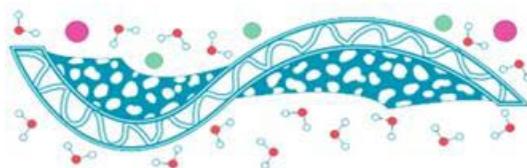


**Memorias del Congreso de la Sociedad
Mexicana de Ciencia
y Tecnología de Membranas**



**UNIVERSIDAD
NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO**



MEMORIAS DEL CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, Año 4, No. 4, junio de 2017, es una publicación anual editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, a través del Instituto de Investigaciones en Materiales, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México. Tel 56224500, <http://www.smcytm.org.mx>, smcytm@gmail.com, <http://www.smcytm.org.mx/revista/7cn2017.pdf>. Editores responsables: Dr. Miguel Torres Rodríguez y Dr. Javier Guzmán Pantoja. 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 Cerda, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, fecha de la última modificación, 28 de agosto de 2017. 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.



**UNIVERSIDAD
NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

Directorio

Dr. Enrique Luis Graue
Rector

Dr. Leonardo Lomelí
Secretario General

Dr. William Henry Lee Alardín
Coordinador de la Investigación Científica

Dr. José Israel Betancourt Reyes
Director del Instituto de Investigaciones en Materiales

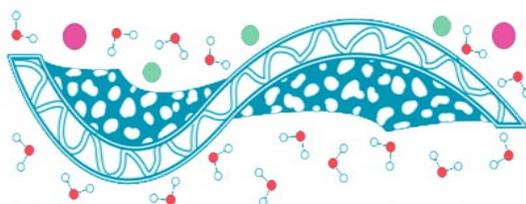
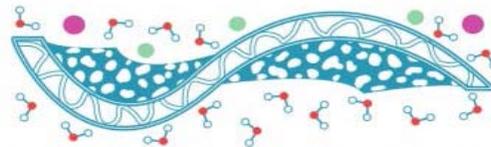
Editores Responsables

Dr. Miguel Torres Rodríguez
Dr. Javier Guzmán Pantoja
Dr. Alfredo Maciel Cerda

Diseño

Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz





Índice

Presentación	2
Comité Científico Evaluador	3
TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE DE LA INDUSTRIA ALIMENTICIA MEDIANTE EL USO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN	4
Karina Hernández Gomez, Claudia Rosario Muro Urista, María Del Carmen Diaz Nava, Rosa Elena Ortega Aguilar	
TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE FENÓLICO MEDIANTE ULTRAFILTRACIÓN ASISTIDA MICELAR	10
Pedro Samuel Zaragoza López, Claudia Rosario Muro Urista	
ORGANIC MICROPOLLUTANT REMOVAL BY A NANOFILTRATION PILOT PLANT USED TO TREAT SPRING WATER FROM A WASTEWATER-IRRIGATED VALLEY	16
Alma Chávez, Francisco J. Torner, Daniel Sánchez and Blanca Jiménez	
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES POR FILTRACIÓN EN FASE LÍQUIDA PARA LA OBTENCIÓN DE BIOSÓLIDOS A UTILIZAR EN LA AGRICULTURA	36
Niño A., Morales M.A., Zamora M.E., Pérez L.D., García A. R.	
MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN MODIFICADAS POR REDES INTERPOLIMÉRICAS PARA LA RETENCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE	44
Julio Sánchez, Andrés Asenjo, Yesid Tapiero, José Luis Santiago-García, Diego P. Oyarzun	
SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA BIMETÁLICA Pd-Sn/Al₂O₃	55
Velázquez-López E., Gutiérrez-Arzaluz M., Múgica-Álvarez V., Torres-Rodríguez M.	
ELABORACIÓN DE UNA MEMBRANA COMPUESTA A BASE DE UNA POLIHIDROXIAMIDA AROMÁTICA	61
Neyi E. Estrella-Gómez, Ileana León-Pérez, Marcial Alfredo Yam-Cervantes, Julio Sánchez, M. Aguilar-Vega, Jose Luis Santiago-García	
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS DE POLISULFONA Y ZEOLITA AMINO-FUNCIONALIZADA POR IMPREGNACIÓN PARA SEPARACIÓN DE CO₂/CH₄.	71
Griselda Castruita-de León, Héctor Iván Meléndez-Ortiz, Marco A. Jasso-Carrillo, Sandra P. García-Rodríguez, Luis A. García-Cerda, Jesús Alfonso Mercado-Silva, Claudia Y. Yeverino-Miranda.	
MEMBRANAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS SOPORTADOS. APLICACIONES EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO	79
Zúñiga M. A., Martínez Palou R., Guzmán Pantoja J.	
Índice de autores	87

PRESENTACIÓN

El cuarto volumen de nuestra revista reúne algunos trabajos de investigación sobre la síntesis, caracterización, evaluación, modelamiento y aplicación de membranas poliméricas orgánicas e inorgánicas y procesos de separación con membranas que se realizan en centros de investigación y desarrollo tecnológico, universidades y centros de enseñanza superior en México.

Los trabajos presentados ponen en evidencia que hay avances importantes en el desarrollo en este campo, pero también muestra un número importante de retos y nuevas aplicaciones que es necesario desarrollar en los próximos años, para que se consolide este sector en las universidades y en los diferentes sectores industriales, tales como: farmacéutico, alimenticio, químico, petroquímico y ambiental de nuestro país.

No debemos olvidar que los procesos de separación con membranas son una alternativa verde por su bajo consumo de energía y que pueden ayudar a resolver problemas actuales como la potabilización de agua; además, del tratamiento de aguas residuales y la desalinización de agua de mar. Un sector importante en la separación de gases, es la captura, utilización y almacenamiento del CO₂, donde las membranas pueden aportar soluciones energéticamente favorables, al separar el CO₂ de mezclas de gases que provienen de corrientes de procesos de pre-combustión, post-combustión, oxi-combustión y endulzamiento de gas natural, ya que representan una alternativa flexible y modulable.

En los últimos años la solución a problemas complejos suele ser resuelta mediante el uso de sistemas híbridos, donde un componente importante es el uso de membranas que presenten adecuados valores de separación/selectividad, buena estabilidad de operación y control y un fácil escalamiento.

Los trabajos que aquí se presentan muestran tanto un nivel de madurez en el campo de las membranas de diferentes grupos de investigación ubicados en las regiones norte, centro y sur de México; y también la conformación de diferentes grupos de investigación que trabajan en la Ciencia y Tecnología de membranas.

Los Editores

Comité Científico Evaluador

Dr. MANUEL AGUILAR VEGA
Centro de Investigación Científica de
Yucatán

Dra. PILAR GONZALEZ MUÑOZ
Universidad de Guanajuato

Dr. DIEGO GUZMÁN LUCERO
Instituto Mexicano del Petróleo

Dr. ALFREDO MACIEL CERDA
Instituto de Investigaciones en
Materiales-UNAM

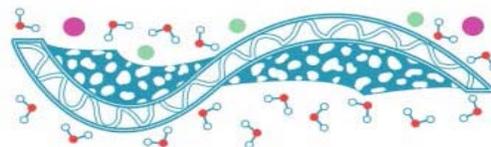
Dr. RAFAEL MARTINEZ PALOU
Instituto Mexicano del Petróleo

Dra. ANA LILIA OCAMPO FLORES
Facultad de Química-UNAM

Dr. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA
Facultad de Química-UNAM

Dr. JORGE PALOMEQUE SANTIAGO
Instituto Mexicano del Petróleo

Dr. JOEL VARGAS ORTEGA
Instituto de Investigaciones en
Materiales-UNAM



TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE DE LA INDUSTRIA ALIMENTICIA MEDIANTE EL USO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

Karina Hernández Gomez^{1*}, Claudia Rosario Muro Urista¹, María Del Carmen Díaz Nava¹, Rosa Elena Ortega Aguilar¹

¹Departamento de posgrado e investigación, Instituto Tecnológico de Toluca

* khernandezg@toluca.tecnm.mx

Resumen

La presente investigación corresponde a un estudio de procesos de membrana para recuperar agua a partir del tratamiento de efluentes de una industria alimenticia, con el objeto de reutilizar el agua nuevamente en su proceso. Los procesos de membrana estudiados se basaron en dos sistemas de tratamiento: un sistema I consistente en un proceso de ultrafiltración (UF), a través de cual, se hizo pasar el efluente de forma directa sin previo tratamiento y un sistema II (proceso híbrido de membrana) en el cual se incluyó la coagulación-floculación con sulfato de aluminio, antes de su paso por la membrana de UF. Como resultado se obtuvo que ambos sistemas mostraron un alto porcentaje de remoción en la mayoría de los parámetros estudiados, particularmente, el sistema I arrojó una remoción de DQO 83.35%, calcio 87.63%, turbiedad 17.95% y conductividad 6.31%, mientras que con el sistema II, se obtuvo una DQO de 98%, calcio 98%, conductividad 17%; por lo que el sistema II fue más eficiente. Sin embargo, con respecto a la conductividad, no se alcanzó el estándar de calidad requerido (260 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Palabras clave: ultrafiltración, membrana, proceso híbrido

1. INTRODUCCIÓN

La industria alimenticia utiliza una gran cantidad de agua para la elaboración de sus productos, causando a su vez, la generación de flujos considerables de efluentes residuales. Debido al problema de costo y escasez de este vital líquido, muchas industrias de este ramo han optado hoy en día, por implementar procesos de tratamiento para recuperar gran parte del agua utilizada y así abatir costos por suministro de agua potable y/o tratamientos de sus aguas residuales [1].

Dicha recuperación exige procesos eficientes de tratamiento del efluente, a través del cual se logren condiciones de calidad en el agua recuperada, la cual, en este caso se rige por condiciones específicas de DQO, calcio, turbiedad y conductividad, entre otras. Con respecto a los procesos de tratamiento de agua, el proceso de separación de partículas disueltas en solución por medio de membranas ha resultado ser una buena alternativa de depuración de efluentes, con la ventaja de que ofrece la recuperación de elementos de la solución por procesos de concentración y refinado. Es decir, es posible recuperar el agua y los solutos de mayor valor para su reúso. De esta manera, las membranas se utilizan cada vez más para la obtención de agua de consumo procedente de aguas subterráneas, superficiales y residuales [2,3]. Uno de los principios de este tipo de procesos, es bastante simple, cuando se trata de una

membrana de micro o ultrafiltración, el mecanismo que rige al sistema es la filtración, ya que la membrana actúa como un filtro muy específico que dejará pasar el agua, mientras que retiene los sólidos suspendidos y otras sustancias contenidas en el efluente [4]. En la ósmosis inversa el mecanismo que impera es la difusión, por diferencia de concentración, para lo cual se requiere una presión mayor a la osmótica. En cualquiera de los casos, es necesario estudiar los sistemas de membranas que cumplan con las especificaciones establecidas, de acuerdo a las necesidades de calidad en el agua recuperada y del flujo requerido [5].

El objetivo de este trabajo fue evaluar un tratamiento basado en procesos de membrana para analizar la recuperación de agua a partir de un efluente de una industria alimenticia. Para ello se analizaron las principales características del efluente, se probaron alternativas de tratamiento mediante procesos de membrana y se determinaron las características del agua recuperada con el propósito de alcanzar estándares de calidad de 20 mg/L de calcio y 260 μ S/cm de conductividad, entre otras, los cuales fueron establecidos por la misma empresa a fin de reutilizar el agua nuevamente en su proceso.

2. METODOLOGÍA

2.1 Caracterización del efluente

Las muestras del efluente fueron proporcionadas por la industria de interés, en volúmenes de 1L aproximadamente, durante un periodo de 2 meses. Los métodos para llevar a cabo la caracterización de dichas muestras se basaron en las Normas Mexicanas y procedimientos que se describen en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de caracterización del efluente y los métodos para su caracterización

Parámetro	Método	Equipos
pH	NMX-AA-008-SCFI-2011	Potenciómetro Portátil HANNA instruments
Conductividad	NMX-AA-093-SCFI-2000	Conductímetro Denver Instruments 250
Turbiedad	NMX-AA-038-SCFI-2001	Turbidímetro Cole Parmer 60061
DQO	NMX-AA-030-SCFI-2001	Digestor
Calcio	Método volumétrico	Potenciómetro Portátil HANNA instruments

2.2 Determinación del proceso de membrana para la recuperación de agua

La membrana que se utilizó es de material polimérico y fibra hueca. Las fibras de la membrana son simétricas de poliacrilonitrilo que es un material hidrofílico. El umbral de corte de la membrana es de 6 kDa que corresponde a un rango de ultrafiltración. Comercialmente es identificada como SIP-0013 y su tamaño pertenece a la escala laboratorio. El módulo donde se encuentra la membrana es cilíndrico, de material polisulfona y se encuentra sellado con resina epoxi y silicona. El área de permeación es de 170 cm^2 y tiene una longitud de 13 cm. La presión máxima que soporta la membrana es de 1 bar y su tolerancia de pH es de 2 a 10. Para llevar a cabo la filtración con la membrana, el módulo que la contiene, fue adaptado a una bomba peristáltica (STENNER modelo 170 DM5) a través de conectores y tubería

de plástico y manómetros a la entrada y salida de dicho módulo. Para llevar a cabo el tratamiento se probaron dos procesos de membrana para la recuperación de agua:

Sistema I. Tratamiento directo del efluente mediante un proceso de membrana

Cada una de las muestras del efluente de la industria alimenticia fue suministrada directamente al equipo de membrana, operando a flujo continuo, los permeados de la membrana fueron recogidos cada 10 min y caracterizados posteriormente, mediante los mismos parámetros de calidad considerados en la entrada.

