT= 1.75 ±0.05 g/L, G= 0.97 ±0.1%, SNG= 8.17 ±0.15%, D= 1.25 ±0.05 g/mL, L= 4.45 ±0.2%, PC -0.433 ±0.001 °C y pH 6.66 ±0.01. Se han reportado resultados similares por otros autores en donde las determinaciones fisicoquímicas que permiten determinar la calidad de leche no se alteran cuando se somete a un proceso CFMF con membranas de tamaños de poro de 1.4 μm [8, 5, 9, 10, 11, 12, 13].



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.

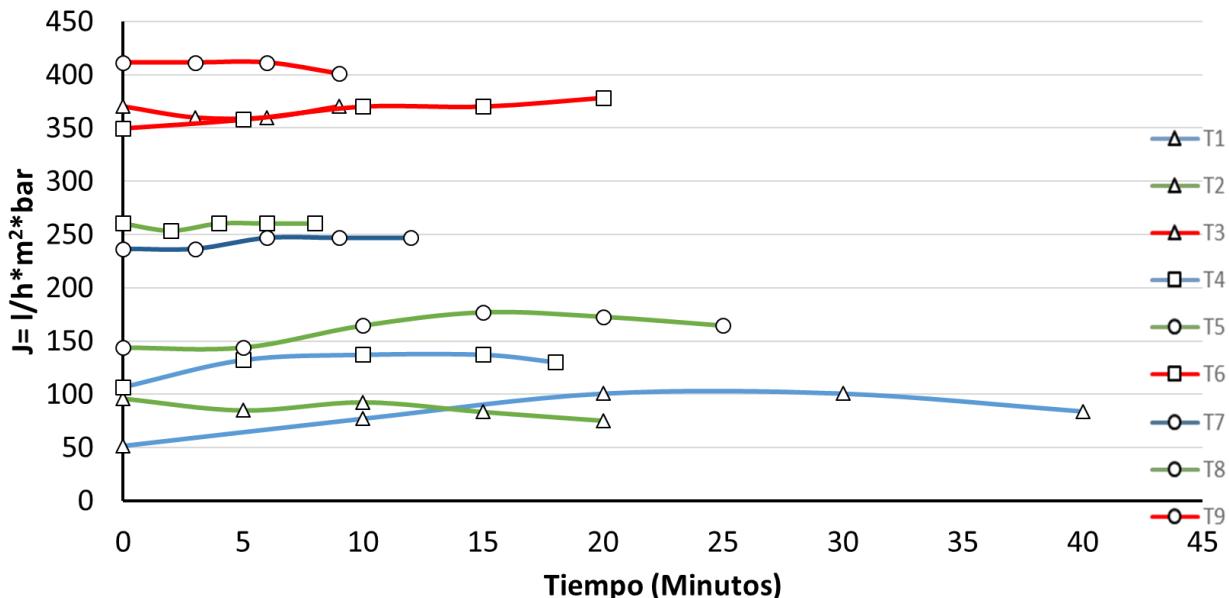


Figura 1. Seguimiento de Flux en proceso de filtración para cada tratamiento. Los mayores volúmenes de permeación lo alcanzaron los tratamientos 3, 6 y 9 favorecidos por la difusividad con la temperatura más alta del diseño experimental (50 °C), 370, 380, y 411 (L/h·m²·bar) respectivamente. Estos volúmenes de permeación son adecuados en procesos industriales, como lo reportó Vaillant (1999) [7] y para el proceso de CFMF son similares a los reportados por Fernández-García [6]. El seguimiento de Flux para todos los tratamientos se presenta en Figura 1.

Sin embargo, en retención de proteína la velocidad de recirculación presentó efecto significativo siendo los tratamientos con $VR = 5 \text{ m s}^{-1}$ los que presentaron un porcentaje mayor de permeación ($P = 97.41 \pm 1.78\%$). Estos valores fueron superiores a los determinados por Caplan y Barbano en 2013 [14], el cual fue de 92% con una velocidad de recirculación de 7 m s^{-1} y condiciones de T y PTM semejantes, sin embargo, Fernández-García en 2012 reportó una permeación de proteína iguales o superiores a 98.5%. Zulewska y Barbano en 2014 [15] formuló una explicación para estos resultados en donde fenómenos de transporte, incluyendo la morfología, estructura de soporte y capa activa de filtración podrían formar una doble membrana o falsa membrana a VR altas. Al ser PP una respuesta afectada por una condición de operación, se obtuvo una superficie de respuesta (Figura 2) y el modelo que explica el efecto de VR y T para PP se presenta en la (Ecuación 1).

$$z = 440.36 - 125.41x + 11.11x^2 + 0.2285y - 0.00236y^2 + 1.497 \quad (1)$$

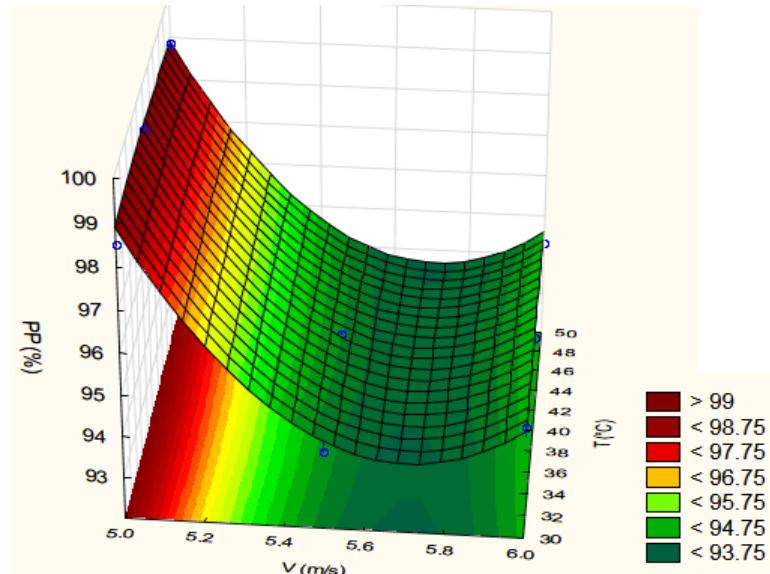


Figura 2. Superficie de respuesta representando el porcentaje de permeación de proteína en función de VR y T.

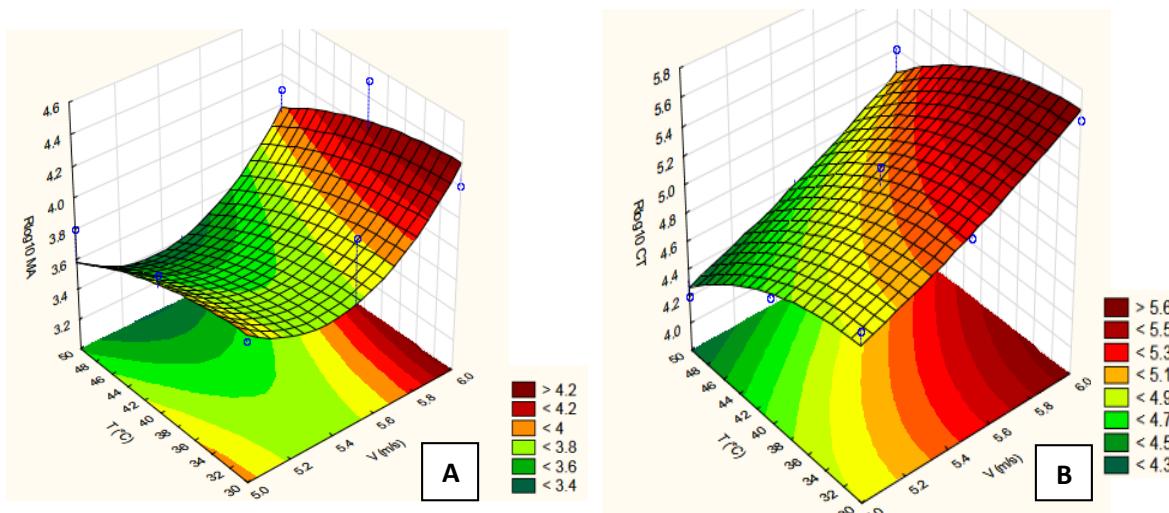


Figura 3. Superficie de respuesta para la reducción logarítmica de mesófilos aerobios (A) y coliformes totales (B) en función de Velocidad de Recirculación y Temperatura de operación en CFMF.

Como resultado del análisis microbiológico, se determinó que las tres condiciones de operación tuvieron efecto significativo sobre las respuestas. Un análisis de varianza para estas respuestas demuestra que V y T son factores significativos para la reducción de mesófilos aerobios.



Obteniendo los mejores resultados a temperatura baja e intermedia, mientras que los tratamientos con velocidad alta (tratamientos 7-9 con $V = 6 \text{ m/s}$), siendo el tratamiento 8 el mejor al reducir el mayor número de ciclos logarítmicos con 4.5. Mientras que para la reducción de coliformes totales los tres factores son significativos con una tendencia similar de temperaturas bajas y velocidades de recirculación altas, siendo el tratamiento 7 ($V = 6 \text{ m/s}$, $T = 30^\circ\text{C}$ y $\text{PTM} = 1$) el mejor con una reducción de $5.6 \log_{10}$.

Como parte del análisis estadístico se pudo obtener el modelo de superficie de respuesta con el fin de explicar el comportamiento de las condiciones sobre la retención de CTB (Ecuación 2) y en CT (Ecuación 3), en la figura 3 A, B, podemos observar como las VR altas y temperaturas bajas favorecen la retención de microorganismos, Adicionalmente el estudio de perfiles de respuesta deseables arroja que las condiciones óptimas podrían obtenerse en: $V = 6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{PTM} = 1.5 \text{ bar}$, prediciendo una RLB para CTB de a $4.45 \log_{10}$, y 5.82 para CT.

$$z = 42.378 - 14.7623x + 1.3833x^2 + 0.0683y - 0.001y^2 - 0.038 \quad (2)$$

$$z = 5.262 + 0.287x + 0.0339x^2 - 0.1571y + 0.0016y^2 + 0.6694 \quad (3)$$

3.2 Estabilidad Microbiológica

Mediante la relación de acidez titulable y el crecimiento microbiano (Tabla 2), se determinó una estabilidad microbiológica para el proceso en las condiciones óptimas de 4 días en leche adicionada con fructanos y de 5 días para leche descremada microfiltrada, siendo este periodo claramente superior al de leche descremada, que presentó contenidos altos de ácido láctico perceptibles por el consumidor a partir de día 1.

Tabla 2. Relación acidez y carga microbiana. LD, leche descremada; TO, tratamiento óptimo; TOF, tratamiento óptimo adicionado con fructanos. Acidez, gramos de ácido láctico por litro de leche.

Día	Acidez (g/L)			Carga Microbiana (\log_{10})		
	LD	TO	TOF	LD	TO	TOF
0	1.41±0.01 ^a	1.41±0.02 ^a	1.41±0.03 ^a	6.7	2.4	2.6
1	1.93±0.03 ^a	1.41±0.02 ^b	1.54±0.03 ^b	6.9	2.7	2.7
2	2.19±0.04 ^a	1.54±0.05 ^b	1.67±0.02 ^b	7.1	2.9	2.9
3	2.31±0.03 ^a	1.67±0.01 ^b	1.89±0.04 ^c	7.1	3	3.2
4	2.54±0.05 ^a	1.93±0.02 ^b	2.19±0.03 ^c	7.2	3	3.4
5	2.84±0.01 ^a	2.19±0.04 ^b	2.33±0.04 ^c	7.3	3.1	3.4

3.3 Prueba de aceptación sensorial

Se empleó una fracción de fructanos de agave de alto grado de polimerización como sustituto de grasa, con el fin de suplir la perdida de palatividad al descremar la leche. Se realizó una prueba de aceptación general mediante una escala hedónica no estructurada con 32 jueces no entrenados, en donde un puntaje de 0 es total desagrado, 5 indiferencia y 10 de completa aceptación o agrado. Se comparó el tratamiento óptimo con una muestra comercial de leche



descremada, y otra muestra de tratamiento óptimo comparado con una muestra comercial de leche alta en fibra. En promedio para las muestras comerciales se obtuvo un 7.33 ± 0.16 , mientras que para el tratamiento óptimo y el adicionado con fructanos fue de $3.97 \pm .74$, es decir, los jueces indicaron un cierto desagrado con tendencia a la indiferencia en la aceptación sensorial general de las muestras. La mayoría de las observaciones hechas por los jueces fue la presencia de olores y sabores característicos de leche cruda, estable y/o pastura, lo cual indica que el proceso de microfiltración no afecta las propiedades organolépticas iniciales de la leche, sin embargo, estas no son de agrado a la población general urbana, quienes no están habituados al consumo de leche bronca, pero que si demandan estas características organolépticas en los quesos frescos artesanales.