Sistema II. Proceso híbrido de coagulación-floculación con membrana

En este sistema se introdujo un proceso de coagulación-floculación como etapa previa a la filtración con membranas. Se utilizó como agente coagulante sulfato de aluminio y se determinó la concentración adecuada de éste, para ello se realizaron varias pruebas de las muestras de efluente con diferentes concentraciones de sulfato de aluminio las cuales fueron 10, 15, 20, 30 y 40 mg/L, utilizando el método de Jarras a mezcla rápida con una velocidad de 300 rpm durante un minuto, al término del minuto, se cambió la velocidad (mezcla lenta) del aparato a 40 rpm durante 15 minutos para favorecer el incremento en sus dimensiones, se permitió que actuase la sedimentación sobre los flóculos formados y se realizó una filtración convencional ocupando papel filtro Wattman No. 5 y un sistema de presión de vacío. Al finalizar esta etapa, se tomaron muestras para determinar las características del efluente obtenido y éste fue suministrado a la membrana, bajo el mismo proceso y condiciones de operación del sistema I. Nuevamente, los permeados obtenidos de la membrana fueron analizados bajo los parámetros de calidad y métodos también ya descritos.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Caracterización del efluente

Los resultados de la caracterización de las muestras del efluente de la industria alimenticia durante el periodo de 2 meses de suministro, se presentan en la tabla 2 y corresponden a un promedio del análisis que se llevó a cabo por triplicado de cada muestra.

Tabla 2. Características del efluente de la industria alimenticia

Muestra	pH	DQO (mg/L)	Calcio (mg/L)	Turbiedad NTU	Conductividad (μ S/cm)
1	7.8 \pm 0.1	1690 \pm 3	52.3 \pm 0.5	17 \pm 0.1	1588 \pm 1
2	4.8 \pm 0.1	1756 \pm 3	23.5 \pm 0.5	0.5 \pm 0.1	1945 \pm 2
3	8.7 \pm 0.1	1269 \pm 1	137.2 \pm 0.5	1.5 \pm 0.1	2842 \pm 2
4	9.1 \pm 0.1	1243 \pm 1	398.2 \pm 0.5	2.3 \pm 0.1	3078 \pm 3

Estos parámetros mostraron que los valores de pH son variables en la mayoría de un intervalo de 7 y 9, de los cuales solo uno presentó pH ácido (muestra 2), en cuanto a DQO se obtuvo una concentración en un rango entre 1200 y 1800 mg/L, la cual es alta. La concentración de calcio va desde 20 a 400 mg/L, el rango de valores de turbiedad están entre 0.5 y 17 NTU mostrando el valor más alto en la muestra 1, y la conductividad que está entre 1500 y 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mostrando valores considerables en todas las muestras.

3.2 Determinación del proceso de membrana para la recuperación de agua

Los resultados obtenidos de la recuperación de agua se presentan en los 2 sistemas siguientes.

Sistema I. Tratamiento directo del efluente mediante un proceso de membrana

Los resultados de la caracterización a los permeados provenientes del proceso con la membrana en un tiempo de una hora y media se presentan en los porcentajes de remoción de los parámetros de calidad de los efluentes (Figura 1).

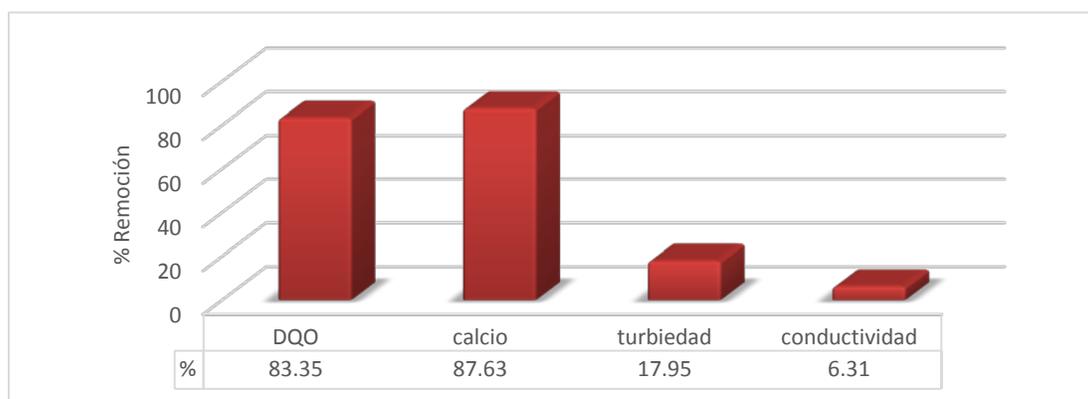


Figura 1. Porcentajes de remoción obtenidos mediante el tratamiento con membrana

Investigaciones realizadas en el tratamiento de efluentes han demostrado que tecnologías de separación como las membranas, han resultado muy eficientes como Sumisha et al., (2015) utilizaron membranas de ultrafiltración de polietersulfona (PES) modificadas con polivinilpirrolidona hidrófila (PVP) de 10 kDa, para el tratamiento de aguas residuales de un proceso. Obtuvieron una remoción de DQO de 88% y TDS de 82%, debido a la propiedad superficial mejorada de las membranas; tratamiento que requirió una modificación para alcanzar valores por arriba del 80% de remoción; al igual que en esta investigación, en la cual, se utilizó una membrana de UF de 6kDa para la remoción de DQO, calcio y turbiedad, y que presenta porcentajes de remoción similares en DQO. Lau et al., (2013) usaron tres tipos diferentes de membranas comerciales, es decir, UF (100 kDa), UF (30 kDa) y nanofiltración (NF) para tratar un efluente, la reducción de la DQO en NF mostró la mayor tasa de retención (70.9-91.5%) seguida por UF30 (54.9-83.9%) y UF100 (56.1-82.4%). NF mostró una tasa de separación de por lo menos 60% en conductividad en comparación con las membranas UF100 y UF30; en este caso, se trabajó con una membrana de 6 kDa, el cual está en el rango intermedio de las utilizadas por Lau y colaboradores, y comparando porcentajes de remoción de los parámetros medidos, se asemejan a las obtenidas mediante la prueba de NF, a excepción de la conductividad debido a la capacidad de retención de sales que la NF tiene (mayor a la UF).

Abdessemed y nezzal (2007) probaron un pretratamiento de desalación de agua de mar por ósmosis inversa, las características del agua son 55,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de conductividad y 8.4 NTU de turbiedad, con una membrana de UF se obtuvo un porcentaje de remoción entre el 73% y 90% de la turbiedad inicial, alcanzando las requeridas (menores a 1 NTU).

Sistema II. Proceso híbrido de coagulación-floculación con membrana

Los resultados de las pruebas de jarras utilizando una concentración de sulfato de aluminio de 10, 15 mg/L y 20 mg/L, se observó una coagulación y floculación notoria, mientras que para una concentración de 30 y 40 mg/L se obtuvo coagulación, pero sin la formación de flóculos, lo cual indica que la concentración entre 10-20 mg/L es la adecuada para el tratamiento, descartando las de 30 y 40 mg/L. De los anteriores resultados se eligió utilizar la concentración de 20 mg/L de sulfato de aluminio para llevar a cabo la coagulación-floculación del efluente, debido a que los resultados de la remoción de calcio fueron mayores para esta concentración. Los porcentajes de remoción de los parámetros de calidad de los efluentes, ocupando una membrana polimérica con sulfato de aluminio a la concentración de 20 mg/L, se muestran en la figura 2.

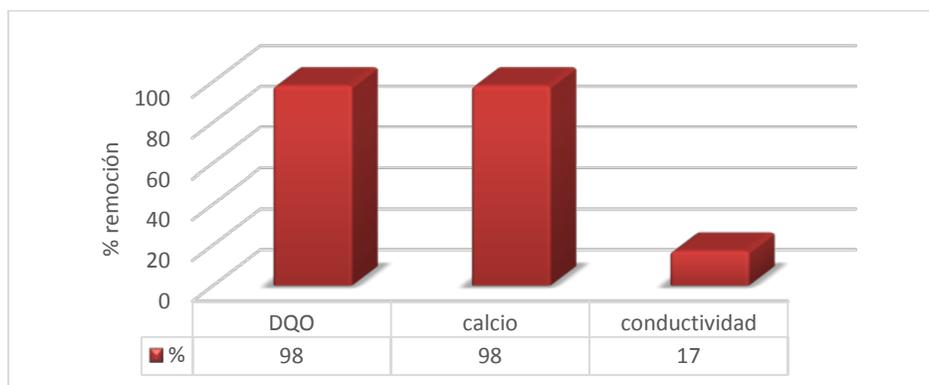


Figura 2. Porcentajes de remoción obtenidos mediante el proceso de membrana con 20 mg/L de sulfato de aluminio

Investigaciones realizadas para el tratamiento de efluentes con procesos híbridos de membrana, han resultado ser una alternativa para la recuperación de agua, como Ang et al., (2015) implementaron procesos híbridos de coagulación-membrana para el tratamiento, utilizaron quitosano y cloruro férrico, ambos coagulantes fueron capaces de eliminar el 90% de ácido húmico y turbiedad, efluente con calidad aceptable para el proceso con membrana, con el cual se eliminó casi toda la turbiedad y ácido húmico presente en el efluente, estos porcentajes de remoción se encuentran del 90%, al igual que en esta investigación que mediante el proceso híbrido de coagulación-membrana se obtienen porcentajes de remoción arriba del 90% en este caso de DQO y calcio. Rasouli, et al., (2017) utilizaron un proceso híbrido de coagulación-microfiltración (MF) para el tratamiento de aguas residuales oleosas donde encontraron que con una concentración de 200 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y la membrana cerámica de MF elaboradas con arcilla, zeolita y polvo de alúmina, se obtuvieron porcentajes de remoción del 98% al 99% de remoción de aceite, resultados que comparados con los realizados en esta investigación se encuentran en porcentajes similares de 98%, para los parámetros requeridos. Dotto et al., (2013) trató una mezcla de efluentes del proceso de obtención de quitina, con 300mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y redujo el 20% del total de sólidos, 89% de sólidos en suspensión y 85% de

turbiedad, el efluente resultante puede ser suministrado a un segundo proceso para obtener mejores valores de remoción y así reutilizar el agua obtenida del tratamiento.

4. CONCLUSIONES

Utilizando un proceso consistente en una membrana de UF donde la muestra del efluente fue suministrada de forma directa, el agua recuperada mostró porcentajes de remoción de DQO 83.35%, calcio 87.63%, turbiedad 17.95% y conductividad 6.31%. Utilizando un proceso híbrido coagulación-floculación-membrana, la calidad del agua recuperada mostro porcentajes de remoción de DQO de 98%, calcio 98%, conductividad 17%. Por tanto, el proceso híbrido tuvo una mejor remoción de contaminantes, reflejándose en la mayoría de los parámetros de calidad del agua, siendo mayores al 90%.

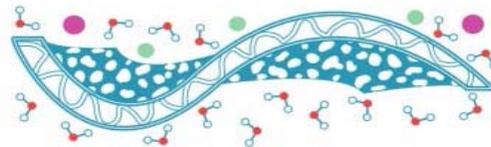
Sin embargo, ambos sistemas no mostraron una remoción importante de sales disueltas, lo cual se reflejó en la conductividad. La baja eficiencia en remoción de este parámetro se debe a la capacidad de separación de la membrana utilizada, por lo que se recomienda utilizar otra membrana de umbral de corte menor para obtener un mejor rendimiento.

Agradecimientos

Se agradece al Instituto Tecnológico de Toluca y a CONACYT por la beca otorgada para la realización de esta investigación.

Referencias

- [1] Division de Recursos Hidricos y Medio Ambiente. Criterios de calidad de aguas o efluentes tratados para uso en riego. Resumen ejecutivo. Departamento de ingeniera civil de la universidad de Chile, 2005.
- [2] Muro C., Escobar J., Zavala R.E., Esparza M., Castellanos J., Gómez R.M., García M. *Evaluación del proceso de microfiltración en un efluente residual de una industria alimentarias para su reúso*. Revista internacional de contaminación ambiental, 2009.
- [3] Koyuncu I., Sengur R., Turken T., Guclu S., Pasaoglu M.E. *Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration*, Istanbul Technical University, Civil Engineering Faculty, Environmental Engineering, Turkey, 2015; pp 83-128.
- [4] Cassano A., Rastogi N.K., Basile A. *Membrane technologies for water treatment and reuse in the food and beverage industries*, Institute on Membrane Technology, Italy, 2015; pp 551.
- [5] Kaya C., Sert G., Kabay N., Arda M., Yüksel M., Egemen Ö. *El tratamiento previo con nanofiltración (NF) en las pruebas de membrana integral de desalinización de agua de mar preliminar en Urla*, Ege University, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Esmirna, Turquía, 2015; pp 10-17.



TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE FENÓLICO MEDIANTE ULTRAFILTRACIÓN ASISTIDA MICELAR

Pedro Samuel Zaragoza López*, Claudia Rosario Muro Urista

Departamento de posgrado e investigación, Instituto Tecnológico de Toluca.