4 CONCLUSIONES

Las condiciones óptimas que se proponen para asegurar una reducción logarítmica de 5 son: velocidad de recirculación de 6 m/s, temperatura de 30 °C y presión transmembrana de 1.5 bar. Las cuales permiten obtener leche microbiológicamente estable con vida de anaquel superior a leche no microfiltrada. Este trabajo demostró que el uso de esta tecnología permite la estabilidad microbiológica de la leche bronca, sin perder las características organolépticas y nutricionales, que permitan la elaboración de quesos frescos inocuos y reducir con ellos la incidencia de enfermedades (tuberculosis, brucellosis, salmonelosis [16]) transmitidas por consumo de quesos frescos artesanales elaborados con leche sin pasteurizar.

Agradecimientos

A la empresa Lactilácteos de Nayarit (Tepic, Nayarit México) por proporcionar la materia prima para la realización de este trabajo. A CONACYT por la asignación de beca de manutención No. 361806

Referencias

- [1] Saboya, L. V.; Maubois, J. L. Current developments of microfiltration technology in the dairy industry. *Lait*. **2000**, 80, 541-553.
- [2] Sharma, P.; Bremer, P.; Oey, I.; Everett, D. W. Bacterial inactivation in whole milk using pulsed electric field processing. *Int. Dairy J.* **2014**, 35 (1), 49-56.
- [3] Giffel, M.; Van Der Horst, H. Comparison between bactofugation and microfiltration regarding efficiency of somatic cell and bacteria removal. *Bull. Int. Dairy Fed.* **2004**, 389, 49–53.
- [4] Chawla, R.; Patil, G. R.; Singh A. K. High hydrostatic pressure technology in dairy processing: a review. *J. Food Sci. Technol.* **2011**, 48 (3), 260-268.
- [5] Fernández García, L. Microfiltration applied to dairy streams: removal of bacteria. *J. Sci. Food Agr.* **2012**, 93, 187-196.
- [6] Fernández García, L. Combination of microfiltration and heat treatment for ESL milk production: Impact on shelf life. *J. Food Eng.* **2014**, 128, 1-9.



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



- [7] Vaillant, F.; Millan, A.; Dornier, M.; Decloux, M. La microfiltración tangencial de los jugos, una nueva estrategia. *Memorias del Simposio Internacional Aplicaciones de Tecnologías de Membranas en la Industria Agro-alimentaria Latinoamericana*. Guimar, Quito, 1999, 39-52.
- [8] Svanborg et al. Initial pasteurisation effects on the protein fractionation of skimmed milk by microfiltration. *Int. Diary J.* **2014**, 37, 26-30.
- [9] Hoffmann, W.; Kiesner, C.; Clawin-Rädecker, I.; Martin, D.; Einhoff, K.; Lorenzen, P. C.; Teufel, P. Processing of extended shelf life milk using microfiltration. *Int. J. Dairy Technol.* **2006**, 59 (4), 229-235.
- [10] Beolchini, F.; Vegho', F.; Barba, D. Microfiltration of bovine and ovine milk for the reduction of microbial content in a tubular membrane: a preliminary investigation, *Desalination*, **2004**, 161 (3), 251-258.
- [11] Negri, L. M.; Chavez, M. S.; Taverna, M. A.; Roberts, L.; Speranza, J. Factores que afectan la estabilidad térmica y la prueba del alcohol en leche cruda de calidad higiénica adecuada. Informe técnico final de proyecto, EEA-Rafaela INTA. 2001.
- [12] Holm, S.; Malmberg, R. Producing low bacteria milk by microfiltration. *J. Dairy Sci.* **1988**, 30 (1), 1-4.
- [13] Alais, C., *Ciencia de la leche*. Reverté: Barcelona, 1985.
- [14] Caplan, Z.; Barbano, D. M. Shelf life of pasteurized microfiltered milk containing 2% fat. *J. Dairy Sci.* **2013**, 96 (12), 8035-8046.
- [15] Zulewska, J.; Barbano, D. M. The effect of linear velocity and flux on performance of ceramic graded permeability membranes when processing skim milk at 50 °C. *J. Dairy Sci.* **2014**, 97, 1-14.
- [16] Navarro, M. E. Detección de *Brucella* spp. por PCR en queso fresco artesanal procedente de las localidades de mayor riesgo en Nayarit. Tesis Maestría en Ciencias en Alimentos. Instituto Tecnológico de Tepic, Nayarit, México, 2011.



CFD STUDY OF OPTIMAL FREQUENCY PULSATILE FLOW FOR MASS TRANSFER ENHANCEMENT IN SPACER-FILLED RO MEMBRANE CHANNELS

Gastelum Reyes M.¹, Fimbres Weihs G.A.^{1,2,*}

¹ Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, Instituto Tecnológico de Sonora
Antonio Caso & E. Kino, Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85130, México

² CONACyT-Instituto Tecnológico de Sonora, Antonio Caso & E. Kino,
Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85130, México

*email: gustavo.fimbres@itson.edu.mx

Abstract

This work uses computational fluid dynamics (CFD) simulation techniques to evaluate a 2D model of a membrane channel with flow obstructions (spacers), representative of a SWM module. The aim of the present work is to explore the relationship between vortex characteristics, pressure drop and mass transfer enhancement under pulsatile flow. A pulsatile perturbation is introduced with the purpose to enhance mass transfer and increase the performance of the membrane modules. With this objective, data from multiple parametric simulations are analyzed. The cases model a pulsating feed for varying Reynolds numbers, both below and above the unperturbed transition to unsteady flow. Results show that although the increase in energy costs at the same permeate flux is lower for pulsatile flow than for increasing the feed flow rate, the optimal pulse frequency may not necessarily be the one at which mass transfer is maximized. This is because pressure drop is also maximized at the “peak” frequency, but significant mass transfer enhancement can be achieved at much lower pressure drop if the oscillating frequency is slightly off the peak. A simplified economic model is introduced for the comparison of between this competing factors. The results point to that the change in pressure drop may not be than significant than permeate flux in the production unit cost between operational modes.

Keywords: Reverse osmosis, pulsatile flow, computational fluid dynamics, concentration polarization, mass transfer

1 INTRODUCTION

One of the most necessary resources for humanity is water. Four billion people around the world are facing severe water shortages at least one month per year [1]. To ensure water availability for future generations, the use of processes such as desalination of brackish and sea water, appears to be a reliable option. Reverse Osmosis (RO) is the currently preferred technology for desalination in most regions. RO involves applying a high pressure to saline water, so that water molecules pass through a semipermeable membrane reversing the normal osmotic flow. One of



**X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS**
**VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.**



the major drawbacks of RO technology is the formation of a layer of high solute concentration near the membrane surface. This phenomenon is called “concentration polarization” [2], which results in an increase in osmotic pressure on the membrane surface. Concentration polarization reduces solvent flux, system productivity and also accelerates the onset of membrane fouling [3-4]. Recently, Computational Fluid Dynamic (CFD) simulation techniques have been employed to study membrane systems [5], significantly reducing the time, cost and risk associated with experiments [6]. Through the use of CFD, vortex generation and their shedding have been identified as one of the driving mechanisms for mass transfer enhancement [2, 7]. Variable shear rate has been proposed as an alternative for increasing mass transfer without excessively increasing pressure drop and energy losses [8]. For RO, several numerical studies in empty channels [9-10], and experimental studies in spacer-filled channels [11], have demonstrated that the use of pulsatile flow increases mass transfer. Zamani et al. [12] estimate that the use of time-varying perturbations has the potential to increase flux by a factor of 2 to 5, with an associated pressure drop of only 10%.

Preliminary studies in RO spacer-filled channels [13] indicate that sinusoidal perturbations on the membrane surface can induce the shedding of vortices generated by the spacer filaments. This phenomenon can occur at Reynolds numbers lower than those at which vortex shedding occurs without external perturbations. Vortex shedding results in an increase in mass transfer and, hence, better membrane system performance characterized by an increase in permeate flow rate. It is also known that the spacer-filled channel geometry promotes the amplification of perturbations at specific frequencies [13].

Although CP can be readily reduced by increasing the feed flow (which increases mass transfer), that strategy also increases pumping costs. This work simulates perturbations through pulsatile flow in a flat channel with flow obstructions, representative of an SWM module, and compares the results against an increased feed flow. The effect of mass transfer enhancement and higher permeate production on water production costs are analyzed.

2 METHODOLOGY

CFD is used in this work. The density and viscosity are considered constant. In previous studies gravity has been confirmed not to have a significant effect in these types of analyses [14-16].

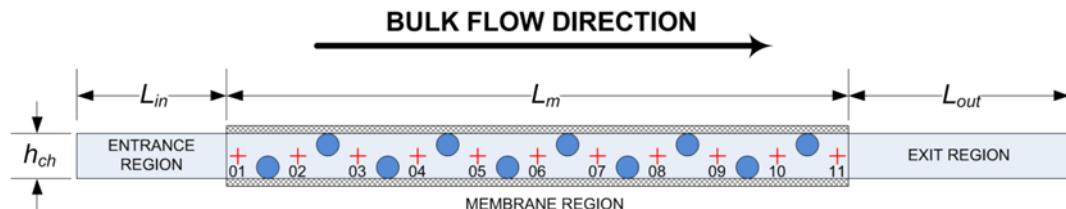


Figure 1. Channel geometry, indicating the positions where flow condition measurements are taken in the channel (points 01 to 11).

Flow simulations are carried out through the use of the CFD software ANSYS CFX 15.0, in flat two-dimensional channels limited by RO membranes. The simulations resolve the Navier-Stokes



**X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS**
**VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.**



(continuity and momentum) and mass transport equations for unsteady (transient) state conditions. The channels contain 10 circular obstructions, representative of the profile of spacer filaments, as shown in Figure 1. At the channel entrance, feed water is simulated with a concentration of 2,000 mg/L of NaCl, representative of brackish water [17].

Table 2. Summary of the simulation parameters used in this work.

Variable	Value
Channel length (L_m)	228 mm
Entrance length (L_{in})	36 mm
Exit length (L_{out})	72 mm
Solution density (ρ)	1,000 kg m ⁻³
Solution viscosity (μ)	1×10 ⁻³ Pa s
Solute diffusivity (D)	1.67×10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹
Osmotic pressure coefficient (φ)	80.51 MPa
Reflection coefficient (σ)	1
Intrinsic solute rejection (R_{slt})	0.996
Membrane permeability (L_p)	3.89×10 ⁻¹¹ m Pa ⁻¹ s ⁻¹

Table 3. Summary of parameters utilized in simplified economic model.

Variable	Value
Module Length (L)	8 m
Channel width (w_{ch})	24 m
Pretreatment cost (c_{pt})	\$0.03 / m ³
Membrane cost (c_m)	\$40 / m ²
Energy cost (c_e)	\$0.15 / kWh
Retentate pressure (P_R)	80 atm
Pump efficiency (η_{pump})	0.6
Retentate pressure recovery efficiency (η_R)	0.5
Operation time (t_{op})	7,500 h/y
Amortization factor (F_a)	15%
Operating life (n)	10 y

In order to effectively compare operational modes with competing factors (permeate flux and pressure drop) an economical model is needed determine the total processing cost for each one. A simplified economic model is utilized that only includes the most relevant cost parameters. The model considers a simplified desalination plant, as depicted in Figure 2. There are several cost estimators designed by suppliers of plants and consultants, as well as free tools. Real processing costs depend on many parameters and the accuracy of a cost estimate is based on the method used [18]. However, within the scope of this study a simpler method is preferred that can compare operation modes in a straightforward manner and is intended to capture the cost trends, not to predict actual costs. This model uses typical conditions and cost

parameters of a reverse osmosis desalination plant operation, summarized in Table 2 and Table 3 respectively.

From the feed (Q_F) and permeate (Q_p) flow rates, the rejection ratio is calculated as $R = Q_p / Q_F$. The operational unit cost for the pretreatment (per cubic meter of permeate) can be then calculated using the following expression:

$$C_{pt} = \frac{c_{pt}}{R} \quad (4)$$

Operating costs are broken down into the cost for raising the pressure to the required system operating pressure, and the additional cost due to pressure losses caused by the pressure drop along the membrane module.

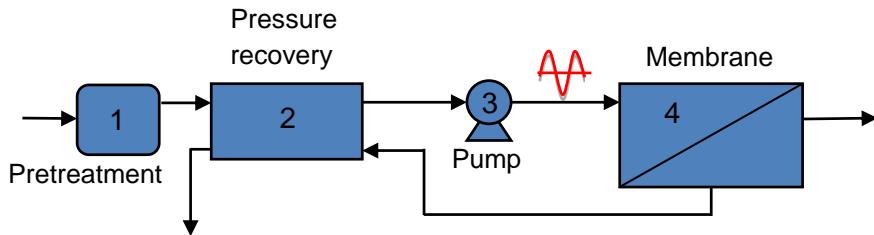


Figure 2. Flow diagram of the desalination process considered for the economic model. (1) Pretreatment, (2) Retentate pressure recovery, (3) Pump, (4) Membrane module.