**e-mail: pzaragozal@toluca.tecnm.mx*

Resumen

En esta investigación, se probó un proceso de tratamiento de ultrafiltración asistida micelar en un efluente industrial fenólico escala laboratorio. El tratamiento consistió en utilizar un efluente en forma micelar para sustituir la nanofiltración comúnmente utilizada para remover el fenol, por un proceso de ultrafiltración.

El efluente micelar fue preparado mediante la solubilización del fenol en micelas del surfactante catiónico, Bromuro de hexadeciltrimetilamonio ((C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br). Posteriormente, el efluente fue alimentado a una membrana cerámica de ultrafiltración, llevando a cabo tres variantes en el proceso; 1) adicionando un electrolito, 2) modificando el pH, 3) combinación de las dos variantes anteriores. Como control se utilizó la ultrafiltración (UF) del efluente y la ultrafiltración micelar del efluente, sin llevar cabo ninguna variante en ambos casos. Para todas las pruebas realizadas, se consideraron parámetros de calidad del efluente de alimentación y tratado, así como parámetros de eficiencia del proceso de ultrafiltración. Resultado de esto fueron remociones arriba de un 90% en parámetros de control como DQO y fenoles totales

Palabras clave: ultrafiltración asistida micelar, efluente fenólico, membranas de ultrafiltración, remoción de fenol.

1. INTRODUCCIÓN

El fenol y sus derivados se encuentran en numerosos efluentes industriales debido a la elaboración de detergentes, pesticidas, colorantes, producción de resinas, plásticos, pinturas, aditivos para aceites y plastificantes, entre otros. Los problemas de disposición de este tipo de compuestos, regularmente conduce a su descarga en un río o algún otro cuerpo de agua, lo cual, contribuye a la contaminación del medio ambiente y particularmente es perjudicial a la salud humana.

Dentro de los procesos industriales donde el fenol se encuentra como parte de materia prima o subproducto dentro de la industria farmacéutica, perfumería, explosivos, resinas fenólicas, plásticos, textiles, petróleo, colorantes, cuero, papel, coquerías, destilerías de alquitrán, pesticidas y plaguicidas entre otras [1].

Actualmente se conoce que las industrias petroquímicas y de transformación del carbón descargan fenol, metilfenoles y en general alquifhenoles al agua. Mientras que las industrias de

colorantes pueden descargar fenol, nitrofenoles y dinitrofenoles además de fenoles polinucleares.

Debido a su toxicidad, corrosividad, difícil degradación y eliminación, hoy en día, el estudio de tratamientos eficientes de efluentes con fenoles es prioritario. A la fecha, se cuenta con diversas investigaciones sobre el tratamiento de algunos compuestos fenólicos utilizando procesos físicos, químicos y biológicos. Dentro de los tratamientos químicos se encuentran la oxidación húmeda, oxidación electroquímica, oxidación avanzada y degradación fotoquímica. Estos tratamientos, se basan en la oxidación del fenol utilizando sustancias altamente oxidantes, catalizadores, ozono y radiación ultravioleta, entre otras fuentes de luz [2].

La operación de los tratamientos antes mencionados, requieren de condiciones severas de operación en cuanto a presión, temperaturas y uso de sustancias químicas. Se ha encontrado que aquellos procesos de oxidación avanzada que requieren de condiciones más ligeras no son adecuados para tratar efluentes con altas cargas de estos contaminantes y solo llegan a remover hasta 150 mg/L [1].

Con respecto a los tratamientos biológicos, se han utilizado microorganismos que se nutren de los compuestos presentes en los efluentes, de tal manera que se forman aglomerados y pueden ser separados en forma de lodos [3].

La ultrafiltración asistida por micelas ha sido propuesta como un método factible para la separación de contaminantes orgánicos de corrientes acuosas, el cual consiste, en añadir cierta cantidad de agente micelar al medio acuoso contaminado, de tal forma que se garantice la formación de micelas. Los contaminantes, orgánicos o inorgánicos, se adsorben sobre las micelas; para posteriormente filtrar dicha solución con una membrana de tamaño de poro menor al de la micela, logrando separar la alimentación, en un permeado de menor concentración del contaminante con cierta cantidad de surfactante y un retenido con la solución micelar y el contaminante [4].

El objetivo de este trabajo fue evaluar el tratamiento de un efluente fenólico, cuya concentración de fenol es elevada, utilizando una membrana de UF auxiliada de soluciones micelares, a fin de aumentar los porcentajes de remoción del contaminante en cuestión:

2. METODOLOGÍA

Para llevar a cabo la investigación, se siguieron dos etapas. 1) Caracterización del efluente industrial. 2) Tratamiento del efluente mediante UF micelar. Enseguida se hace una breve descripción de cada una de las etapas.

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE INDUSTRIAL

Se contó con un lote de agua residual fenólica, proveniente de un proceso de una industria del Estado de México.

El efluente fue caracterizado de acuerdo a los parámetros y métodos que se indican en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de caracterización del efluente y los métodos para su caracterización. [5]

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

2.2 TRATAMIENTO DEL EFLUENTE MEDIANTE UF MICELAR

La membrana seleccionada para llevar a cabo la evaluación del tratamiento del efluente fenólico fue una membrana cerámica no comercial, identificada como C-0015, a escala laboratorio. En la tabla 2 se presentan las características de la misma.

Tabla 2. Características de las membranas de UF utilizadas

Membrana	Material	Configuración	Módulo	Umbral de corte (Kda)	Longitud (mm)	Área de filtración (cm ²)	Presión máxima (bar)
Cerámica C-0015	TiO ₂ y ZrO ₂	Tubular	Carcasa cilíndrica	15	297	55.98	7

El módulo con la membrana fue adaptado a un sistema de filtración tangencial, consistente en una bomba peristáltica unida al módulo de la membrana con el correspondiente tubo de material polimérico o mangueras y manómetros a la entrada y salida de la membrana, además de válvulas para controlar la Presión Transmembrana

Para la preparación de las soluciones micelares, se consideró una concentración de 20 mM del surfactante, disueltos en de 250 mL de efluente. Con ayuda de una parrilla de agitación se fueron mezclando ambos componentes a una temperatura de 25°C

Para los procesos de UF asistida micelar se consideraron tres variantes en el proceso; 1) adición de un electrolito, 2) modificación del pH, 3) combinación de las dos variantes anteriores. Como control se utilizó la UF del efluente y la UF micelar del efluente, sin llevar cabo ninguna variante en ambos casos.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACION DEL EFLUENTE FENOLICO

En la tabla 3 se presentan los resultados de caracterización del efluente referente a una muestra estudiada, se realizaron los análisis por triplicado, presentando un promedio. Es de apreciar que los parámetros de interés como DQO y fenoles totales presentan valores muy altos de concentración, dando a notar la grave problemática de este tipo de efluentes y que por ningún motivo deben ser vertidos en las redes de alcantarillado o algún cuerpo de agua.

Tabla 3. Resultados de la caracterización fisicoquímica del efluente fenólico

Fenoles totales Método colorimétrico (mg/L)	DQO (mg/L)	Turbiedad (NTU)	Conductividad (ms/cm)	Sólidos totales (g)	pH
21394	77290	9.40	80.20	189	6.8

3.2 TRATAMIENTO DEL EFLUENTE MEDIANTE UF MICELAR

Los resultados de esta sección corresponden a los procesos de UF asistida micelar, y a las variantes que se realizaron, que fueron, cambios de pH y adición de un electrolito.

En la tabla 4 se presentan los resultados de las condiciones de operación en los tratamientos de UF micelar con la membrana utilizada, denotando los tiempos de operación conseguidos, la PTM empleada en los experimentos así como la densidad de flujo de permeado.

Tabla 4. Características del efluente tratado con UF asistida micelar.

Muestra	Fenoles (mg/L)	DQO (mg/L)	Turbiedad (NTU)	Conductividad (ms/cm)	Sólidos Totales(g)
Control	1309	1574	135.5	2.9	17.5
EFLUENTE SURFACTANTE	1283	1365	480.2	2.70	16.6
EFLUENTE SURFACTANTE SAL	1195	1284	1155	23.9	18.2
EFLUENTE SURFACTANTE SAL pH 4	1183	1311	1098	1.90	17.5
EFLUENTE SURFACTANTE SAL pH 5	1192	1329	1053	1.04	17.2
EFLUENTE SURFACTANTE SAL pH 4	1228	1216	1117	1.17	16.8
EFLUENTE SURFACTANTE pH 5	1352	1459	1209	11.3	14.9
EFLUENTE SURFACTANTE pH 9	1280	1308	1327	19.5	14.6

Con respecto al comportamiento micelar que se presentó en el efluente fenólico por la adición del HDTMA, se establece que la formación de las micelas siguió un mecanismo inicial del tipo adsorción, ya que al agregar una cierta cantidad del surfactante este se localiza en la interfase del efluente, y posteriormente un mecanismo de asociación al superar la CMC del surfactante (092 mM/L), teniendo un tipo de asociación cabeza con cabeza, quedando las colas hidrofóbicas en el interior de la micela, debido a que es un efluente acuoso. En lo que se refiere al comportamiento de solubilización del fenol en las micelas del efluente esta investigación describe dicho comportamiento mediante dos mecanismos: 1) comicelización, en

la cual las moléculas de fenol actuaron como un co-surfactante en la solución micelar, debido a que el fenol también es una sustancia anfífila que se comporta como el surfactante. En este trabajo se considera que la comicelización se encuentra siempre presente en todos los experimentos. Existen autores [6] que aseguran que, es posible que la solubilización del fenol en el sistema micelar del surfactante describa también un mecanismo de interacción en función del cambio de pH. Cuando es neutro, las moléculas de fenol se encuentran preferentemente en la región exterior de la micela, es decir, en la interfase y por tanto se encuentren adsorbidas. Mientras que a pH básicos las moléculas de fenol desprotonadas se sumergen en el interior de la micela, como consecuencia de la fuerte interacción electrostática entre los iones fenolatos cargados negativamente y la carga positiva del grupo cabeza del surfactante catiónico.

Realizando una comparación con lo reportado por otros autores sobre investigaciones relacionadas con remoción de fenol mediante el uso UF asistida micelar, en la tabla 6 se presentan algunos resultados de interés:

Tabla 5. Investigaciones relacionadas con remoción de fenol mediante el uso de UF asistida micelar.

Autor/año	Membranas	Concentración inicial de fenol (mg/L)	Surfactante	Porcentaje de remoción
[7]	Acetato de celulosa de 1 kDa	1600	Cloruro de cetilpiridinio	75%
[8]	Acetato de celulosa de 1kDa,	150	CTAB	90%
[9]	Polisulfona 5 y 50 kDa	500	Cloruro de cetilpiridinio	85%
[7]	Acetato de celulosa de 1 kDa	1600	Cloruro de cetilpiridinio	75%
[8]	Acetato de celulosa de 1kDa,	150	CTAB	90%

Como se puede observar, las investigaciones realizadas coinciden en los resultados sobre la alta eficiencia que se alcanza con el uso de soluciones micelares con surfactantes para la remoción de fenol, mencionando que los autores ocuparon soluciones preparadas en sus trabajos, esto con la finalidad de tener un parámetro más de control, sin embargo, a medida que la concentración de fenol aumenta, la remoción disminuye. Estos resultados se atribuyen a la insuficiencia en la cantidad del surfactante para adsorber o asociar grandes cantidades de fenol, ya que para altas concentraciones sería necesario adicionar una cantidad mayor de surfactante para llevar a cabo la remoción, sin embargo, esta condición sería inoperable. En este trabajo la concentración de fenol es muy elevada al tratarse de un efluente real, por lo que para aumentar el porcentaje de remoción se necesitaría elevar la cantidad de surfactante, lo cual resultaría en un proceso no viable ni sustentable.

4. CONCLUSIONES

El efluente industrial estudiado se caracterizó por presentar altas concentraciones referentes a DQO y fenoles totales, con concentraciones 77290 mg/L de DQO y 21394 mg/L de fenoles totales. Para los tratamientos se seleccionó una membrana de UF cerámica, a escala laboratorio, la cual se encontró integra al momento de realizar los experimentos.

Respecto a los experimentos de UF micelar se consideraron las disoluciones del efluente-surfactante y se realizaron tres variaciones que fueron, efluente-surfactante adicionando cloruro de sodio, efluente-surfactante modificando el pH y efluente-surfactante adicionando cloruro de sodio y modificando el pH.

La calidad del efluente en todos los casos fue muy similar, obteniendo remociones de fenoles alrededor de un 94% y de un 98% respecto a DQO. Sin embargo, los tiempos de operación disminuyeron por la presencia del surfactante. Como consecuencia la UF directa, muestra un equilibrio entre una óptima calidad del efluente y una eficiente operatividad, por otro lado la UF micelar muestra una calidad superior en sus efluentes, pero una limitada funcionalidad.

Como sugerencias se podría considerar evaluar una concentración menor de surfactante para analizar si existe la posibilidad de mejorar la funcionalidad en el proceso micelar

Referencias

- [1] Sotto, D. A. Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y osmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos. Universidad Rey Juan Carlos. España, 2008.
- [2] Bódalo, A., Gómez, J.L., Gómez, E., Hidalgo, A.M., Murcia, M.D., Gómez, M. Eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales. *Revista Ing. Quím.* 431, 2008.
- [3] Zhang, W., Wei, G., Yan, D. Gemini micellar enhanced ultrafiltration (GMEUF) process for the treatment of phenol wastewater MOE Key Laboratory of Regional Energy and Environmental Systems Optimization, Resources and Environmental Research Academy, North China Electric Power University, Beijing, China. 2012; pp 102-206.
- [4] Philippetounissou, H., Ludwigrodehuser., Christiantondre. Ultrafiltration of Micellar Solutions in the Presence of Electrolytes. *Laboratoire d'Etude des Systèmes Organiques et Colloïdaux (LESOC), Université associée eau CNRS–No. 406,2 Université Henri Poincaré, Nancy I B.P. No. 239, 54506 Vandoeuvre-le`s-Nancy Ce`dex, France, 2011.*
- [5] Secretaria de economía, México. <https://www.sinec.gob.mx/SINEC/>
- [6] Hrenovic, J.; Rozic, M.; Ivankovic, T.; Farkas, A., Biosorption of phosphate from synthetic wastewater by biosolids. *Cent. Eur. J. Biol.* 2009 4(3), 397-403.
- [7] Syamal, M., S. De, and P.K. Bhattacharya. Phenol solubilization by Cetylpyridinium chloride micelles in micellar enhanced ultrafiltration. *J. Membr. Sci.*, 1995 37 : 99-107.
- [8] Jadhav, M., Szymanowski. Micellar enhanced ultrafiltration of nitrobenzene and 4-nitrophenol. Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznan University of Technology, Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, Poznan, Poland, 2004, 60-965.
- [9] Sabate, P., Agnieszka, S., Sinnaeveb, D., Maryam Hakimhashemia., Hans, Saveyna., José C. Martinsb., Paul Van der Meerena, NMR. Study of the influence of pH on phenol sorption in cationic CTAB micellar solutions. Particle and Interfacial Technology Group, Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Coupure Links 653, B-9000 Gent, Belgium, 2010.

ORGANIC MICROPOLLUTANT REMOVAL BY A NANOFILTRATION PILOT PLANT USED TO TREAT SPRING WATER FROM A WASTEWATER-IRRIGATED VALLEY

Alma Chávez⁺* Francisco J. Torner*, Daniel Sánchez* and Blanca Jiménez*

**Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad Universitaria, Av. Universidad 3000, Coyoacán 04510 México, D.F., México.*

*⁺ Corresponding author. (e-mail: AChavezM@iingen.unam.mx)
Tel. +52 (55) 56233600 ext 8682*

Abstract

The abundance of freshwater springs in the Tula Valley is well documented. Large quantities of untreated wastewater from Mexico City are used for irrigation purposes, with the resultant emerging springs. Studies are needed to assess how safe water is to be supplied to the community. Comparative membrane studies were done on lab-scale, from which NF270 membrane was selected for a pilot plant in situ (critical flux $185\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$). The system was successful at removing natural organic matter, hardness and pathogenic content. On-site membrane pretreatment using microfiltration and softening allowed moderate recoveries (60%) and slow permeate flux losses ($124\text{-}90\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$). Micropollutant (MP) removal was greater than 90% for most of the pharmaceuticals, hormones and phthalates using spiked spring water. However, moderate and variable removals were found when the concentrations of MPs were very low. Molecular structure and hydrophobicity were loosely related to the removal rates of the compounds evaluated, however an accumulating effect on the membrane might be key for higher MP removals. A threshold of concentration could have to be overcome to allow the removal process to achieve a better performance. In consequence, optimization of a large-scale process is the next step to take.

Keywords: nanofiltration; organic micropollutants; pathogens removal; potabilization; spring water.

1. Introduction

Located 90 km north of Mexico City, the *Tula Valley* receives more than $50\text{m}^3\text{s}^{-1}$ of wastewater that has been reused for agricultural irrigation without treatment for more than 100 years^[1]. The use of this wastewater has resulted in significant effects on the soil and crop production of the region. In addition soil infiltration rates of $25\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ^[1], leading over time to the appearance of springs that are used today as fresh water sources by local communities^[1]. In the future, this spring water may be used to supply Mexico City increasing demand originated as a consequence of overexploitation of local aquifer. However, currently there are concerns over the safety of using it as a local water supply source. Due to the high concentration of several organic

compounds present in the irrigation wastewater^[2], the persistence of different organic micropollutants in the springs is seen as an issue, together with the potential impacts on the environment and human health^[3,4,5]. In the case of the Tula spring water, variable concentrations of such compounds have already been found both in surface- and ground-water^[1,2].

Although the content of many micropollutants (MPs) in drinking water has not been regulated, there is a common understanding regarding the need to remove them. This has led to evaluate membrane systems for the organic MPs removal. Studies of wastewater treatment processes using ultrafiltration (UF) membranes have demonstrated their low capacity for removing various MPs unless an additional process (such as a biological type) is associated with them^[6,7,8]. Both reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) have proven to be significantly effective for the removal of MPs^[9,10,11], but there is usually a variable outcome. Removal percentages change depending on the membrane and the characteristics of the water to be treated. Besides simple filtration, depending on average pore diameter, membrane removal mechanisms include the retention of pollutants based on surface charge interactions and sorption phenomena^[12,13]. Given that even RO membranes (with the smallest pore diameter between 1-5 nm) have not always achieved complete retention of diverse MPs, defining the filtration rate and detection threshold of such compounds for a particular system is crucial to establish the effectiveness of the membrane process.

Several bench-scale studies concerning membrane capabilities have been conducted^[14,15,16,17,18] but only few pilot plant or large-scale operations have been described in terms of MPs removal^[19,20,21,22]. Moreover, changes in configuration from bench-scale systems to larger ones might not yield the same outcomes in terms of operational flux, pressures and maintenance needs.

The Tula Valley, given its long history of wastewater irrigation, faces the challenge in the near future of supply the local population with safe water originating from springs containing MPs. As a consequence, feasible process options are required to achieve it. In this work we focused on the capabilities of three NF membranes to remove MPs, starting with a lab-scale system, and scaling up to an on-site pilot plant in order to determine the MPs and conventional contamination removal, as well as operating conditions over time. A commercial membrane size was identified as a starting point prior to large-scale operation.

2. Materials and Methods

2.1 Lab-scale experimental

Initial lab-scale experiments were performed to establish the membrane retention capability of selected organic MPs. An Osmonics® SEPA CF testing unit for flat sheet membranes and spiked spring water was utilized for this purpose. Given the significant hardness of the water as well as its variable natural organic content, prior microfiltration and a chemical softening step were needed to prevent the test membrane from clogging and fouling. The softening chemical doses were optimized (results not shown) and carried out by adding 800mgL⁻¹ of calcium hydroxide (Ca(OH)₂) and 390mgL⁻¹ of sodium

carbonate (Na_2CO_3), together with subsequent 0.45 μm filtration and pH adjustment to 7.0. The spiked quantities of MPs are presented in Table 1 in the results and discussion section.

Three different flat sheet NF membranes were tested: Dow-filmtec NF90 and NF270, and ESNA1-LF from Nitto Denko Hydranautics. The lab-scale comparison determined MPs removal capability as well as critical flux rates. These were conducted by applying the method developed by Espinasse *et al.*^[23], varying operating pressures onto the membrane and measuring the effect on the permeate flux. In all cases, the membrane had an effective transport area of 137cm². The average molecular weight cut off of NF90 and ESNA1 was 200Da, and 170-200Da for NF270. All of the membranes utilised had a manufacturer's reported operating tolerance of $T < 45^\circ\text{C}$, $P_{\text{max}} = 600\text{psi}$ and pH 2-11, except for ESNA1 with a pH range of 3-10. Temperature was kept for all of the runs at 20°C and pressure was properly controlled.

2.2 Experimental pilot plant

Based on lab-scale flux results, the 4in diameter spiral wound NF270 membrane (size 4040) was selected to scale up the process and be tested *in situ* at the Cerro Colorado spring in the Tula Valley. The pilot plant consisted of a membrane unit with a stainless steel cylindrical housing built to fit the 4040 spiral membrane. The effective transfer area was 7.6m². Besides the pumping equipment, the process consisted of two pretreatment stages: a low-pressure microfiltration unit with four layers of polypropylene (100–200 μm) to reduce natural organic matter content, and a softening stage prior to the membrane inlet (Figure 1). The softening system was an automatic dual ion exchange unit with resin autoregeneration utilizing NaCl brine solution and 30,000 resin grains in each softening tank. The dual tank guaranteed a non-stop softening operation throughout more than 750 hours of pilot plant study.

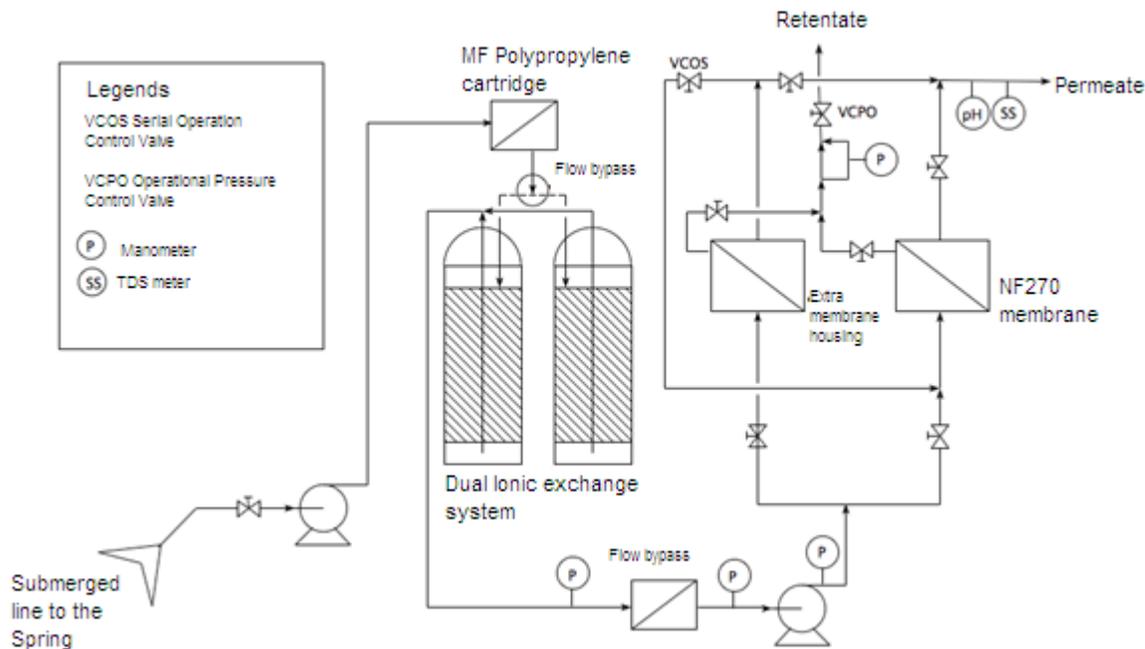


Figure 1. Operational diagram of the pilot plant installed at Cerro Colorado spring.

The average flow inlet for the pilot plant was $25 \pm 1 \text{ Lmin}^{-1}$ and was kept constant throughout the entire study. This was achieved using a 1.5hp centrifuge pump with the intake positioned in the spring and a jet pump after the softening process to create extra pressure across the membrane. The retentate/permeate ratio depended on the operating pressure and the degree of fouling, but no cleaning aeration or chemical treatment was applied to the membrane during the entire field operation. System variables were followed on-site with suitable manometer and flowmeter instrumentation as well as permeate pH and TDS sensors.

2.3 Analytical techniques

For the lab-scale experiments, samples of the inlet water and membrane permeate were taken. For the pilot plant process, the sampling points were raw spring water, the stream immediately after the microfiltration and softening stage, the membrane retentate, and the membrane permeate. Samples were taken and transported in icepacks to the laboratory for determination of physicochemical parameters (TDS and total hardness) and 14 MPs content. TDS and chemical oxygen demand (COD) were measured using *Standard Methods*^[24] numbers 2540 C, 2340 C and 5220 C, respectively. pH and conductivity were determined using a multiparameter testing equipment OAKTON PC 450.

Microbiological content analysis was carried out in triplicate with a total of eight organisms determined for each sample. These included bacteriophages, faecal coliforms, *Enterococcus faecalis*, *Salmonella* spp., spores of *Clostridium perfringens*, cysts of *Giardia* spp., oocysts of *Cryptosporidium* spp., and helminth eggs. Analytical techniques were those described in the *Standard Methods*^[24], unless otherwise indicated: *Clostridium perfringens* (spores) using the UK National standard method^[25]; bacteriophages with the dual layer method ISO 10705 with *E. coli* WG5^[26]; *Giardia* spp. and *Cryptosporidium* spp. with the epifluorescence method 1623^[27,24]; and helminth eggs with the US E.P.A. method^[28]. For all biological methods the limit of detection was zero organisms (or not detected) except for helminth eggs which was defined as 0.2 egg per liter with a recovery efficiency of 82%^[29].

For MPs, previously filtered triplicate samples were stabilized at pH 2 and then passed through OASIS HLB cartridges (Waters, USA). Subsequently, MP concentrations were determined using the methodology developed by Gibson *et al.*^[30]. The MPs studied in this work were selected as a heterogenic group in terms of source (metabolite, pharmaceuticals, antibacterial, plasticizers, surfactants and hormones) and in terms of their physicochemical properties. The studied compounds were: Bisphenol-A (BPA), Bis-2-Ethyl-Hexyl-Phthalate (DEHP), Butyl-Benzyl-Phthalate (BBP), Carbamazepine (CBZ), Diclofenac (DCF), Estrone (E1), 17 β -Estradiol (E2), Gemfibrozil (GFZ), Ibuprofen (IBU), Naproxen (NPX), a mixture of Nonylphenols (NPS), Salicylic acid (SLC) and Triclosan (TCS). MPs measurements were made on a HP6890 gas chromatograph coupled to a HP5-MS fused silica column (30mX0.25mm, 0.25mm film thickness) tandem HP5973 mass selective detector. Single ion monitoring (SIM) was used for quantitative analysis.