As can be observed in the Figure 2, the model considers an energy recovery system consisting of a retentate pressure exchanger. The operating pressure unit cost and the pressure drop unit cost (per cubic meter of permeate) are therefore given by:

$$C_{po} = \frac{1}{R} \frac{c_e}{\eta_{pump}} P_R [1 - \eta_R (1 - R)] \quad (5)$$

$$C_{dp} = \frac{1}{R} \frac{c_e}{\eta_{pump}} [\eta_R \Delta p_{ch} (1 - R)] \quad (6)$$

The capital unit cost remains constant and it is calculated using the following equation:

$$C_c = A_m c_m F_a \frac{1}{t_{op} Q_p} \quad (7)$$

where A_m is the membrane surface of the entire module. Lastly, the total processing unit cost is calculated as the sum of the all previously mentioned costs:

$$C_{tot} = C_{pt} + C_{po} + C_{dp} + C_c \quad (8)$$

3 RESULTS AND DISCUSSION

For a Reynolds number of 400 the velocity field and salt concentration results are presented in Figure 3. The results show both cases without perturbations and with pulsatile perturbations at the frequency that causes the largest response in the system (16 Hz for $Re=400$). It is evident that vortex shedding takes place under pulsatile flow. Further, shedding can be related to an increase in boundary layer renewal, which leads to mass transfer enhancement and, hence, a flux increase [13, 19].

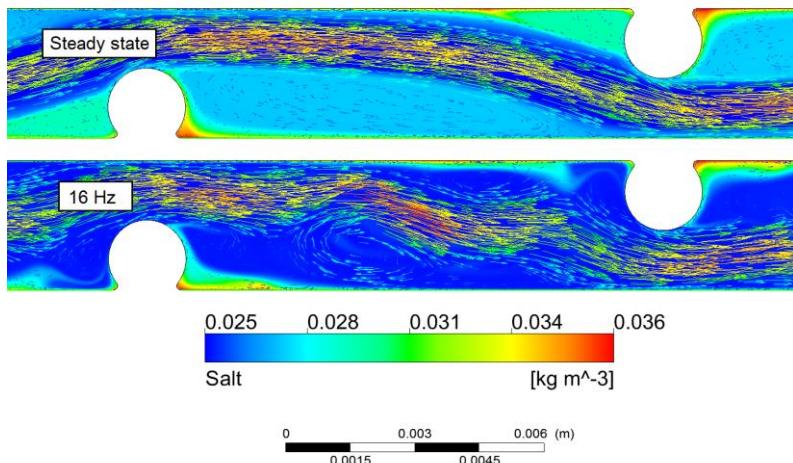


Figure 3. Comparison of velocity flow field and salt concentration between cases with steady state and 16 Hz pulsatile perturbation at Reynolds 400. Velocity vector sizes indicate their relative magnitude. The background color indicates salt concentration.

Figure 4 compares the use of pulsatile flow at different frequencies for the same Reynolds number. As shown in the figure, pulsatile flow results in a permeate flux increase of just over 24% at 16 Hz. Pressure drop is also maximized at the same frequency and it does in a steeper manner. Given that the pressure drop increases more drastically than flux, this raises the question of whether the peak flux frequency is actually the most cost-effective operating condition for the system. This because, according to the data, significant mass transfer enhancement can be achieved with lower pressure drop if the oscillation frequency is slightly off the peak.



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.

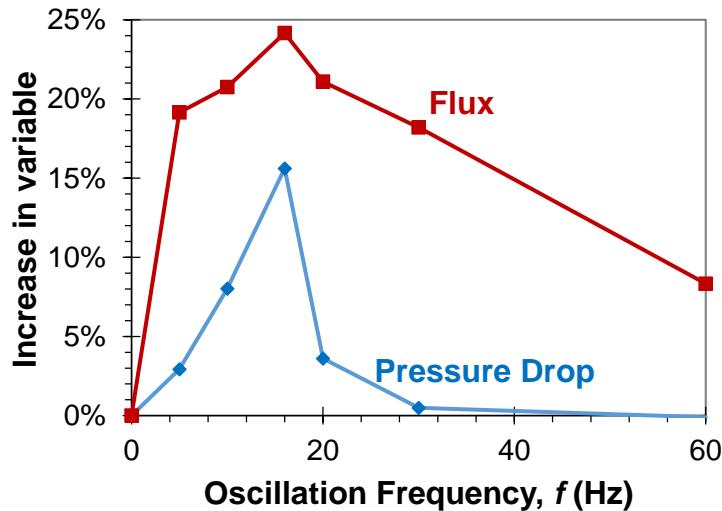


Figure 4. Effect of pulsatile perturbation frequency on permeate flux and pressure drop, at a Reynolds number of 400.

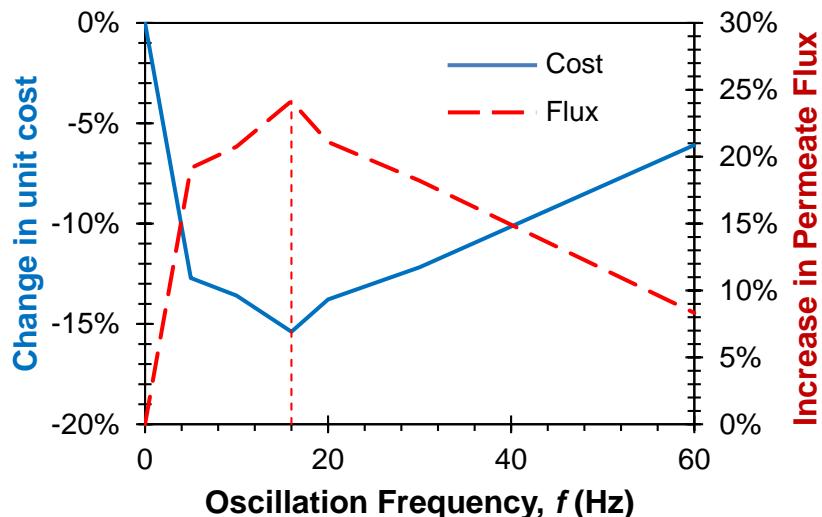


Figure 5. Comparison between operational modes with change in unit cost and increase of permeate flux as characteristics to evaluate, at Reynolds number of 400.

Figure 5 depicts the economic model results assuming the desalination operation uses different pulsatile flow frequencies at a Reynolds number of 400. As it is evident, the shape of the cost curve is similar that the flux, but inverted. The unit cost decreases up to 15% while the flux increases up to 25% compared to the steady state case.



The mechanism by which the costs change are as follows: when pulsatile flow is applied to the inlet velocity at given frequency, both the permeate flux and the recovery increase. Pulsatile flow also causes an increase in operational pressure (because less energy is recovered) and pressure drop costs (because pressure drop is larger), as can be noted in equations (4) and (5). Hence, both operational costs and permeate production increase simultaneously, but Figure 5 shows that the flux increase dominates the unit cost estimation. Figure 6 shows the effect of increasing the Reynolds number on the unit cost. Increasing Reynolds number (by increasing the feed flow rate) results in higher flux, but at a higher unit cost. When comparing the operation modes at the same flux, the case with $Re = 400$ and pulsatile flow at 16 Hz has a similar flux as $Re = 550$ without perturbation. However, the pulsatile flow configuration has a unit cost that is 27% lower than operating without pulsatile flow.

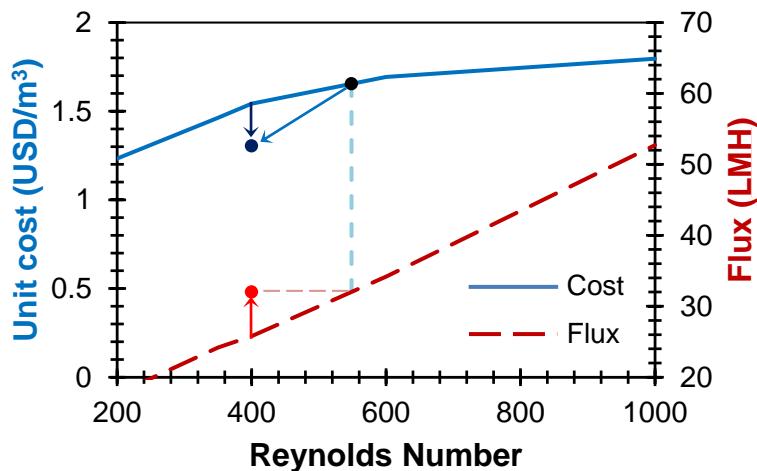


Figure 6. Effect of Reynolds number on unit cost without perturbation. The round dots represent the results for the case with pulsatile flow at 16 Hz.

4 CONCLUSIONS

The results reported on this work suggest that increasing feed flow to enhance the mass transfer in a reverse osmosis module is not more cost-effective than introducing a pulsatile perturbation. A comparison of operational modes through an economic analysis shows that the change in permeate flux drives the production unit cost. In the laminar flow regime, any frequency within a finite range can be used to significantly reduce unit cost (approximately 15%). In practice, however, larger Reynolds numbers are used (~1000) in order to hinder the onset of fouling. As the effect of fouling is not considered in this study, further research should include those effects.

Acknowledgements

The authors acknowledge support by the Cátedras CONACyT Program through Project 2338 "Modelación del ensuciamiento y optimización del diseño de módulos de membranas para la



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



desalinización de aguas marinas y salobres en la costa del Pacífico”, as well as financial support by ITSON through Project PROFAPI 2016-1163.

References

- [1] Mekonnen, M. M.; Hoekstra, A. Y. Four billion people facing severe water scarcity. *Sci. Adv.* **2016**, *2* (2), e1500323.
- [2] Fimbres-Weihs, G. A.; Wiley, D. E.; Fletcher, D. F. Unsteady Flows with Mass Transfer in Narrow Zigzag Spacer-Filled Channels: A Numerical Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6594-6603.
- [3] Flemming, H.-C. Reverse osmosis membrane biofouling. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **1997**, *14* (4), 382-391.
- [4] Picioreanu, C.; Vrouwenvelder, J. S.; van Loosdrecht, M. C. M. Three-dimensional modeling of biofouling and fluid dynamics in feed spacer channels of membrane devices. *J. Membr. Sci.* **2009**, *345* (1–2), 340-354.
- [5] Keir, G.; Jegatheesan, V. A review of computational fluid dynamics applications in pressure-driven membrane filtration. *Rev Environ Sci Biotechnol* **2014**, *13* (2), 183-201.
- [6] Fimbres-Weihs, G. A.; Wiley, D. E. Review of 3D CFD modelling of flow and mass transfer in narrow spacer-filled channels in membrane modules. *Chem. Eng. Process.: Process Intens.* **2010**, *49* (7), 759-781.
- [7] Schwinge, J.; Wiley, D.; Fletcher, D. F. Simulation of the Flow around Spacer Filaments between Channel Walls. 2. Mass-Transfer Enhancement. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4879-4888.
- [8] Fane, A. G.; Wang, R.; Hu, M. X. Synthetic Membranes for Water Purification: Status and Future. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (11), 3368-3386.
- [9] Alexiadis, A.; Bao, J.; Fletcher, D. F.; Wiley, D. E.; Clements, D. J. Analysis of the Dynamic Response of a Reverse Osmosis Membrane to Time-Dependent Transmembrane Pressure Variation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 7823-7834.
- [10] Jalilvand, Z.; Zokaee Ashtiani, F.; Fouladitajar, A.; Rezaei, H. Computational fluid dynamics modeling and experimental study of continuous and pulsatile flow in flat sheet microfiltration membranes. *J. Membr. Sci.* **2014**, *450*, 207-214.
- [11] Rodrigues, C.; Rodrigues, M.; Semiao, V.; Geraldes, V. Enhancement of mass transfer in spacer-filled channels under laminar regime by pulsatile flow. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *123*, 536-541.
- [12] Zamani, F.; Chew, J. W.; Akhondi, E.; Krantz, W. B.; Fane, A. G. Unsteady-state shear strategies to enhance mass-transfer for the implementation of ultrapermeable membranes in reverse osmosis: A review. *Desalination* **2015**, *356*, 328-348.
- [13] Liang, Y. Y.; Fimbres Weihs, G. A.; Wiley, D. E., CFD Modelling of Electro-Osmotic Mass Transfer Enhancement in Spacer-Filled Membrane Channels. In *The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2014)*, Suzhou, China, 2014.