Clofibric acid (100ng), [²H₄]4-*n*-Nonylphenol (100ng) and [²H₄]DEHP (100ng) were used as internal quantification standards. All of the MPs studied and the derivatization agents (MTBSTFA with 1% *tert*-butyldimethylsilylchlorane and BSTFA with 1% trimethylsilylchlorane) were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). All solvents were HPLC grade from Burdick and Jackson (Morristown, NJ, USA). Deuterated estrogens, [²H₄]estrone, [²H₄]17 β -estradiol were obtained from Cambridge Isotopes (Andover, MA, USA).

3. Results and Discussion

3.1 Lab scale experimental

A comparative performance assessment of membranes ESNA1, NF90 and NF270 was carried out using the flat sheet lab-scale equipment. The high concentrations of calcium ($245 \pm 12.2 \text{mgL}^{-1} \text{CaCO}_3$) and magnesium hardness ($98 \pm 9.7 \text{mgL}^{-1} \text{CaCO}_3$) in the water, made prior chemical softening treatment necessary in order to reduce membrane scaling by salt deposition. The critical flux values obtained were $75 \pm 2.2 \text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$, $68 \pm 0.4 \text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ and $185 \pm 5.3 \text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$, with pressure ranges of $65.3 \pm 18.9 \text{psi}$, $91.4 \pm 20.3 \text{psi}$ and $81.3 \pm 24.7 \text{psi}$ for the ESNA1, NF90 and NF270 membranes, respectively.

Subsequent experiments were conducted with the same flat sheet test equipment to determine MPs removal. The compounds included in this study are listed in the previous section along with their acronyms. Given the variable and low concentrations of these compounds in the spring water^[1,2], it was spiked with additional concentrations (Table 1) of each MP to better observe removal capabilities. The concentrations in the water were kept well above the limit of detection (LOD) of the relevant analytical technique^[30]. The added concentrations were selected to be approximately 10% of the average concentration of the compounds in the raw wastewater of Mexico City.

Table 1. MP concentrations in the raw spring water, experimentally spiked spring water, and LOD of the analytical technique for each compound.

Compound	Raw spring water concentration (ng L ⁻¹)	Added Concentration (ng L ⁻¹)	Limit of detection (LOD)*
BPA	55±5	200	0.5
DEHP	87±7	700	0.5
BBP	20±4	170	0.5
CBZ	<LOD	280	0.05
DCF	97±2	300	1
E1	<LOD	5	0.005
E2	<LOD	5	0.005
GFZ	<LOD	10	0.5
IBU	86±5	300	0.25
NPX	49±7	1100	0.25
NPS	21±3	2200	40
SLC	<LOD	5000	0.25
TCS	4±0.9	120	0.1

* by Gibson *et al.* (2007)

The MPs removal experiments yielded slight differences among the tested membranes for most of the compounds determined (Figure 2). Pharmaceuticals were successfully removed by over 80% in general. However, with the exception of TCS, a lower performance was identified for the ESNA1 membrane, especially for CBZ. GFZ and hormones (E1 and E2) were poorly removed by the three tested membranes. BPA as well as phthalates (BBP and DEHP) and the mixture of nonylphenols (NPS) were removed highly successfully.

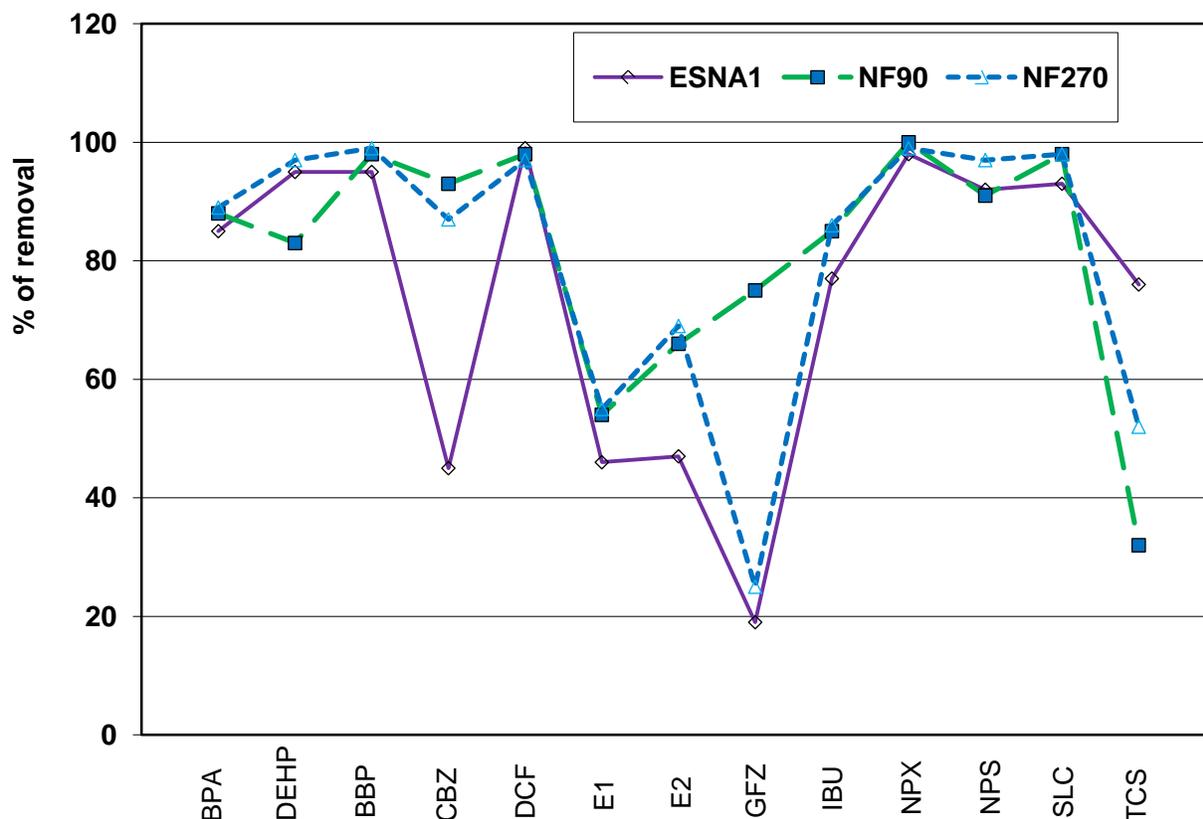


Figure 2. Comparative MPs removals from spiked spring water using flat sheet membranes ESNA1, NF90, and NF270 at lab-scale.

No clear relationship was identified for any of the MPs between their removal percentage and molecular hydrophobicity or the functional groups present on the molecule. However, poor removal of TCS and E2 could be related to the short time period of the lab-scale experiments. In consequence these conditions did not allow an accumulation over the membrane that could lead to steric effect retention into the pores^[15,31]; it is noticeable that the lowest removals were obtained for those MPs with the lowest feed concentrations (TCS, GMZ and hormones). According to some previous studies with hormones and other MPs, saturation equilibrium of the MPs onto the membrane was established

before constant removal efficiency was obtained^[31,17]. Therefore, apparently, the removal of many compounds depends on accumulation in order to reach the aforementioned equilibrium. A threshold concentration is obtained in the membrane permeate even when such equilibrium has been reached^[31]. Thus, if the concentration of the compound to be removed is too low, saturation of the membrane might not be reached, leading to variable retention effectiveness.

Though removal rates were similar for the three membranes, NF270 was selected to be used at pilot plant scale mainly because of the higher critical flux obtained at lab-scale, which was expected to allow a wider operational flux range.

3.2 Pilot plant performance with spiked spring water

The NF270 membrane pilot plant was assembled and its operational effectiveness evaluated before it was transported and installed *in situ* (at Cerro Colorado spring, as mentioned previously). Hydraulic tests with tap water were made to determine pressure/flow ratios (Figure 3), with the minimal operational pressure of the equipment set at 60psi, obtaining a recovery fraction of 0.29. At 120psi, permeate fraction recovery was 0.51, and at 180psi it was 0.85. However, although a high recovery was desirable, possible limitations were identified regarding the critical flux obtained at flat sheet lab-scale. Thus, optimization of the prior softening step was needed to ensure minimal scaling and maximum operating pressure, and a minimum of 50% of permeate was sought so the operating pressure had to be kept between 120psi and 180psi.

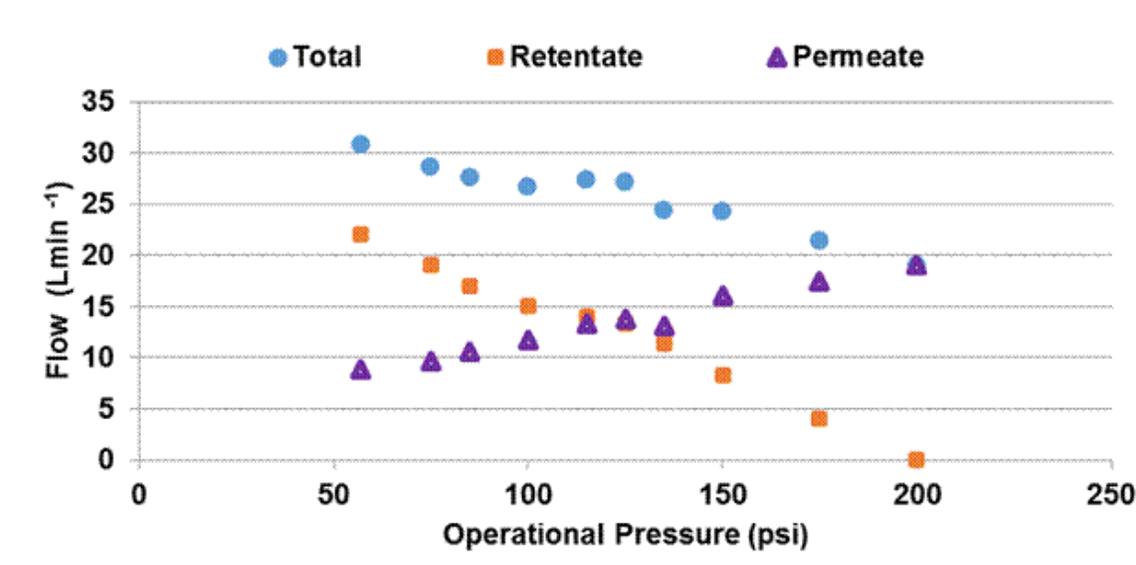


Figure 3. Operational pressure and flow capability of the pilot plant using a NF270 4040 membrane module at 20°C

Spring water softening for the pilot plant evaluation was made using chemical hardness precipitation. Doses of $800 \text{ mgL}^{-1} \text{ Ca(OH)}_2$ and $390 \text{ mgL}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ were used to reduce hardness to a total value below $100 \text{ mg CaCO}_3\text{L}^{-1}$. Hardness precipitation and filtration with $0.45 \mu\text{m}$ were applied to the water. With this softening procedure, raw spring water calcium hardness was reduced from an average of $607 \text{ mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$ to $108 \pm 2.5 \text{ mg CaCO}_3\text{L}^{-1}$, and magnesium hardness from $74.9 \text{ mg CaCO}_3\text{L}^{-1}$ to $24.7 \pm 0.7 \text{ mg CaCO}_3\text{L}^{-1}$. During the softening step, conductivity increased from $1372 \pm 143 \mu\text{S cm}^{-1}$ to $1826 \pm 1.5 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Afterwards, short-term experimental runs were conducted in which softened spring water was spiked to determine MPs removal capability. Raw spring water had higher concentrations of some MPs than those in the flat sheet test, in part due to the variable behavior of the MPs in the spring water. However, concentrations were found to be considerably lower (Table 2) than those in the wastewater that enters the valley daily and recharges its aquifer. This confirms that the crop irrigation and soil barrier is fairly effective at removing most of the MPs, with only trace quantities remaining in the springs. Phthalate concentrations were the exception, with values above 1000 ng/L in the raw spring water.

Spiking the samples helped to better determine the membrane effectiveness and over 90% of most of the MPs were removed. As expected from the previous flat sheet tests, very high rates of removal of pharmaceuticals (CBZ, DCF, IBU and NPX) were obtained with the exception of GFZ for which even in spiked water very low concentrations were detected in the feed stream. SLC was significantly high in the spiked water but the removal only reached 91%.

Table 2. MPs content in raw and spiked spring water and its removal by the NF270 membrane at pilot plant scale.

Compound	Raw Spring water (ngL^{-1})	Softened/Doped Spring water (ngL^{-1})	NF270 permeate (ngL^{-1})	% Removal	P_{ow}^*
BPA	1004 ± 60	10825 ± 2006	2554 ± 292	76	3.32
DEHP	2008 ± 1330	3587 ± 0	277 ± 213	92	9.64
BBP	77 ± 0	20422 ± 627	<LOD	100	4.77
CBZ	<LOD	1087 ± 52	<LOD	100	2.45
DCF	<LOD	926 ± 94	12 ± 0	99	4.51
E1	<LOD	115 ± 75	<LOD	100	4.15
E2	<LOD	59 ± 7	<LOD	100	3.94
GFZ	3.4 ± 0.8	9.6 ± 2.6	7.7 ± 3.5	19	4.77
IBU	2.4 ± 1.1	366 ± 10	5.6 ± 2.2	98	3.97
NPX	13 ± 4	2153 ± 31	24 ± 11	98	0.22
NPS	163 ± 4	899 ± 42	135 ± 7	85	5.76
SLC	11 ± 1.2	4214 ± 179	378 ± 94	91	2.26
TCS	218 ± 139	1185 ± 12	235 ± 21	80	4.7

*a[32], b[22], c[14], d[15], e[18], f[33]

It is important to point out that some of these compounds might be effectively removed not only because of pore size exclusion, but also by surface interactions and membrane saturation as described previously. It is known that surface interaction and even degradation potential are enhanced when a biofilm is present between the stream and the filtering membrane^[34]. In the case of the spring water, the bacterial content is minimal as will be shown, so there is little chance of obtaining a biofilm that might result in greater retention capability. Thus, with regard to removal, direct interaction between the membrane and the MPs becomes the most significant cause of removal.

SLC had a moderately high removal of 91%. Its molecular size, adsorption capability onto the membrane and its concentration levels may have played a role in its removal. Pharmaceuticals (CBZ, DCF, IBU and NPX) were much better removed having slightly higher molecular sizes.

TCS, BPA and NPS displayed moderately high removals, while phthalates and hormones were significantly removed. DEHP had a permeate concentration of 277ngL^{-1} that could be considered as it's a passing-through concentration when higher feed quantities are present. Regarding the octanol/water partition coefficients (P_{ow} , Table 2), large hydrophobic molecules with many rings and/or branches are as likely to be removed as hydrophilic molecules like pharmaceuticals, as long as sufficient saturation concentrations are reached. Once again higher concentrations might result in higher removal potential, because of an accumulating effect of such compounds onto the membrane. For example, hormone (E1 and E2) removals were found to be better at higher concentrations for the pilot plant than for the flat sheet lab module. Similar results were found for TCS. 50% of an inlet concentration of 120ngL^{-1} was removed by the flat sheet module, while 80% of a concentration ten times higher was removed by the pilot plant, leaving more than 200ngL^{-1} in the permeate. GFZ had the lowest removals, and also the lowest concentrations in both experimental stages. Thus, concentrations in water, especially where a biofilm is absent, could determine a removal potential given the complex interaction with the membrane and among the different molecules that are intended to pass or not pass through the membrane pores. This observation is confirmed by the saturation results presented for hormones in previous work^[31,17]. These spiked spring water studies helped to confirm the removal capabilities of the NF270 membrane for MPs, but it appears that the concentration thresholds present an issue which must be considered to achieve successful treatment. Following this off-site operational test the pilot plant was moved to field operation.

3.3 In situ Pilot Plant operation

The pilot membrane was installed at *Cerro Colorado* spring in the *Tula Valley*. Given the presence of algae and natural organic matter in the spring water, a microfiltration step was installed between the inlet pump and the softening step, as shown in Figure 1. For practical operational reasons, the softening process in the field was not driven by chemical precipitation with lime. A continuous resin exchange system was preferred as described in the methodology section. The pilot plant was operated for approximately 750 hours to evaluate permeate quality and operational constraints as a first indication of future large-scale feasibility. The softening process was initially tuned according to the

inlet pump supply, and then critical flux tests were carried out for the membrane module to determine operational conditions. A pressure range of 50psi to 200psi was applied over intervals of 3 to 6 hours, yielding flux values between $54\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ and $111\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$, with no clear critical limit of operational flux or pressure, possibly because operation was continuously below the critical flux obtained in the lab-scale tests on the spring water ($185\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1} = 5.13 \times 10^{-5}\text{ms}^{-1}$). This was attributed to the previous microfiltration and softening steps, which created effective barriers to particulate matter and resulted in hardness reduction. Considering the likely low concentrations of MPs in the spring water, a moderate membrane feed pressure of 170 psi was selected with a 60% recovery as standard, maintaining a constant inlet flow of 25Lmin^{-1} .

Conventional performance parameters are comparatively similar in terms of the mean estimated throughout the entire operation; therefore the obtained values are showed in Table 3. Organic matter content was determined as COD, with significantly high values (33mgL^{-1}) in the spring water, and no reduction after the softening step; however, the NF process was able to decrease COD by 84%. pH was practically constant with only a slight reduction in the permeate stream due to partial demineralization, as evidenced by decreases in conductivity and TDS. Partial conductivity removal was expected, as shown in previous study^[18], and it was seen as a beneficial attribute of the process, perhaps rendering the re-mineralization of the permeate stream unnecessary.

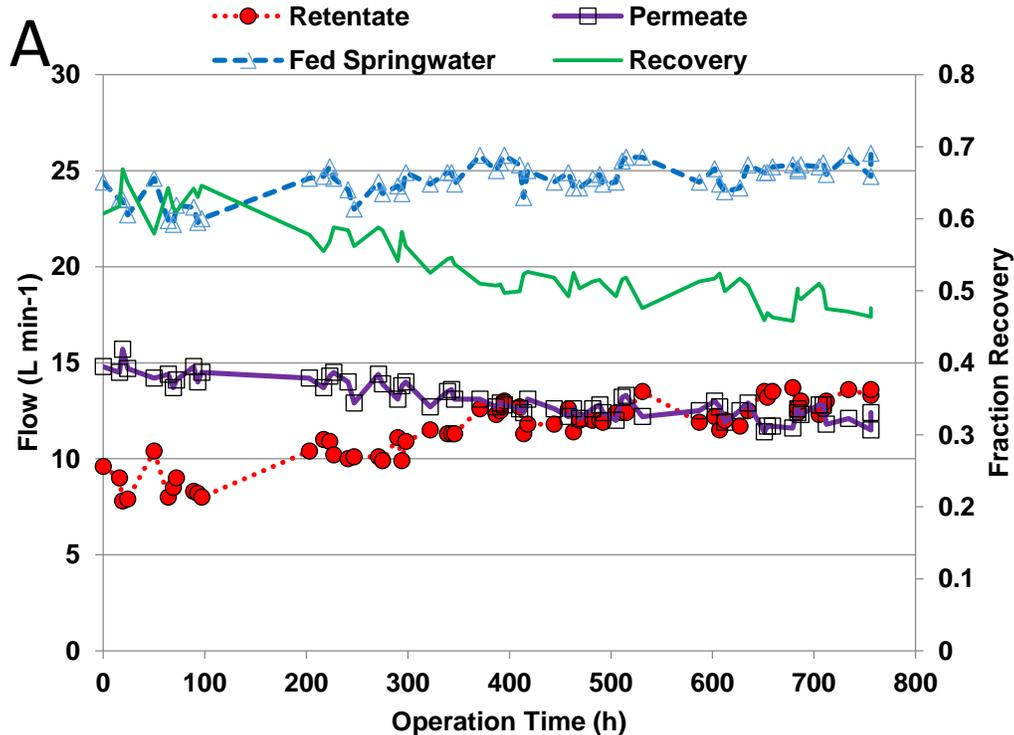
Total hardness was effectively reduced by the softening system, but a high standard deviation was obtained for the softening outlet and the retentate stream, given some efficiency fluctuations recorded along the operation stream (Table 3). At the same time, this proved the hardness removal capability of the membrane because permeate values remained constant despite such variations.

Table 3. Physicochemical parameters estimated along the operation of the NF270 membrane.

	Raw spring water (mean \pm SD)	Softened spring water (mean \pm SD)	Permeate (mean \pm SD)	Retentate (mean \pm SD)
pH	7.34 \pm 0.34	7.26 \pm 0.07	6.91 \pm 0.18	7.43 \pm 0.13
Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1372 \pm 304	1283 \pm 153	497 \pm 131	2240 \pm 555
TDS (mg L^{-1})	1083 \pm 62	1110 \pm 93	458 \pm 81	3887 \pm 1786
Total Hardness ($\text{mgCaCO}_3\text{ L}^{-1}$)	574 \pm 261	132 \pm 167	17 \pm 9	256 \pm 301
COD (mg L^{-1})	33 \pm 10	37 \pm 7	5.5 \pm 1.5	63 \pm 13

The feed flow remained practically constant through the operation (Figure 4A), while recovery slowly reduced from an initial value of 60% to almost 45% at the end of more than 700 hours of treatment. Initial flow of retentate increased and slightly overtook the permeate flow values as the membrane worked continuously without any interim maintenance. The maximum permeate flux obtained under operational conditions was $124\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1} = 3.44 \times 10^{-5}\text{ms}^{-1}$, and was slowly decreased to a minimum

registered value of $90\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1} = 2.52 \times 10^{-5}\text{ms}^{-1}$ after more than 700 hours (Figure 4B). These results showed that for the specific case of the Tula spring water, suitable pretreatment makes a continuous cleaning strategy for the membrane unnecessary, at least for the first 200 hours of operation, when moderate pressure and recovery are maintained. Nevertheless, for a permanent large-scale system, higher pressures and recoveries have to be sought to optimize the process; thus, a cleaning and maintenance strategy might be helpful to obtain similar flux loss performance and better recovery at the same time. This is feasible given the fact that 60% recovery was obtained well below a critical flux, and considerably beneath the maximum allowable pressure for the membrane (600psi). It therefore appears that there is still plenty of opportunity for operational optimization adjustments.



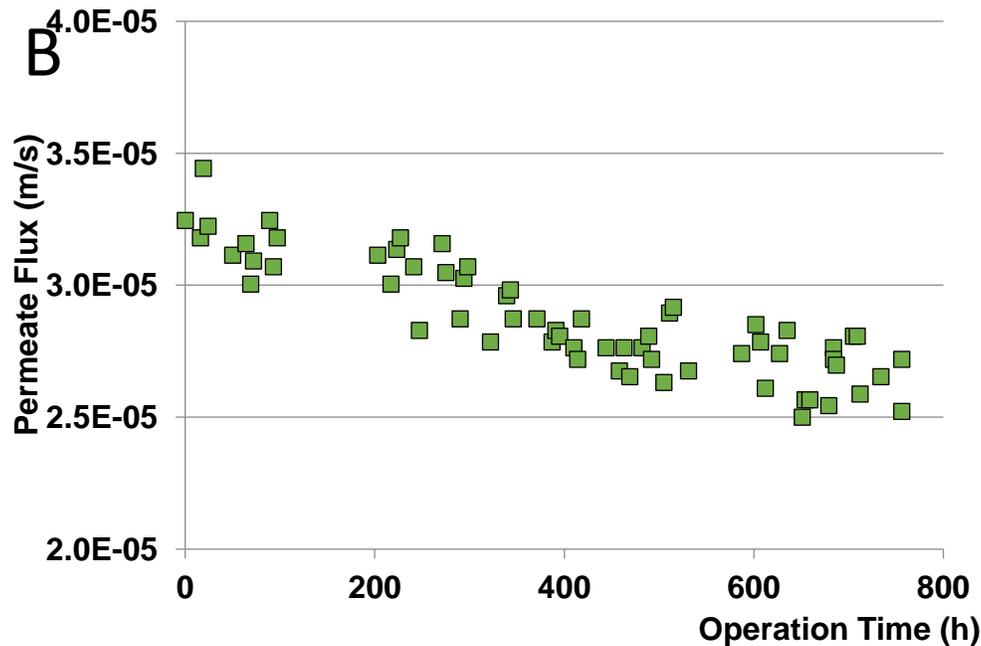


Figure 4 A. Pilot plant stream flow performance throughout the experimental period. B. Permeate flux throughout the pilot plant operation.

Additional samples were taken to determine the performance of the NF270 membrane for pathogen removal, and make a direct comparison with the current spring water treatment process, which consisted only of chlorine disinfection to be supplied to the local communities. For the microorganisms determined, only a moderate number were detected in the raw spring water: faecal coliforms ($14.3 \pm 2.9 \text{CFU}100\text{mL}^{-1}$), *Enterococcus faecalis* ($1.7 \pm 0.6 \text{CFU}100\text{mL}^{-1}$), *Salmonella* spp. ($1.7 \pm 1.2 \text{CFU}100\text{mL}^{-1}$), spores of *Clostridium perfringens* ($9.7 \pm 1.5 \text{CFU}100\text{mL}^{-1}$), cysts of *Giardia* spp. ($2.5 \pm 0.7 \text{CystsL}^{-1}$), and oocysts of *Cryptosporidium* spp. ($3.0 \pm 0.0 \text{OocystsL}^{-1}$). Any of these pathogens were detected in the membrane permeate. For chlorination of the spring water, most of them were eliminated with exception of $2.0 \pm 0.0 \text{cystsL}^{-1}$ of *Giardia* spp. and $0.5 \pm 0.5 \text{oocystsL}^{-1}$ of *Cryptosporidium* spp. The NF270 system proved to be reliable in terms of natural organic matter and pathogen content removal. Additionally, certified lab analysis for organo-chlorine compounds was made at the outlet of the chlorination facility and none were detected. This provided a positive assessment of the state of the current process provided by the local water supplier. However, some disinfection dosage adjustments were recommended to the site's administrators with regard to microorganism removal results.