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



- [14] Wiley, D.; Fletcher, D. F. Techniques for computational fluid dynamics modelling of flow in membrane channels. *J. Membr. Sci.* **2003**, 211, 127-137.
- [15] Fletcher, D. F.; Wiley, D. A computational fluids dynamics study of buoyancy effects in reverse osmosis. *J. Membr. Sci.* **2004**, 245 (1-2), 175-181.
- [16] Medina-San Juan, J. A., *Desalación de aguas salobres y de mar: osmosis inversa*. Castello: Madrid, Spain, 2000.
- [17] Fimbres Weihs, G. A.; Wiley, D. E. CFD analysis of tracer response technique under cake-enhanced osmotic pressure. *J. Membr. Sci.* **2014**, 449, 38-49.
- [18] Ghaffour, N.; Missimer, T. M.; Amy, G. L. Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability. *Desalination* **2013**, 309, 197-207.
- [19] Fimbres-Weihs, G. A.; Wiley, D. E. Numerical Study of Mass Transfer in Three-Dimensional Spacer-Filled Narrow Channels with Steady Flow. *J. Membr. Sci.* **2007**, 306 (1-2), 228-243.



PURIFICACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE LOS PRINCIPALES GLUCÓSIDOS DE *STEVIA REBAUDIANA* USANDO ULTRAFILTRACIÓN Y DESTILACIÓN OSMÓTICA

Martínez-Alvarado J.C., Aguilar-Uscanga M.G., Torrestiana-Sánchez B.*

*Unidad de Investigación y Desarrollo en Alimentos, Instituto Tecnológico de Veracruz,
Av. M. A. de Quevedo # 2779, Veracruz, Ver. 91860, México.*

*email: btorrest@itver.edu.com

Resumen

Se llevó a cabo la purificación de los dos principales glucósidos (esteviósido y el rebaudiósido-A) de stevia empleando membranas de ultrafiltración (UF) de diferentes pesos moleculares de corte. Durante el proceso se evaluaron diferentes condiciones hidrodinámicas para establecer un flux sostenible. Además se combinaron principios de filtración tangencial de alta resolución y diafiltración continua para aumentar el rendimiento de recuperación de los glucósidos de esteviol (SGs) y reducir el tiempo de operación para la purificación. La concentración de SGs purificados se realizó empleando un proceso emergente de membranas (destilación osmótica). La estrategia experimental aplicada en este trabajo permitió operar el proceso de UF manteniendo un flux sostenible por períodos largos de tiempo y seleccionar la membrana adecuada para eliminar niveles de color y sólidos suspendidos superiores a los reportados en la literatura. Bajo estas condiciones los rendimientos de recuperación de los glucósidos fueron mayores a 80%. En la etapa de concentración se observó que la pérdida de calor entre las soluciones que fluyen en ambos lados de la membrana afectó de manera importante el rendimiento del proceso de destilación osmótica. A pesar de esto, se establecieron condiciones experimentales que permitieron concentrar diez veces el extracto de stevia purificado.

Palabras clave: Stevia, ultrafiltración, diafiltración, destilación osmótica

1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años la Stevia (*Stevia Rebaudiana Bertoni*) ha tenido una creciente demanda en el mercado de los edulcorantes gracias a que contiene glucósidos de esteviol (SGs) con un bajo poder calórico. Los principales glucósidos de la Stevia son el esteviósido (St) y el rebaudiósido-A (RebA); estos son aproximadamente 300 veces más dulces que la sacarosa (solución al 0.4%). El contenido de SGs varía entre el 4 y 20% del peso seco de las hojas, dependiendo de la variedad y de las condiciones de crecimiento de la planta [1].

El uso de SGs en edulcorantes es una alternativa para reducir el consumo calórico de bebidas, por lo que la extracción y purificación de los mismos es un tema activo de investigación. En este contexto los procesos de separación por membranas tales como la microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF) se han empleado para el aislamiento y purificación de los SGs. La



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



aplicabilidad de estos procesos se ha evaluado usando diferentes tipos de membranas, configuraciones de módulos y condiciones de operación. Sin embargo, en la mayoría de los estudios se reporta una disminución significativa del flux en función del tiempo (hasta un 80%), así como bajos rendimientos de recuperación y pureza de los glucósidos de interés (<60%) [2-4]. Por lo tanto, existe la necesidad de estrategias que permitan la viabilidad de estos procesos a gran escala, controlando el ensuciamiento de las membranas al operar en condiciones de flux sostenible y aumentando la resolución de la purificación por diafiltración.

En un esquema global de purificación, los productos de interés se obtienen generalmente en soluciones diluidas por lo que deben ser concentrados en una etapa posterior. Una alternativa que se ha explorado para la concentración de SGs es la nanofiltración (NF) [2]; sin embargo, este proceso presenta limitaciones para alcanzar altas concentraciones de los solutos retenidos y tiene requerimientos energéticos elevados. Un proceso emergente de membranas que no se ha probado para la concentración de SGs es la destilación osmótica (DO). Este proceso tiene requerimientos energéticos menores que la NF y puede operar a concentraciones elevadas de solutos [5-7].

El objetivo de este trabajo fue obtener una solución concentrada de SGs con la mayor pureza posible empleando UF para el aislamiento de los SGs a partir del extracto clarificado previamente por MF. En la UF se establecieron condiciones hidrodinámicas para mantener un flux sostenible y se diafiltró para aumentar los rendimientos de recuperación de los SGs. En la etapa de concentración por destilación osmótica se evaluó el efecto de la temperatura y del espesor de la membrana sobre la eficiencia del proceso.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Extracción y clarificación de los SGs a partir de hojas secas de Stevia.

Se obtuvieron hojas secas de *Stevia rebaudiana* Bertoni de la empresa Hierbas Dulces Herbatropic, Chiapas, México. Las condiciones de extracción de los glucósidos y clarificación del extracto por MF utilizadas fueron establecidas en un trabajo previo [8]. En la clarificación se empleó una membrana cerámica tubular de 8 canales, compuesta de una mezcla de ZrO₂/TiO₂ y un diámetro de poro de 0.2 μm.

2.2 Purificación por ultrafiltración y diafiltración

La purificación del extracto clarificado se realizó en un equipo de filtración tangencial (SIVATAMI) donde se evaluó el desempeño de dos membranas (3 y 15 kDa). Para la determinación del flux sostenible se aplicaron incrementos de presión transmembrana (TMP) de 0.1 bar y de velocidad tangencial (V_x) en un intervalo de 6 a 8 m/s. Este barrido de condiciones hidrodinámicas fue aplicado usando una contrapresión en el permeado, lo cual permitió identificar el flux crítico y seleccionar las condiciones para mantener un flux sostenible. Estos experimentos se realizaron por duplicado y recirculando el permeado al tanque de alimentación. Posteriormente se comparó el desempeño de las membranas usando tres modos de operación. El primero consistió en una etapa de UF operando en modo concentración (retirando el permeado), el segundo en un proceso de diafiltración continua y el tercero fue una combinación



de ambos. Esta estrategia permitió minimizar el tiempo de operación y evitar la disminución del flux debido al aumento de la concentración de los solutos en el retenido [9].

2.3 Propiedades del extracto

La eficiencia del proceso de purificación en los diferentes modos de operación, se evaluó también en función de las propiedades del extracto antes y después del proceso. El color y claridad fueron determinadas por espectrofotometría, la concentración de St y RebA mediante HPLC, y el contenido de sólidos totales (STD) por gravimetría [8].

2.4 Concentración de los SGs por destilación osmótica (DO).

En la DO se emplearon membranas de politetrafluoroetileno (PTFE) de fibra hueca (Markel Corporation®) con tamaños de poro de 0.3 μm y diferente espesor: 256 μm (membrana SN84) y 314 μm (membrana SN86). Durante el proceso se evaluó el efecto del gradiente de temperatura ($\Delta T = 10, 20$ y 30°C) entre las corrientes de alimentación y de salmuera (CaCl_3) que fluyeron en el interior y exterior de las fibras de la membrana, respectivamente. El proceso se operó también en modo isotérmico manteniendo tres niveles de temperatura constante en ambos lados de la membrana ($T = 30, 40$ y 50°C). Los flujos de las soluciones de alimentación y salmuera se mantuvieron en 6 y 0.8 L/min, respectivamente. La concentración inicial de la solución de salmuera fue de 43% p/p. La eficiencia del proceso de DO se evaluó en términos del flux de vapor de agua eliminado y del factor de concentración del extracto purificado.

3 RESULTADOS

3.1 Determinación del flux sostenible durante la Ultrafiltración

El flux sostenible fue determinado con las dos membranas seleccionadas (15 y 3 kDa) y operando el sistema con recirculación del permeado al tanque de alimentación. Los resultados muestran que el flux aumentó en forma lineal con el incremento de la presión transmembrana (PTM) en el intervalo probado (Fig. 1). Este comportamiento sugiere que en el rango de 0.5 a 1.5 bar no existe ensuciamiento de las membranas y por lo tanto el flux es sostenible. También se observa que los valores de flux obtenidos con la membrana de 15 kDa fueron mayores que con la de 3 kDa en el mismo intervalo de PTM. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura para membranas poliméricas de geometría plana con pesos moleculares de corte de 20 y 30 kDa y operando bajo condiciones de PTM más elevados (Roy & De, 2014; Chhaya *et al.*, 2012).

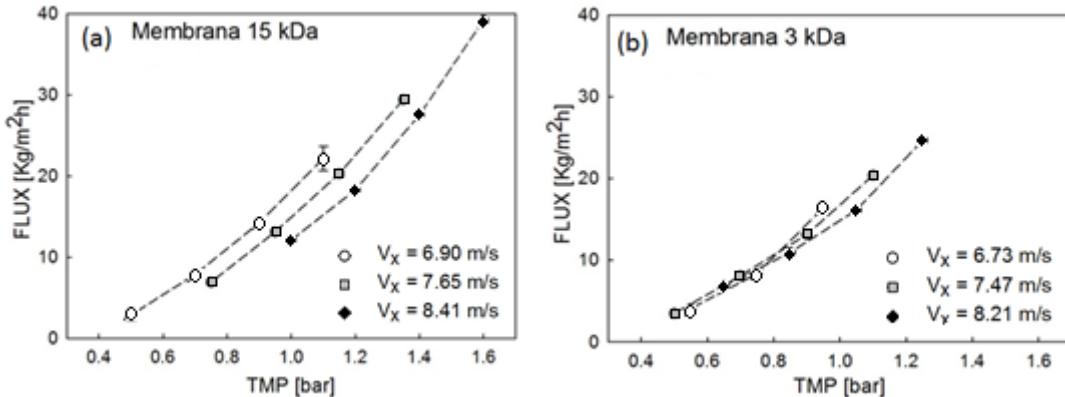


Figura 1. Valores de flux vs PTM obtenidos durante la purificación empleando una membrana de 15 kDa (a) y 3 kDa (b), $V= 12\text{L}$ y $T=32\pm 2^\circ\text{C}$.

El flux sostenible se validó en función del tiempo, en modo recirculación y en condiciones de operación constantes (Fig 2).

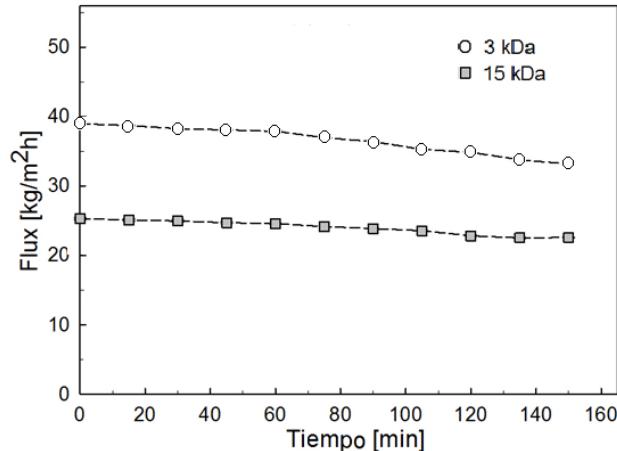


Figura 2. Validación del flux sostenible para las membranas de 3 y 15 kDa operando a 32°C , y bajo las siguientes condiciones hidrodinámicas: $\text{PTM}=1.5 \text{ bar}$, $V_x=8.4 \text{ m/s}$ y $\text{PTM}=1.2 \text{ bar}$, $V_x=8.2 \text{ m/s}$, respectivamente.

Puede verse en la Fig. 2 que el flux se mantuvo con una variación $\leq 12\%$ con las dos membranas seleccionadas. Esta reducción del flux es menor que lo reportado por Vanneste et al., (2011), Mondal et al., (2012) y Rao et al., (2012) quienes reportaron caídas en el flux en un intervalo entre 20 y 75%. Por otro lado, se observó que en condiciones de operación similares se redujo un mayor porcentaje de color y de sólidos totales disueltos cuando se procesó el extracto con la membrana de 3 kDa que con la de 15 kDa, mientras que la recuperación de SGs fue mayor con la membrana de 15 kDa (Tabla 1).

Tabla 1. Características del extracto purificado obtenido bajo diferentes condiciones hidrodinámicas en la etapa de ultrafiltración.

Membrana	V _x [m/s]	TMP [bar]	Reducción Color (%)	Claridad [%T]	Reducción STD (%)	Rec. RebA (%)	Rec. St (%)
3 kDa	6.73	0.9	86.30 ^a	96.39 ^a	39.31 ^a	59.51 ^{ab}	61.31 ^a
	7.47	1.05	86.97 ^a	94.30 ^{ab}	39.64 ^a	54.76 ^b	59.90 ^a
	8.21	1.2	87.10 ^a	91.57 ^{ab}	37.03 ^a	57.08 ^{ba}	59.40 ^a
15 kDa	6.9	1.1	75.57 ^b	90.78 ^{ab}	34.17 ^{ab}	67.89 ^c	70.41 ^b
	7.65	1.3	76.48 ^b	93.89 ^{ab}	34.51 ^{ab}	62.09 ^a	64.07 ^c
	8.41	1.5	77.41 ^{bc}	90.33 ^b	31.20 ^b	65.37 ^c	67.12 ^b

*Los valores de las medias de una misma columna con las mismas letras no difieren significativamente ($p > 0.05$).

3.2 Purificación empleando ultrafiltración/diafiltración

El proceso en dos etapas se llevó a cabo con la finalidad de mejorar la recuperación de los SGs manteniendo porcentajes elevados de reducción de color y sólidos totales disueltos, por lo que se seleccionó la membrana de 3 kDa. Para lograr esto, el proceso se inició con una etapa de UF operando en modo concentración (Etapa 1) hasta obtener una reducción del 38% en el volumen inicial de extracto (Fig. 3). En esta etapa el rendimiento de recuperación (Y) de SGs fue del 27%. Posteriormente, se inició la diafiltración y se obtuvo un incremento en el rendimiento de recuperación de SGs de hasta 80%, cuando el número de diavolumenes (N_D) fué igual a 2. Este rendimiento fue mayor que el obtenido (72%) para un valor similar de N_D cuando se usó diafiltración desde el inicio. Roy *et al.*, (2015) reportaron también un rendimiento de recuperación de SGs similar (82%) con diafiltración, pero emplearon 3 diavolumenes para alcanzarlo.

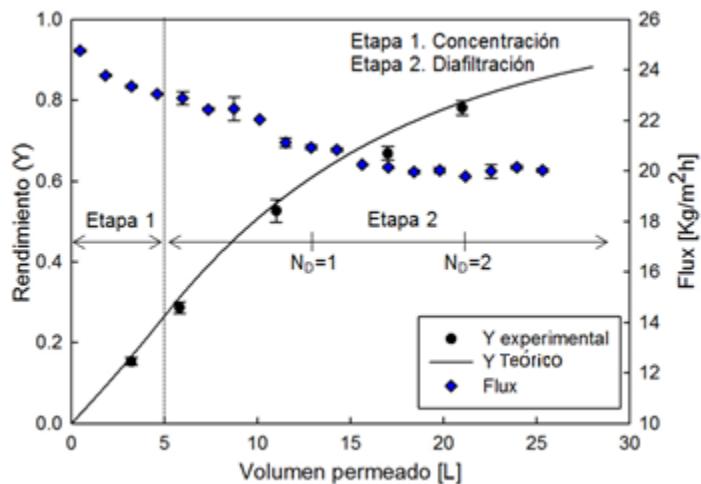


Figura 34. Rendimiento de recuperación de los SGs y perfil de flux obtenidos durante el proceso de ultrafiltración-diafiltración con la membrana de 3 kDa.

En cuanto al flux, se obtuvo una reducción moderada de 25 a 23 kg/m²h en la Etapa 1 y en la diafiltración se logró un valor casi constante de 20 kg/m²h. Este valor de flux fue superior a lo reportado por otros autores empleando membranas poliméricas en la purificación de SGs [3, 12]. Es importante señalar que estos resultados corresponden al rendimiento teórico predicho por las ecuaciones reportadas para los procesos de UF/diafiltración [13].

3.3 Concentración de los extractos purificados empleando destilación osmótica.

Durante la concentración de los extractos purificados se estudió el efecto del espesor de la membrana y la temperatura de las soluciones que circulan en ambos lados de la membrana, sobre el flux. En la Error! Reference source not found.4 se presentan los perfiles de flux obtenidos para cada membrana en el proceso isotérmico (Fig. 4a) y aplicando un gradiente de temperatura (Fig. 4b).

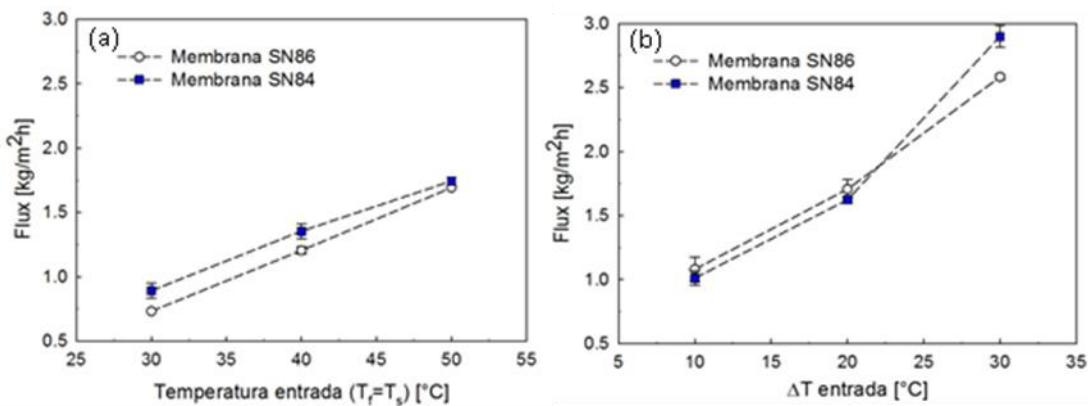


Figura 4. Perfiles de flux obtenidos en el proceso de OD para las dos membranas empleadas en: (a) proceso Isotérmico y (b) con gradientes de temperatura.

Ahí se observa que el flux fue más alto cuando se aplicó un gradiente de temperatura ≥ 30 °C entre las corrientes de alimentación y salmuera. Esto se debe a que la fuerza impulsora del proceso es la diferencia de presiones parciales y ésta incrementa con el aumento de la presión de saturación en el lado de la alimentación. Por otro lado, en condiciones isotérmicas la diferencia de presiones parciales sólo depende de la diferencia en la actividad de agua y por lo tanto, se obtuvo un menor flux [5,14]. Se observó también que los mejores resultados en condiciones isotérmicas fueron obtenidos con la membrana de menor espesor (SN84). Esto se atribuye a que a menor espesor se incrementa la difusión de vapor de agua a través de la membrana [15].

Sobre la base de estos resultados la concentración del extracto purificado de SGs se llevó a cabo empleando la membrana SN84 y un gradiente de temperatura de 30°C. Los resultados indicaron que la transferencia de energía entre las soluciones que circulan a cada lado de la membrana incrementó con el tiempo disminuyendo el gradiente de temperatura y esto afectó el flux de vapor de agua. Un probable incremento de la viscosidad del extracto en función del tiempo de proceso también pudo afectar la transferencia de masa a través de las capas límite



que se forman a cada lado de la membrana. Bajo estas condiciones se alcanzó un factor de concentración volumétrico mayor a 10 del extracto purificado de SGs en un período de 15 h.

4 CONCLUSIONES

La estrategia experimental aplicada en este trabajo permitió seleccionar la membrana más adecuada para eliminar el mayor porcentaje de color y de impurezas (STD) del extracto de stevia, manteniendo valores elevados y estables de flux en función del tiempo. La diafiltración por etapas aumentó los rendimientos de recuperación de los SGs empleando un bajo número de diavolumenes ($N_D=2$). Durante la concentración del extracto purificado de SGs la membrana de menor espesor permitió obtener un mayor flux tanto en el proceso isotérmico como cuando se aplicó un gradiente de temperatura de 30 °C. Los resultados de este trabajo indican que el proceso de destilación osmótica tiene un potencial para la concentración a gran escala de los SGs siempre y cuando se evite la dispersión de calor entre las soluciones y se mantenga constante el gradiente de temperatura a lo largo del proceso.

Referencias

- [1] Geuns, J. M. C. Stevioside. *Phytochemistry*. **2003**, 64 (5), 913-921.
- [2] Chhaya, Mondal, S.; Majumdar, G. C.; De, S. Clarifications of stevia extract using cross flow ultrafiltration and concentration by nanofiltration. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, 89, 125-134.
- [3] Roy, A. Moulik, S.; Sridhar, S.; De, S. Potential of extraction of Steviol glycosides using cellulose acetate phthalate (CAP) – polyacrylonitrile (PAN) blend hollow fiber membranes. *J. Food Sci. Technol.* **2015**, 52 (11), 7081-7091.
- [4] Roy A.; De, S. Extraction of steviol glycosides using novel cellulose acetate phthalate (CAP) – Polyacrylonitrile blend membranes. *J. Food Eng.* **2014**, 126, 7-16.
- [5] Valdés, H.; Romero, J.; Saavedra, A.; Plaza, A.; Bubnovich, V. Concentration of noni juice by means of osmotic distillation. *J. Memb. Sci.* **2009**, 330 (1-2), 205-213.
- [6] Vaillant, F.; Jeanton, E.; Dornier, M.; O'Brien, G. M.; Reynes, M.; Decloux, M. Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation. *J. Food Eng.* **2001**, 47 (3), 195-202.
- [7] Dova, M. I.; Petrotos, K. B.; Lazarides, H. N. On the direct osmotic concentration of liquid foods. Part I: Impact of process parameters on process performance. *J. Food Eng.* **2007**, 78 (2), 422-430.
- [8] Ortiz-Rubio, L. S. Extracción y Purificación de Glucósidos de Stevia (Stevia rebaudiana). Tesis, Instituto Tecnológico de Veracruz, 2014.
- [9] Foley, G. Minimisation of process time in ultrafiltration and continuous diafiltration: the effect of incomplete macrosolute rejection. *J. Memb. Sci.* **1999**, 163, 349-355.
- [10] Bacchin, P.; Aimar, P.; Field, R. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *J. Memb. Sci.* **2006**, 281 (1-2), 42-69.



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



- [11] Vanneste, J.; Sotto, A.; Courtin, C. M.; Van Craeyveld, V.; Bernaerts, K.; Van Impe, J.; Vandeur, J.; Taes, S.; Van der Bruggen, B. Application of tailor-made membranes in a multi-stage process for the purification of sweeteners from Stevia rebaudiana. *J. Food Eng.* **2011**, *103* (3), 285-293.
- [12] Zhang, S. Q.; Kumar, A.; Kutowy, O. Membrane-based separation scheme for processing sweeteners from stevia leaves. *Food Res. Int.* **2000**, *33* (7), 617-620.
- [13] Martínez-Alvarado, J. C.; Aguilar-Uscanga, M. G.; Torrestina-Sánchez, B. Purification of steviol glycosides by a two step membrane process operating under sustainable flux. *Food Sci. Technol.-LEB*. **2016** (submitted).
- [14] Bui, V. A.; Vu, L. T. T.; Nguyen, M. H. Modelling the simultaneous heat and mass transfer of direct contact membrane distillation in hollow fibre modules. *J. Memb. Sci.* **2010**, *353* (1-2), 85-93.
- [15] Thanedgunbaworn, R.; Jiraratananon, R.; Nguyen, M. H. Shell-side mass transfer of hollow fibre modules in osmotic distillation process. *J. Memb. Sci.* **2007**, *290* (1-2), 105-113,



OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA DE FORMALDEHÍDO MEDIANTE UN REACTOR DE MEMBRANA

**Reyes-Guzmán J.F., Gutiérrez-Arzaluz M.*, Mugica-Álvarez V.,
Torres-Rodríguez M.**

Área de química Aplicada, Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco, Departamento de
Ciencias Básicas.

Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

*email: gam@correo.azc.uam.mx

Resumen

Se sintetizaron catalizadores de óxidos mixtos de Co-Cu-Ce soportados en Al_2O_3 comercial en polvo y en una membrana tubular de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte. Los catalizadores fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido. Se realizaron estudios para la Oxidación Húmeda Catalítica (CWO) de una solución de formaldehído con concentración inicial de 500 ppm en un reactor de tanque agitado tipo por lotes, y en un reactor de membrana de flujo semi-continuo, usando flujo continuo de aire como fase oxidante para la degradación del contaminante.