MPs removal from raw spring water during the field operation was much more challenging given the low concentrations found. Most of the pharmaceuticals and hormones studied were not detected, and the only compounds detected from the original list were at significantly lower and variable concentrations. MPs were determined on five sampling occasions throughout the operation: at initial start-up time (zero hours), then 200, 380, 580 and 750h. The maximum concentrations found (Table 4) seemed to be very close to the treatable threshold regarding the values obtained in the permeate when the feed concentrations are much higher. This was evident with regard to the moderate or low removals obtained under natural concentrations, where BPA seemed to be the best removed compound. DEHP was not removed at all, and it is noticeable that its concentration in the raw spring water as in the other process streams, is very close in magnitude to the remaining permeate concentration reported for the spiked water experiment. Thus, most of the concentrations obtained in the spring water during the entire operation seemed to be too low and removals much more variable. It appears that the NF process could be more effective above a certain concentration threshold that might be different for each compound. Thus, given their low concentrations, the accumulating mechanism in the membrane and possibly some steric/surface interactions that might help the removal process were absent or incomplete, leading to some removal, but not as high as expected.

Regarding the accumulation phenomenon, all of the concentrations obtained from the process streams were considered to calculate an accumulation rate with the following rationale: $S_i = C_{ia}V_a - C_{ip}V_p - C_{ir}V_r$, where C_i is the concentration of the compound "i", V the volumetric flow of each process stream, and a , p and r , defined for the feed, permeate or retentate, respectively. S_i is the accumulation rate in the system, in other words, how much of the compound is supposed to remain in the membrane domain throughout the operation, according to the experimental MPs concentrations in outlets and inlet. A calculated accumulation rate for the maximum obtained concentrations is presented in Table 4, and it is assumed to be the instant accumulation rate given the maximum concentrations detected throughout the entire operation. This instant rate is mostly positive for all the significant removals obtained, suggesting that positive accumulation is occurring according to the mass balance, with accumulation favoring removal. On the other hand, the poorest removals are related to a negative instant accumulation rate. All of this is in accordance with the prior observations regarding the need for an accumulating effect in order to reach equilibrium in the removal process. The variability and low concentrations found in the spring water in general prevent such accumulation.

Table 4. Maximum MPs concentrations for the NF270 membrane pilot plant operation at the Cerro Colorado spring.

Compound	Raw spring water (mean±SD)	Softened spring water (mean±SD)	Permeate (mean±SD)	Retentate (mean±SD)	Removal %	Accumulation at max. concentration (ngmin ⁻¹)	Mean Accumulation ±SD (ngmin ⁻¹)	water Mass flow (ngmin ⁻¹)
BPA	202±3	21±0	3±0	325±20	98%	1770	-715 ±2200	1349
DEHP	620±142	516±84	740±68	437±144	0%	-22	-721 ±1689	5176
BBP	4±1	6±1	2±1	5±5	50%	20	-1041±1785	56
NPS	63±8	78±12	60±12	98±6	5%	-963	-3260±4657	862
SLC	210±20	133 ±36	167±6	29±25	20%	2368	-278±2089	1316
TCS	30±3	<LOD	14±12	17±6	53%	354	-894±1442	197

Regarding the MP measurements throughout the operation of the pilot plant, there was considerable variability with often very low concentrations. The average of the instant accumulation rates (Table 4) was found to be negative. This might be due to the overall balance of the system in which very low accumulation is present and may explain the mostly low removals in comparison with the spiked water experiments. If all of the instant accumulation rates are gathered for the detected compounds (Figure 5), it is noticeable that most of them are in the negative range, meaning that the retention capability of the membrane is very low. This leads to removal percentages with considerable variability especially if spring water concentrations are very close to the limit of detection, or even within a detectable but low range ($\leq 10\text{ngL}^{-1}$).

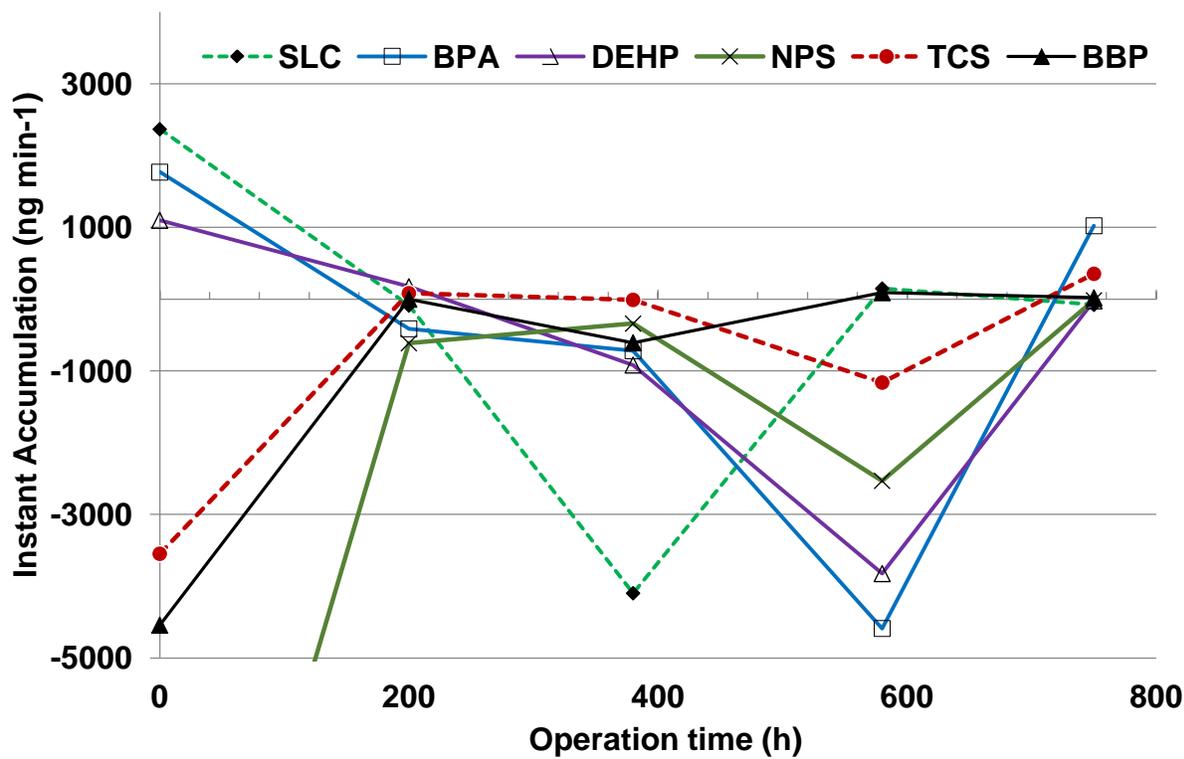


Figure 5. Pilot plant MP instant accumulation rates for five MP measurements over 750 hours of operation.

It appears that a concentration threshold may be reached such that the accumulating effect in the compound-membrane interaction allows higher removal percentages. However, it is also evident that in such cases a low percentage of the MPs concentration will eventually pass through the membrane. If concentrations in the spring water are already low, the incomplete removals obtained in this field might be very close or even below the passing-through concentrations that would be obtained from much more polluted water. In any case it is possible that a certain threshold concentration is required for effective MPs removal.

4. Conclusion

The three NF membranes in lab-scale tests showed similar performance for MPs removal. However, the ESNA1 and NF90 membranes yielded lower critical flux, leading to the selection of NF270 for the pilot scale study. Critical flux determined with the lab-scale flat sheet unit was useful to provide guidance on operational limits for the pilot plant.

Natural organic matter, hardness and low but persistent pathogen content was successfully removed from spring water. A low maintenance regime was feasible for NF270. Pretreatment was implemented using microfiltration and water softening, allowing a slow flux-loss rate throughout the operation of the pilot plant with moderate recoveries. The next step will be optimization of recovery: higher operating pressures and fluxes are feasible if a complete membrane maintenance plan is implemented.

Lab-scale and pilot plant membrane systems showed higher MPs removals with higher feed concentrations. A threshold of such concentrations seems to be needed to achieve high levels of removal for each MP compound. An accumulating effect of MPs onto the membrane might allow more reliable and constant removal efficiency.

Given the low concentrations of the studied MPs in the spring water, moderate NF removal efficiency was sufficient to obtain even lower permeate MP concentrations. Permeate concentrations increased when feed water contained higher concentrations of MPs. Greater insight regarding the potential risks of the passing-through concentrations is needed to determine how safe the treated water really is, and how critical the MPs removal capability of the membranes is when low concentration sources are to be treated for human consumption.

Acknowledgements

We are grateful for the support for this research provided by the Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal within the project entitled Springwater Reuse at the Tula Valley, project 0348 ICYTDF/63/2010 and ICYTDF/113/2012. We are also grateful for the help and participation Catalina Maya .M.Sc, in determining microbiological content.

References

- [1] B. Jiménez, A. Chávez, Quality assessment of an aquifer recharged with wastewater for its potential use as drinking source: El Mezquital Valley case, *Water Sci. Technol.* 50 (2004) 269-276.
- [2] A. Chávez, C. Maya, R. Gibson, B. Jiménez, The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico, *Environ. Pollut.* 159 (2011) 1354-1362.
- [3] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, Ozonation and advance oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *J. Haz. Mat.* 149 (2007) 631-642.
- [4] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination* 239 (2009) 229-246.
- [5] S.A. Snyder, M.J. Benotti, Endocrine disruptors and pharmaceuticals: implications for water sustainability, *Water Sci. Technol.* 61 (2010) 145-154.
- [6] Y. Yoon, P. Westerhoff, S.A. Snyder, E.C. Wert, Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products, *J. Membr. Sci.* 270 (2006) 88-100.

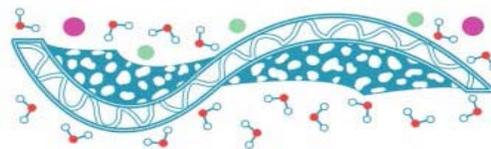
- [7] J. Radjenovic, M. Petrovic, D. Barceló, Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Res.* 43 (2009) 831-841.
- [8] A. Melo-Guimaraes, F.J. Torner-Morales, J.C. Durán-Álvarez, B.E. Jiménez-Cisneros, Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments, *Water Sci. Technol.* 67 (2013) 877-885.
- [9] S. Snyder, S. Adham, A. Redding, F. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E. Wert, Y. Yoon, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination* 202 (2007) 156-181.
- [10] V. Yangali-Quintanilla, S.K. Maenga, T. Fujioka, M. Kennedy, G. Amya, Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse, *J. Membr. Sci.* 362 (2010) 334-345.
- [11] J.H. Al-Rifai, H. Kabbaz, A.I. Schäfer, Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems, *Sep. Purif. Technol.* 77 (2011) 60-67.
- [12] L. Braeken, R. Ramaekers, Y. Zhang, G. Maes, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds, *J. Membr. Sci.* 252 (2005) 195.
- [13] S.G.J. Heijman, A.R.D. Verliefde, E.R. Cornelissen, G. Amy, V.D. Dijk, Influence of natural organic matter (NOM) fouling on the removal of pharmaceuticals by nanofiltration and activated carbon filtration, *Water Sci. Technol.* 7 (2007) 17-23.
- [14] Y. Kiso, T. Kon, T. Kitao, K. Nishimura, Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 182 (2001) 205-214.
- [15] K. Kimura, G. Amy, J.E. Drewes, T. Heberer, T. Kim, Y. Watanabe, Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes, *J. Membr. Sci.* 227 (2003) 113-121.
- [16] I. Koyuncu, O.A. Arkan, M.R. Wiesner, C. Rice, Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 309 (2008) 94-101.
- [17] A.J.C. Semião, A.I. Schäfer, Estrogenic micropollutant adsorption dynamics onto nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 381 (2011) 132-141.
- [18] A. Simon, J.A. McDonald, S.J. Khan, W.E. Price, L.D. Nghiem, Effects of caustic cleaning on pore size of nanofiltration membranes and their rejection of trace organic chemicals, *J. Membr. Sci.* 447 (2013) 153-162.

- [19] T. Okuda, Y. Kobayashi, R. Nagao, N. Yamashita, H. Tanaka, S. Tanaka, S. Fujii, C. Konishi, I. Houwa, Removal efficiency of 66 pharmaceuticals during wastewater treatment process in Japan, *Water Sci. Technol.* 57 (2008) 65-71.
- [20] Y. Zhang, S. Uwe Geißen, C. Gal, Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere* 73 (2008) 1151–1161.
- [21] C. Dargnat, M. Teil, M. Chevreuil, M. Blanchard, Phthalate removal through wastewater treatment plant: Case study of Marne Aval station (France), *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 1235-1244.
- [22] A.R.D. Verliefde, E.R. Cornelissen, S.G.J. Heijman, J.Q.J.V. Verberk, G.L. Amy, B. Van der Bruggen, J.C. van Dijk, Construction and validation of a full-scale model for rejection of organic micropollutants by NF membranes, *J. Membr. Sci.* 339 (2009) 10–20.
- [23] B. Espinasse, P. Bacchin, P. Aimar, On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, *Desalination* 146 (2002) 91-96.
- [24] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998) 20th edn., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- [25] Health Protection Agency, Enumeration of *Clostridium perfringens* (spores) F14 Issue 2 (2004) http://www.hpa-standardmethods.org.uk/pdf_sops.asp.
- [26] W.O.K. Grabow, P. Cobrough, Practical direct plaque assay for coliphages in 100-ml samples of drinking water, *Appl. Environ. Microbiol.* 52 (1986) 430-433.
- [27] USEPA, Method 1623: *Cryptosporidium* and *Giardia* in Water by Filtration/IMS/FA. EPA-821-R-99-006. (April 1999).
- [28] USEPA, Guidelines for water reuse. Report US EPA/625/R-92/004. U.S. Agency for Environmental Protection Agency, Washington, DC. (1992).
- [29] C. Maya, B. Jimenez, J. Schwartzbrod, Comparison of techniques for the detection of helminth ova in drinking water and wastewater, *Water Environ. Res.* 78 (2006) 118-124.
- [30] R. Gibson, E. Becerril-Bravo, V. Silva, B. Jiménez, Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatography* 1169 (2007) 31-39.
- [31] E.A. McCallum, H. Hyung, T.A. Do, C.H. Huang, J.H. Kim, Adsorption, desorption, and steady-state removal of 17 E_2 by nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 319 (2008) 38-43.
- [32] V. Yangali-Quintanilla, A. Verliefde, T.-U. Kim, A. Sadmani, M. Kennedy, G. Amy, Artificial neural network models based on QSAR for predicting rejection of neutral organic compounds by polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.* 342 (2009) 251-262.