Palabras clave: Membrana catalítica, formaldehído, CWO, óxidos mixtos

1 INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso esencial para mantener la vida en el planeta y lamentablemente no se ha conservado adecuadamente. Por lo tanto es una de las principales preocupaciones en todo el mundo y es nuestro deber prevenir la contaminación a través de estudios dirigidos hacia soluciones correctivas existentes y futuras para el tratamiento de efluentes industriales [1]. El formaldehído es un importante contaminante ambiental con evidencia de efectos adversos sobre la salud, ya que resulta ser un compuesto cancerígeno para los humanos [2-3]. El formaldehído existe en mayor concentración en las descargas de aguas residuales industriales, las principales industrias que descargan este contaminante orgánico, es la industria química, industria que procesa la madera, industria del papel, tratamiento de los textiles y otras industrias [4].

Debido a su toxicidad, los efluentes líquidos que contienen altas concentraciones de formaldehído son difíciles de tratar por procesos convencionales, por lo que es necesario el uso de tecnología avanzada que puede ser combinada con los sistemas convencionales para hacer posible una mejora significativa en la calidad del efluente de agua [5]. Por lo tanto, los tratamientos químicos de oxidación surgen como solución prometedora para la degradación de compuestos orgánicos. En particular, la oxidación húmeda catalítica, ya que las condiciones de



operación son más suaves, y selectivos a la formación de CO₂ como producto final de la oxidación de los contaminantes orgánicos [5-6].

Por lo tanto, los estudios catalíticos tienen hoy en día gran importancia en el tratamiento de efluentes industriales por oxidación húmeda. La información contenida en la literatura relativa a la oxidación catalítica de formaldehído en fase líquida es escasa. Por lo tanto, es de gran importancia desarrollar un catalizador activo, barato y estable para la degradación de formaldehído por CWO [7].

Los estudios para la oxidación de formaldehído, utilizan metales soportados sobre la γ-Al₂O₃ como el soporte para sintetizar catalizadores, debido a su bajo costo, estabilidad térmica y química, alta superficie específica y carácter anfótero. Se ha encontrado que aunque no hay oxígeno en la superficie activa sobre γ-Al₂O₃, los hidroxilos superficiales tienen la capacidad para oxidar parcialmente el HCHO en intermedios como el ión formiato, que puede oxidarse adicionalmente en CO₂ y H₂O. Este estudio desafía la idea tradicional de metales nobles soportados en óxidos reducibles para la oxidación HCHO a temperatura ambiente [8].

Los catalizadores de óxidos metálicos soportados (óxido de vanadio, molibdeno, cromo, cobalto, cobre, níquel, etc.) frecuentemente se preparan depositando la fase de óxido metálico sobre un soporte con una alta área superficial. Los catalizadores mixtos basados en ceria han sido aplicados para mejorar las propiedades iniciales de los óxidos monometálicos tales como resistencia térmica, obteniéndose como resultado catalizadores altamente eficientes y activos a bajas temperaturas [9].

El objetivo principal de este trabajo, fue la degradación del formaldehído presente en efluentes acuosos mediante la reacción de CWO, utilizando catalizadores que tienen como fase activa, un óxido mixto conformado por tres metales Co-Cu-Ce, soportados en dos diferentes configuraciones de materiales, por una parte sobre un soporte comercial con geometría tubular de alúmina con configuración asimétrica de α-alúmina y γ-alúmina, y por otro lado alúmina alfa comercial en polvo, impregnando el óxido mixto Co-Cu-Ce en ambos materiales por el método de impregnación húmeda.

2 METODOLOGÍA

2.1 Síntesis de la membrana catalítica

Para la síntesis de los materiales catalíticos se utilizaron soluciones de las sales de Co(NO₃)₂•6H₂O 0.5M, Cu(NO₃)₂•H₂O 0.5M y Ce(NO₃)₅•6H₂O 2M como soluciones precursoras y como agente precipitante CH₄N₂O 2M, todos de la marca Aldrich.

Para la preparación de la membrana catalítica se usó un soporte comercial de γ-Alúmina con geometría tubular, al interior del tubo en posición horizontal se colocó una mezcla de las tres soluciones precursoras, se dejó impregnar por 15 min y posteriormente se colocó la solución de urea y se sometió a vibraciones de ultrasonido por 10 min, posteriormente se trasladó a un autoclave, el cual se colocó en un horno marca Thermolyne Serie 9000, durante 24 h a 100 °C, posteriormente se lavó y se dejó la membrana a 80°C durante 24 h. Finalmente, se calcinó la



membrana, con una rampa de calentamiento de 3 °C/min hasta 350 °C, y se mantuvo durante tres horas y media, con un flujo de aire.

2.2 Síntesis del catalizador en polvo

El catalizador en polvo se preparó mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente, para esto se usó alúmina comercial como soporte: Al₂O₃ (Aluminium oxide Al₂O₃, calcined, -150+325 mesh, very hygroscopic Marca: Sigma-Aldrich), una vez hecha la impregnación con las soluciones metálicas se dejó reposar por 24 h a temperatura ambiente, y se procedió a calentar en la mufla a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta 350 °C durante tres horas con un flujo de aire.

2.3 Caracterización

Los materiales sintetizados se han caracterizado por diferentes técnicas como son: Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Químico Elemental (SEM/EDS) en un microscopio Supra 55VP, marca Carl Zeiss. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) en un analizador marca Bel Japan.

2.4 Reacción de oxidación húmeda catalítica

La eliminación de Formaldehído mediante la reacción CWO se estudió en un reactor convencional de tanque agitado marca Parr, con flujo continuo de oxígeno a presión de 6 bar, concentración inicial de contaminante de 500 ppm, con un volumen de reacción de 250 ml, la reacción se estudió por espacio de 4 h a temperatura ambiente. Los polvos se suspendieron en la solución de HCHO y para el caso de la membrana fue estudiada en un reactor de membrana de flujo semi-continuo, la reacción se estudió bajo las mismas condiciones que en el caso del catalizador en polvo.

Los productos de reacción en fase líquida se analizaron por cromatografía de gases en un cromatógrafo marca Agilent con detector FID y columna HP-FFAP de 30 m de longitud.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la Figura 1, se muestran los difractogramas de XRD de ambos materiales. La figura 1a, presenta el difractograma de la membrana Co-Cu-Ce/Al₂O₃ en donde se observa el patrón característico de la alúmina tanto en su fase alfa, como en su fase gamma y también se observan picos de difracción muy pequeños correspondientes al óxido de cerio, correspondiente a la estructura cristalina de la cerianita. La figura 1b, muestra los patrones de difracción de la alúmina comercial y del catalizador soportado en polvo, en donde se observan los picos característicos del óxido de cerio, con mayor intensidad en comparación con la membrana, dichos picos corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras, característica de la fluorita, y de acuerdo a lo reportado en la literatura, también característico de los óxidos mixtos a base de Ce [10-11], además de que probablemente el óxido mixto de Ce-

Co-Cu se conformó con la estructura de la cerianita o también a la presencia de Cu₂O y/o Co₃O₄ amorfos, por la temperatura de calcinación tan baja [12].

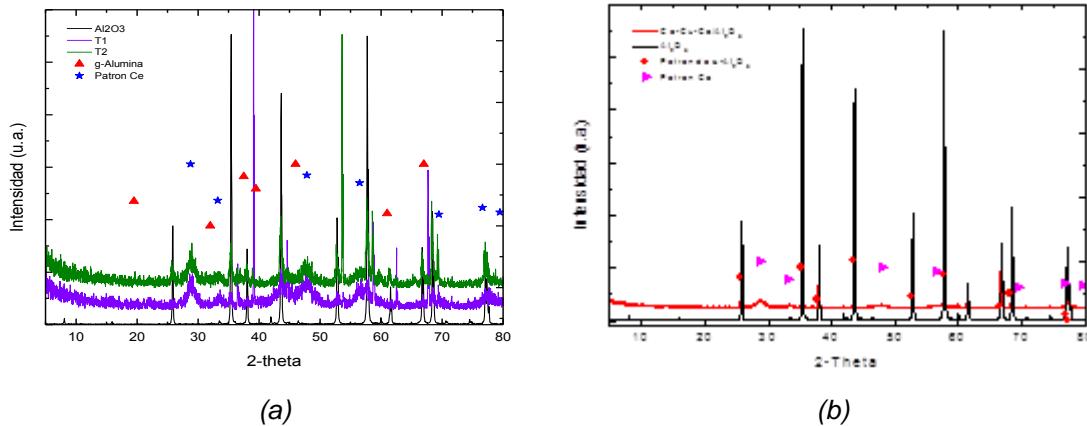


Figura 1. XRD a) membrana catalítica de Co-Cu-Ce/Al₂O₃ y b) catalizador en polvo de Co-Cu-Ce/Al₂O₃.

En la Figura 2, se pueden observar las micrografías para ambos catalizadores. La Figura 2a, muestra la sección transversal de la membrana catalítica en la que se observa el soporte de alúmina y la formación de la película metálica sobre la superficie interna del soporte de aproximadamente 3 μm de espesor; la Figura 2b, presenta la micrografía de la alúmina comercial en polvo en donde se ven los cristales de tamaño homogéneo cubiertos con una película granular.

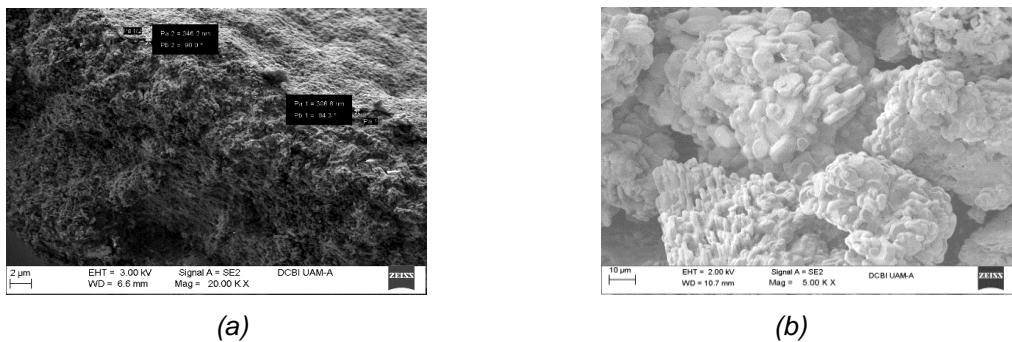


Figura 2. SEM (a) Sección transversal de la membrana de Co-Cu-Ce/Al₂O₃, (b) polvos de Co-Cu-Ce/Al₂O₃.

En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos en la eliminación de HCHO mediante CWO, tanto del catalizador fijo conformando una membrana como del catalizador en suspensión, ambos experimentos se realizaron a temperatura ambiente (25 °C) e igualdad de

condiciones; el gráfico muestra una conversión de HCHO del 55-60% con la membrana catalítica, mientras que con el catalizador en polvo se obtuvo una conversión del 65-70% después de 4 horas de reacción, es importante remarcar que la velocidad inicial de reacción, de acuerdo a la tendencia de la curva, se aprecia mucho mayor cuando la fase activa permanece fija conformando una membrana y en la primera hora de reacción se tiene una conversión en torno a 45% de conversión de formaldehído, mientras que para el ensayo con el catalizador en polvo apenas se alcanza una conversión entorno al 30%, la comparación de los dos sistemas muestra que durante la primera hora de reacción es más eficiente la degradación en el reactor de membrana, por el mejor contacto entre las fases y la mayor concentración local del agente oxidante, éste hecho también puede ser el responsable de que la membrana continúe activa después de cuatro ensayos de reacción y no así el catalizador en polvo.

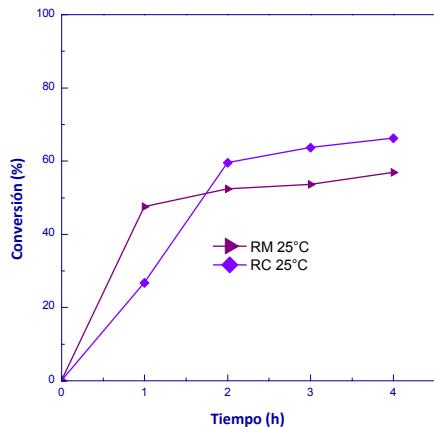


Figura 3. Conversión de HCOH mediante CWO con la membrana de Co-Cu-Ce/ γ -Al₂O₃ y del catalizador en polvo Co-Cu-Ce/ α -Al₂O₃

4 CONCLUSIONES

El análisis químico elemental de ambas configuraciones de catalizadores (polvo y membranas) muestra que los metales de Co, Cu y Ce fueron depositados en los soportes de alúmina. Los resultados de XRD muestran que no hay cambios en la estructura de ambos soportes y que las partículas metálicas, en el catalizador en polvo, son muy pequeñas y se encuentran en el orden nanométrico y que la película metálica de la membrana es muy fina, lo que concuerda con los resultados de microscopía electrónica de barrido.

Las pruebas de CWO de formaldehído con ambos sistemas de reacción se obtiene 65% de conversión, pero el catalizador en polvo presenta desactivación tras el primer ensayo de reacción, no así la membrana catalítica, que continua activa después de 4 ciclos de reacción, por lo que se podría sugerir que la membrana no adsorbió productos secundarios dado que se presume que estos no se formaron por el tipo de contacto entre las fases que se tiene en esta configuración de reactor de membrana tipo contactor.



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



Agradecimientos

Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento otorgado y a la UAM-AZC por su apoyo y patrocinio para la realización de este proyecto. Al Laboratorio de Microscopía Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

Referencias

- [1] Gil Orozco, Y. Eliminación de formaldehído mediante la reacción de oxidación húmeda catalítica con reactor de membrana. Tesis, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, 2009.
- [2] Andersen M. E.; Dennison, J. E. Mode of action and tissue dosimetry in current and future risk assessments. *Sci. Total Environ.* **2001**, 274 (1-3), 3-14.
- [3] Bhargava, S. K.; Tardio, J.; Prasad, J.; Föger, K.; Akolekar, D. B.; Grocott S. C. Wet oxidation and catalytic wet oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 (4), 1221-1258.
- [4] Cotsaris, E.; Nicholson, B. C. Low level determination of formaldehyde in water by high-performance liquid chromatography. *Analyst.* **1993**, 118, 265-268.
- [5] Carriazo, J. G.; Bossa-Benavides, L. F.; Castillo, E. Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno. *Quim. Nova.* **2012**, 35 (6), 1101-1106.
- [6] Lu, Z.; Hegemann, W. Anaerobic toxicity and biodegradation of formaldehyde in batch cultures. *Water Res.* **1998**, 32 (1), 209-215.
- [7] Castelo-Branco, I. M.; Adrián, M. T.; Silva, R. M.; Quinta-Ferreira, J. L. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 963-970.
- [8] Chen, B-B.; Zhu, X-B.; Crocker, M.; Wang, Y.; Shi, C. Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over γ -Al₂O₃ supported Au catalyst. *Catal. Commun.* **2013**, 42, 93-97.
- [9] Picasso, G.; Sun Kou, R.; Zavala, C.; Cruz, R.; López, A. Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ce-Mn por coprecipitación para la combustión de n-hexano. *Rev. Soc. Quím. Perú.* **2013**, 79 (4).
- [10] Liu, X.; Lu, J.; Qian, K.; Huang, W.; Luo, M. A comparative study of formaldehyde and carbon monoxide complete oxidation on MnO_x-CeO₂ catalysts. *J. Rare Earth.* **2009**, 27 (3), 418.
- [11] Ma, L.; Wang, D.; Li, J.; Bai, B.; Fu, L.; Li, Y. Ag/CeO₂ nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation. *Appl. Catal. B-Environ.* **2014**, 148-149, 36-43.
- [12] Yu, F.; Qu, Z.; Zhang, X.; Fu, Q.; Wang, Y. Investigation of CO and formaldehyde oxidation over mesoporous Ag/Co₃O₄ catalysts. *J. Energy Chem.* **2013**, 22, 845-852.



EFFICIENT REMOVAL OF CHROMATE AND ARSENATE BY POLYMER-ENHANCED ULTRAFILTRATION

Sánchez J.*, Rivas B.L.

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

*email: juliosanchez@udec.cl

Abstract

Chromium and arsenic are a very toxic chemical species associated to serious problems of environmental pollution as well as several diseases. Chromium species are mainly present in wastewater from different industries such as metal plating, paints and pigments, leather tanning, textile dyeing, and printing inks and also in additives for wood preservation among others. On the other hand, the high arsenic concentrations in the environment are coming from natural sources and human activities such as waste chemicals, the smelting of arsenic bearing minerals, the burning of fossil fuels, and the application of arsenic compounds in many products. In this work the removal of chromate and arsenate anions was studied by polymer-enhanced ultrafiltration (PEUF) technique by washing and enrichment methods. The extracting agents were water-soluble polymers (WSPs) containing quaternary ammonium salts with chloride or methylsulfate counterions. PEUF is a hybrid method that involves interaction of the functional polymer with the chromate or arsenate ion, forming a new polymer-ion macromolecule whose molecular weight is above the ultrafiltration membrane molar mass cut off; therefore, it is retained by size exclusion.

Through to PEUF washing method, the Cr(VI) and As(V) (30 mg/L) removal experiments were carried out at different pHs (3, 6, and 9). The results showed highest retention capacity of Cr(VI) and As(V) at pH 9. The retention capacity in both cases was optimum for polymers containing chloride counterions. The decrease in the arsenic retention ability of the WSPs is likely due to an increase in the ionic strength of solution by the presence of different concentrations of NaCl. The study of polymer:anion ratio showed the optimum molar ratio as 10:1 and 20:1 for efficient chromium and arsenic removal respectively. The maximum retention capacity was determined by the enrichment method. It was between 90 to 164 mg ion retained/g polymer.

Keywords: Ions, polymers, pollutants, membranes, ultrafiltration

1 INTRODUCTION

Contamination of water by heavy metals and metalloids is a growing concern because the high toxic effects at low concentrations. Arsenate and chromate are considered as anionic pollutants. Currently, the available techniques to separate these oxy-anions are varied and include differential precipitation, solvent extraction, distillation, pervaporation, flotation, electrodeposition, filtration, adsorption and ion exchange. The strategies are diverse; however, only a few have



been utilized in practical applications. Coagulation-filtration, reverse osmosis, nano-filtration, adsorption and ion exchange are among these strategies. The most developed and applied methods on a large scale are the processes of adsorption and ion exchange for diverse reasons. Generally, the processes are highly efficient, easily operated and handled, inexpensive and sludge-free. Ion exchange materials can be natural or artificial, organic, inorganic or synthetic. Organic materials, specifically polymeric materials, have had greater development and have been extensively studied because of their great versatility. These materials are commonly known as ion exchange resins [1]. The use of ion exchange resins in specific applications requires consideration of physical and chemical factors. For example, resin retention capacity will be influenced by the chemical nature of the ligand group functionality, the crosslinking reagent, support chain, crosslinking degree, and distance between functional groups.

On the other hand, water-soluble functional polymers are commercially available or can be synthesized by different routes. The most usual procedures of synthesis are through addition polymerization of functional monomers or addition polymerization and functionalizing of polymer backbones by polymer analogous reactions. The functional polymers may contain one or more coordinating and/or charged groups on their backbone or side chain; thus, these can be directly or through a spacer group part of the polymeric structure. A spacer group will facilitate functional group mobility, favoring interaction of the ligand group with low molecular ionic species [2].

Membrane separation processes are an attractive alternative for the treatment of aqueous effluent because of their simplicity of operation and relatively low energy consumption. In ultrafiltration systems, the membrane acts as a porous barrier at the molecular level, but the pore size is too large, making it impossible to retain dissolved inorganic ions unless they are present in a colloidal form. However, the addition of water-soluble polymers with a high molecular weight to the ultrafiltration system leads to ion retention by the formation of new macromolecular species, which can be easily retained by the size-exclusion mechanism. This strategy of separation has been denominated using different names: liquid-phase polymer-based retention, polymer-assisted ultrafiltration, ultrafiltration-complexation, polymer- or polyelectrolyte enhanced ultrafiltration or simply polymer-enhanced ultrafiltration (PEUF) [3].

This work is based on the retention oxy-anions with an impact on the environment, such as arsenate and chromate using water-soluble polymers (WSPs) containing quaternary ammonium groups, coupled to ultrafiltration membranes of regenerated cellulose.

2 METHODOLOGY

2.1 Synthesis of water-soluble polymers

In this study, the water-soluble polymers with different counterions were prepared by free-radical polymerization in the same conditions. The following monomers were used for the free-radical polymerization: (ar-vinyl benzyl)trimethylammonium chloride solution (CIVBTA) (99 wt% in water; Aldrich), [2-(acryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride solution (CIAETA) (80 wt% in water; Aldrich), [2 (acryloyloxy)ethyl] trimethylammonium methyl sulfate solution (SAETA) (80 wt% in water; Aldrich), [3-(methacryloylamino)- propyl]trimethylammonium chloride solution (CIMPTA) (50 wt% in water; Aldrich, St. Louis, MO) and [3-(acryloylamino) propyl]trimethylammonium chloride solution (CIAPTA) (50 wt% in water; Aldrich, St. Louis, MO). The products were

dissolved in water, purified and fractionated by ultrafiltration membranes with different molar mass cut-offs range (10,000, 30,000, 50,000, and 100,000 Da). The maximum yield obtained in mass over a fraction above than 100,000 Da. The structures of both polymers are shown in the Figure 1.

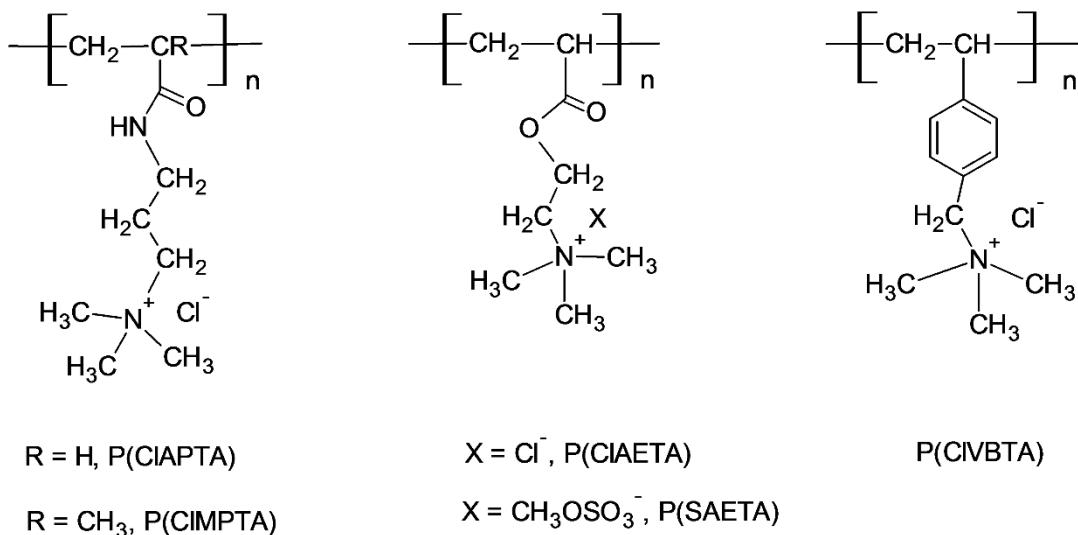


Figure 1. Chemical structures of water-soluble polymers

2.2 Polymer-enhanced ultrafiltration

This technique called polymer-enhanced ultrafiltration (PEUF) can separate low molecular weight ionic species interacting with the functional groups of polyelectrolyte with high molecular weight, preventing its passage through the ultrafiltration membrane (see Figure 2). The system used in LPR includes a ultrafiltration cell containing the regenerated cellulose membrane, a reservoir with water at pH of work, magnetic stirrer, and a pressure source [2, 3].

The PEUF technique can be applied using two operational methods: the washing method, which is the most used method to study the metal ion retention properties of a water-soluble polymer and can be considered a discontinuous separation process because the separation mechanism steps occur at different times and in sequential form; and the enrichment method, which is a continuous separation process wherein the separation mechanism steps occur simultaneously; it can be performed at constant or variable ionic strength and is commonly used to determine the maximum retention capacity (MRC) of the polymer.

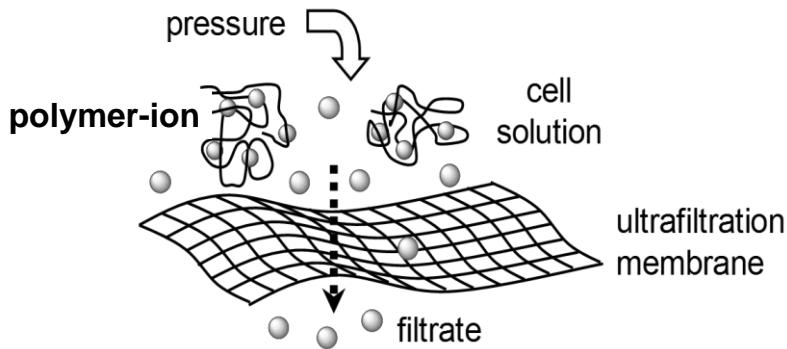


Figure 2. Principle of PEUF.

To use the washing method, two factors must be defined to determine the polymer's retention capacity for metal or metalloid ions from the solution: the retention R (Eq (1)) and the filtration factor Z (Eq (2)), as follows:

$$R(Z) = C_{\text{free}}(Z) + C_{\text{bound}}(Z)/C_{\text{initial}} \quad (9)$$

where C_{free} is the absolute amount of metal (or metalloid) ions that are free in the solution, C_{bound} is the absolute amount of metal (or metalloid) ions that are bound to the polymer and C_{initial} is the absolute amount of metal ions at the start of the experiment. The filtration factor Z (Eq (2)) is the ratio between the total permeate volume (V_f) and the retentate volume (V_o):

$$Z = V_f / V_o \quad (10)$$

Using the experimental data, a retention profile in which R is represented as a function of the filtration factor can be drawn.

The second mode used in PEUF is the enrichment method, which is a concentration method based on continuous diafiltration by the addition of solvent and metal or metalloid ions at a constant volume. This method is used to determine the MRC of water-soluble polymers. A solution containing the metal ions is passed from the reservoir through the ultrafiltration cell containing a polymer solution. The cell and the reservoir solutions are adjusted to the same pH. The MRC is defined by:

$$MRC = MV / Pm \quad (11)$$

where Pm is the amount of polymer (g), M is the initial concentration of metal ions (mg L^{-1}) and V is the volume of the filtrate containing the metal ions (mL) that pass through the membrane.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Removal of arsenic

P(CIAETA) and P(SAETA) were capable of interacting and removing arsenate species at pH 9. This result demonstrates that polyelectrolytes with chloride exchanger groups, such as P(CIAETA), show a higher ability to remove arsenate than the polymer that contains methyl sulfate as anion exchanger group, P(SAETA), at the same conditions [4]. Polymers with chloride exchanger groups have the highest capacity to remove arsenate oxy-anions (97%) at basic pH (see Figure 3). These results can be attributed to the easier release of the chloride anion in comparison with the methyl sulfate anion, which are associated with the quaternary ammonium groups.

The effect of arsenate concentration on arsenate removal in presence of NaCl was also studied. All the experiments were carried out at polymer:As(V), 20:1 M ratio and pH 9. The arsenate concentration in the feed ranged from 2.46×10^{-6} M (5.5 mg L^{-1}) to 1.27×10^{-5} M (47.6 mg L^{-1}), and all were at constant ionic strength in presence of 1.54×10^{-3} M NaCl. Arsenate retention by polymer at a high arsenate concentration (47.6 mg L^{-1}) was 58% and this removal capacity increases gradually, reaching 100% retention when the arsenate concentration in the cell was at minimum (5.5 mg L^{-1}) using molar ratio (20:1) polymer:As(V) (see Table 1) [4].

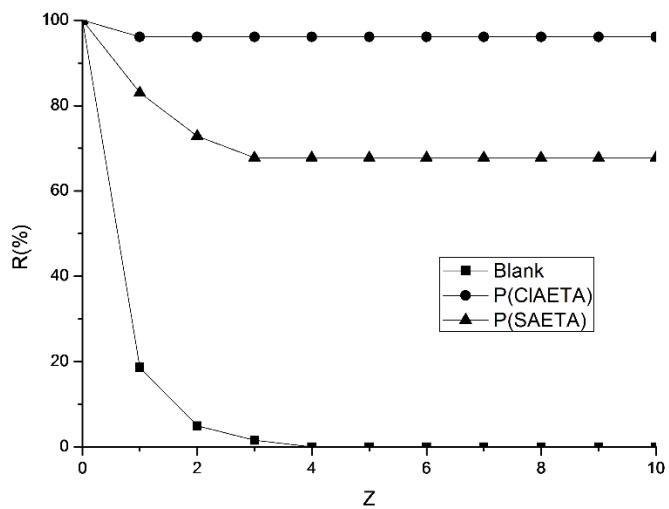


Figure 3. Retention profile of arsenate by (♦) P(CIAETA) and (▲) P(SAETA) at pH 9, using 30 mg L^{-1} of As(V) and mole ratio of 20:1 polymer:As(V).

Table 1. Effect of As(V) concentration on the removal. Retention percentages of P(CIAETA) and P(SAETA) polymer:As(V) ratio 20:1 at pH 9 and Z = 10 in presence of 1.54×10^{-3} M NaCl (90 mg L⁻¹).

Mol of polymer	Mol of As(V)	As(V) in feed (mg L ⁻¹)	R(%) of P(CIAETA)	R(%) of P(SAETA)
2.54×10^{-4}	1.27×10^{-5}	47.6	58	19
8.05×10^{-5}	4.02×10^{-6}	15.1	65	20
5.33×10^{-5}	2.66×10^{-6}	10.0	80	42
2.93×10^{-5}	2.46×10^{-6}	5.5	100	56

3.2 Removal of chromium

The results related to chromium removal showed highest retention capacity of Cr(VI) for both polymers at pH 9. At pH 9, the removal was 96% for P(CIAPTA) and 87% for P(SAETA). In comparison with pH 9, chromium removal at Z=10 decreased at pH 6 being 90% for P(CIAPTA) and 88% for P(SAETA). Finally, at pH 3 the removal was 43% for P(CIAPTA) and 40% for P(SAETA) (see Figure 4). The retention capacity is maximum for polymers with chloride counterions. The optimum molar ratio of polymer:Cr(VI) for efficient chromium separation was 10:1 to reach the maximum chromium (VI) removal [5].

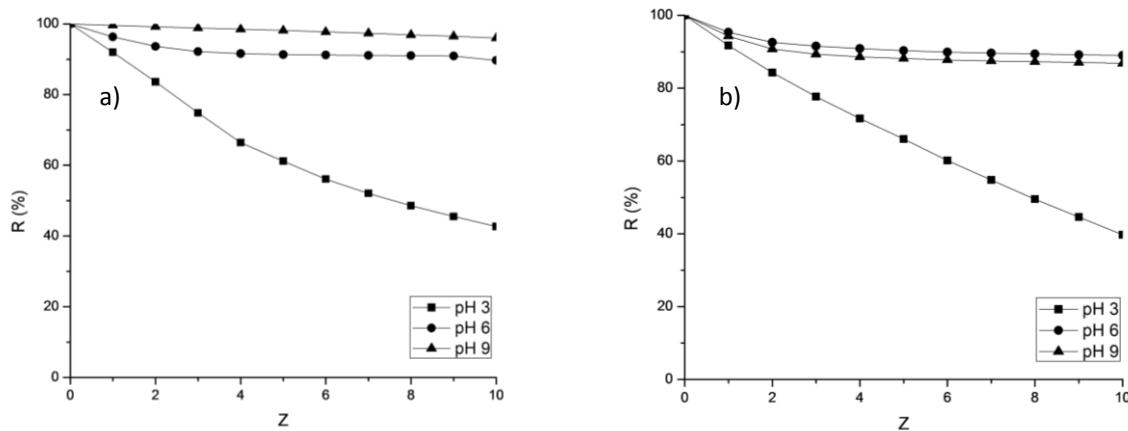


Figure 4. Retention profile of chromate using a) P(CIAPTA) and b) P(SAETA), at different pHs, in 10 mL of solution of Cr(VI) 30 mg L⁻¹.

The maximum retention capacity is calculated from the Figure 5 and summarized in Table 2. The highest retention capacity was found for polymers with the counterion Cl⁻, contrasting with P(SAETA) that contains CH₃OSO₃⁻. The nature of the counterion was an important factor determining the maximum retention of chromium (VI) ions [5].

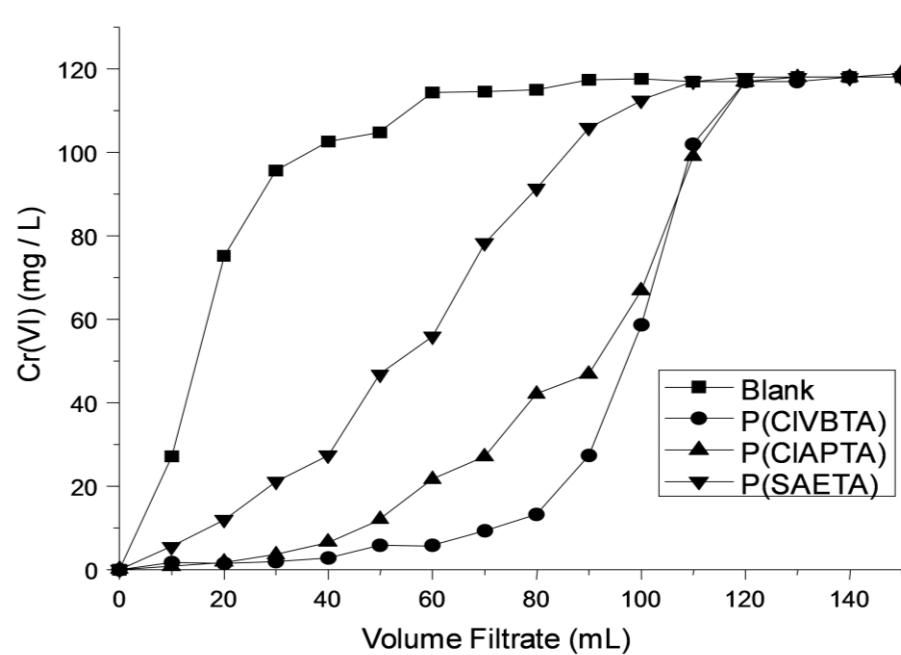


Figure 5. Maximum retention capacity of Cr(VI) using P(CIVBTA), P(CIAPTA), and P(SAETA) as an extracting agent at pH 9.

Table 2. Maximum retention capacity of Cr(VI) by PEUF

Polymer	Maximum retention capacity, mg Cr(VI) / g polymer
P(CIVBTA)	164
P(CIAPTA)	152
P(SAETA)	90

4 CONCLUSIONS

This work is based on the retention of arsenate and chromate by polymer-enhanced ultrafiltration technique.

In this study, the removal of arsenate and chromate was performed at different pHs (3, 6, and 9) using different concentrations of water-soluble polymers and oxy-anions. The results showed highest retention capacity of Cr(VI) and As(V) at pH 9. Arsenate retention by polymer at a high arsenate concentration (47.6 mg L^{-1}) was 58% and this removal capacity increases gradually, reaching 100% retention when the arsenate concentration in the cell was at minimum (5.5 mg L^{-1}) using molar ratio (20:1) polymer: As(V).

The results related to chromate removal showed highest retention capacity for P(CIAPTA) and P(SAETA) polymers at pH 9. The retention capacity in both cases was optimum for polymers containing chloride counterions.



X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



The optimum molar ratio of polymer: Cr(VI) for efficient chromium separation was 10:1 to reach the maximum chromium (VI) removal. The enrichment method shows the maximum retention capacity between 90 to 164 mg Cr(VI)/g polymer.

Acknowledgements

The authors thank the projects FONDECYT (Grants No 1150510 and No 11140324) and CIPA, Chile.

References

- [1] Rivas, B.L.; Sánchez, J.; Urbano, B. F. Polymers and nanocomposites: synthesis and metal ion pollutant uptake. *Polym. Int.* **2016**, *65*, 255-267.
- [2] Rivas, B.L.; Pereira, E.D.; Moreno-Viloslada, I. Water-soluble polymer–metal ion interactions. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 173-208.
- [3] Rivas, B.L.; Pereira, E.D.; Palencia, M.; Sánchez, J. Water-soluble functional polymers in conjunction with membranes to remove pollutant ions from aqueous solutions. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 294-322.
- [4] Sánchez, J.; Rivas, B.L. Arsenate retention from aqueous solution by hydrophilic polymers through ultrafiltration membranes. *Desalination* **2011**, *270*, 57-63.
- [5] Sánchez, J.; Rivas, B.L. Cationic hydrophilic polymers coupled to ultrafiltration membranes to remove chromium (VI) from aqueous solution. *Desalination* **2011**, *279*, 338-343.

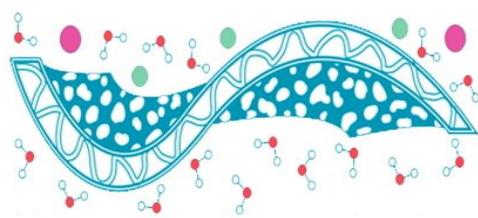


X CONGRESO IBERO-AMERICANO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS
VI CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, A.C.



Índice de Autores

Aguilar-Uscanga	28
Álvarez Sánchez	4
Argentel Martínez	4
Armendáriz-Ontiveros	4
Bonilla-Cárdenas	11
Ceja-Medina	11
Calderón Santoyo	11
De los Santos Villalobos	4
Fimbres Weihs	4, 19
García-Magaña	11
Gastelum Reyes	19
Gutiérrez-Arzaluz	36
Martínez-Alvarado	28
Mugica-Álvarez	36
Ortiz-Basurto	1
Ragazzo-Sáchez .	11
Reyes-Guzmán	36
Rivas B.L.	42
Sánchez J.	42
Torres-Rodríguez	36
Torrestiana-Sánchez	28



**Sociedad Mexicana de Ciencia y
Tecnología de Membranas**