[33] ToxNet. Toxicology Data Network. U.S. National Library of Medicine. <http://toxnet.nlm.nih.gov> Last consult november 2014.

[34] A.M. Comerton, R.C. Andrews, D.M. Bagley, The influence of natural organic matter and cations on fouled nanofiltration membrane effective molecular weight cut-off, J. Membr. Sci. 327 (2009) 155.



TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES POR FILTRACIÓN EN FASE LÍQUIDA PARA LA OBTENCIÓN DE BIOSÓLIDOS A UTILIZAR EN LA AGRICULTURA

Niño A. ^{1*}, Morales M.A. ¹, Zamora M.E. ¹, Pérez L.D. ¹, García A. R. ¹

¹ Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Avenida 18 Sur, Col. San Manuel, Puebla, México. *e-mail: armando-junior1@hotmail.com

RESUMEN

En esta investigación se propone un método mecánico de pila estática de mezclado y maduración, para bio-transformar lodos activos a biosólidos que tiene propiedades de abonos orgánicos. Esto por medio de la aplicación del proceso de filtración que emplea membranas semipermeables. Estas permiten una micro-filtración con separación de partículas diminutas en suspensión en un rango aproximado de tamaño de 0.02 a 10 μm , lo cual constituye el lodo activo a bio-transformar empleando método mecánico propuesto.

Palabras clave: Agua residual, micro filtración, lodos activados, biosólidos, pila estática

1. INTRODUCCIÓN

El manejo y la disposición de biosólidos que se derivan de las plantas de tratamiento de aguas residuales representan un problema en términos ambientales y económicos para la zona conurbada de Puebla, debido a su elevada cantidad producida al año y volumen, cuyo manejo equivale al 45% anual del costo global del tratamiento de aguas residuales. La disposición de los biosólidos demanda un manejo muy cuidadoso por la cantidad que alcanzan y por los riesgos ambientales que, en algunos casos pueden representar ante la posibilidad de contener sustancias contaminantes provenientes de las aguas tratadas.

La filtración puede definirse, como la separación de dos o más componentes a partir de una corriente fluida, mediante la utilización de una barrera porosa que es permeable al fluido y retiene total o parcialmente los componentes de mayor tamaño, partículas o moléculas de relativo alto peso molecular [1-3]. Se presenta normalmente con partículas sólidas en forma de gránulos mayores de 10 a 15 μm , las que se acumulan sobre la superficie del medio filtrante sin una penetración apreciable en el mismo.

Existen modalidades apropiadas de la utilización de membranas semipermeables sintéticas, que tanta aplicación han ganado en los últimos años. La modalidad de filtración utilizada va a depender del tamaño de partícula, lo cual puede resultar muy diverso. Esta es una operación de amplio uso en los diversos procesos industriales, en las etapas previstas para la remoción de insolubles [4,5]. Muchas de estas necesidades de separación, si se intentan llevar a cabo usando la tecnología puramente convencional de filtración, es usualmente tan lento el proceso que se hace impracticable su realización. Es por ello que muchas veces se requiere un pretratamiento de la pulpa; y en este caso de la obtención del biosólido con el fin de mejorar sus propiedades filtrables [6,7].

Los problemas más frecuentes que se presentan en la operación de la primera etapa de pre

tratamiento de aguas residuales, pueden agruparse en [8]: Filtración lenta, Rápida obstrucción del medio filtrante, Mala claridad del filtrado. Y en esta misma etapa, hay diferentes maneras de pre-tratar una suspensión con vistas a mejorar sus cualidades de filtración cuyas etapas son [9,10]: calentamiento, coagulación-floculación, envejecimiento y filtración, cuyo resultado es un biosólido. Una segunda etapa alternativa es la adición de ayudas filtrantes, la cual puede ser implementada para evitar que medio filtrante se sature [11]. Esta etapa emplea tierras de infusorios y perlitas (de origen volcánico). Estos materiales son sólidos granulares o fibrosos capaces de formar tortas altamente permeables y además son químicamente inertes al filtrado [12]. Esto permite obtener un biosólido con mejores propiedades para tratar mecánicamente y su biotransformación en abono orgánico.

En particular, se muestra el funcionamiento de un método de tratamiento de aguas residuales eficaz utilizado en el pretratamiento equipo “filtro prensa” para eliminar exceso de agua y posterior a esta etapa, el uso de membranas configuradas en el decantador para continuar eliminando el exceso de agua hasta lograr al menos un 30% adicional. Esto permite manipular el biosólido de forma efectiva empleando el método de pila estática de mezclado y maduración con otros materiales residuales orgánicos. Esto permite lograr transformar los biosólidos a un abono orgánico que puede caracterizarse y evaluarse los nutrientes macro y micro nutrientes minerales que tiene, lo cual para este trabajo es motivo de estudios futuros.

2. METODOLOGÍA

2.1 Pretratamiento equipo “filtro prensa” y filtración por membranas

La tecnología de membranas ha sufrido una expansión extraordinaria en su utilización durante los últimos treinta años. Sus aplicaciones pueden ser divididas en [13]:

1. Filtración para la separación de diminutas partículas en suspensión y 2. Filtración para el procesamiento de especies disueltas.

En el tratamiento del agua residual en una empresa de Puebla que brindó las facilidades para mejorar el proceso en esta etapa, se trabajó en este tramo de control considerando que existe una diversidad importante en los procesos de membrana, gobernados por diferentes fuerzas motrices y un esquema de tales procesos se observa en la Figura 1.

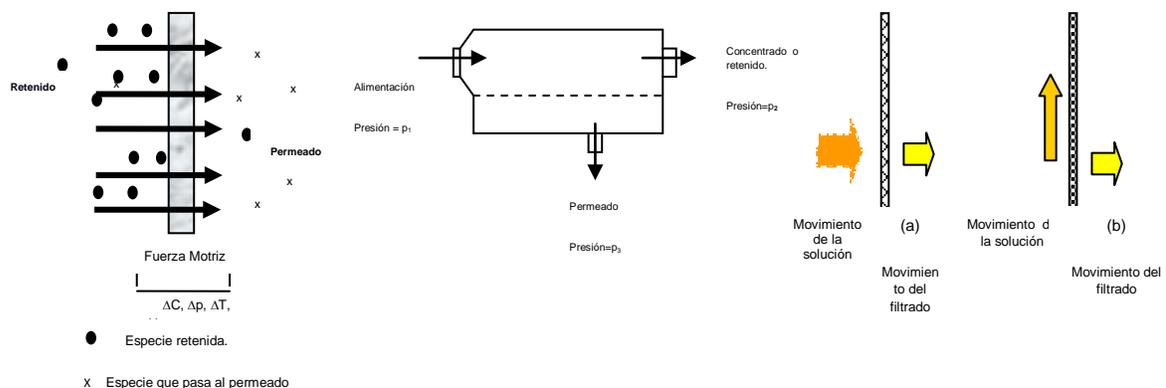


Figura 1.- a) Proceso de filtración con membrana con diferentes fuerzas motrices, b) Disposición esquemática de las corrientes en un proceso de filtración por membrana donde se expresan las presiones y c) Esquema ilustrativo de los patrones de flujo. (a) Flujo perpendicular y (b) Flujo cruzado o tangencial.

Las fuerzas motrices pueden ser ΔC , Δp , ΔT , ΔU como se observan en la figura 1a y estas son las diferencias de concentraciones, de presiones, de temperaturas y de potencial eléctrico, por lo tanto. La fuerza motriz de filtración por membranas es la diferencia de presiones entre ambas caras de la misma, la cual constituye una variable de operación en el proceso que es la que se lleva a cabo en la planta de tiramiento de aguas residuales municipal mencionada, el objetivo de separación por membranas es la alta concentración, purificación de impurezas y el fraccionamiento de otras mezclas de contaminantes inorgánicos para la obtención de los biosólidos mejorando las propiedades físicas de humedad, pH, porosidad, olor entre las más importantes para su manejo físico.

Algunos beneficios de los procesos de membrana que los han hecho merecedores de su gran difusión: procesos continuos, bajo consumo energético, puede combinarse con otros procesos de separación, fácil escalado y no se requieren aditivos [14,15].

Es frecuente encontrar caracterizada una membrana mediante el valor de permeabilidad al agua, que se define como [16,17]:

$$\frac{V_{\text{permeado}}}{\text{Área. tiempo } \Delta p} \quad \left[\frac{\text{litro}}{\text{hora m}^2 \cdot \text{bar}} \right]$$

En los procesos de membrana se emplea el patrón de flujo cruzado, y haciendo uso de la Figura 1b que facilita que la alimentación pueda ser continuo permitiendo que el volumen a tratar incremente el concepto de presión transmembrana.

La dirección del flujo de solución concentrada, puede ser perpendicular o tangencial como se indica en la figura 1c, el patrón de flujo perpendicular (a) es el mayormente empleado en sistemas convencionales de filtración. También en procesos de Micro filtración, debido a las condiciones operacionales, suele emplearse esta forma de circulación. Este método es el que se lleva para la obtención final del tratamiento del agua residual, con esta configuración se puede evitar el uso de coagulantes y floculantes que generarían un precipitado mayor, así como lodos muy activos que se tendrían un alto porcentaje de humedad y separarlos con equipo filtro prensa como se indica en la Figuras 2 y 3 utilizado en la planta de tratamiento de aguas residuales municipal.



Figura 2. Filtración mecánica de lodos activados



Figura 3. Canaleta de entrada a equipo membrana

Cuando la filtración se produce en el rango de la Ultra y Ósmosis Inversa, al tratar con solutos disueltos, su acumulación sobre la superficie de la membrana tiende a producir efectos que producen una sensible declinación del flujo de filtrado en el tiempo de operación. El flujo cruzado favorece la aparición de notables esfuerzos tangenciales o de cizallamiento sobre la superficie de la membrana y por tanto logra el “barrido” de la capa precipitada de soluto que se ha acumulado sobre ella [18,19].

2.2 Método de pila estática de mezclado y maduración

Consiste en la degradación de la materia orgánica mediante su oxidación y la acción de diversos microorganismos presentes en los propios residuos. Primero, se realiza la construcción de pilas de biosólido de dimensiones: 2 mts de ancho, 1 m de alto y 3.5 m de largo, con exposición al viento y cubierta plástica o sombreado. Segundo, periódicamente se estarán manipulando las pilas de biosólido mediante traspaleo o volteo para airearlas (esta fase es la parte aerobia). Tercero, la fase anaerobia consiste en el incremento de la temperatura y mezclado con residuales orgánicos, y se cubrirán por un periodo de tiempo apropiado. Esta etapa es la parte estática y sin movimiento hasta lograr su maduración o estabilización.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se denomina biosólido a cualquier sólido, semi-sólido o líquido de desecho generado por una planta municipal, comercial o industrial de tratamiento de aguas residuales, de aguas de consumo o instalaciones de control de la contaminación atmosférica u otra clase de desechos de similares características y efectos.

El biosólido que se estudió paso a través de un proceso tratamiento primario avanzado y posteriormente a equipos de membranas para depuración selectiva. La obtención de estos se

presenta en las figuras 4. Este tratamiento fue in situ y se requiere de espacios amplios previamente acondicionados la bio-transformación. Se da en fase aerobia y anaerobia simultáneamente hasta lograr el grado de madurez que se refiere al proceso para generar abono orgánico mediante el uso de diversas técnicas para acelerar la transformación de los desechos orgánicos.



Figura 4. A) Biosólido recién descartado del proceso de tratamiento de las aguas residuales municipales. B) Inicio del tratamiento pila estática de maduración con fácil manejo. C) Formaciones de pilas o montículos para iniciar caracterización física con muestreo aleatorio, D) obtención del abono orgánico como producto final.

Las características del lodo obtenido están condicionadas por: el origen de las aguas residuales, el proceso de tratamiento de las mismas, la época del año y el proceso al que los lodos sean sometidos. Ello hace conveniente el establecimiento de un calendario analítico que permita obtener una composición media representativa del periodo en el que sea generado, así como realizar los análisis físicos, químicos y bacteriológicos de acuerdo a los estándares que marca la norma NOM-004-SEMARNAT-1996 [20] (ver Tabla 1).

Tabla 1. Análisis en laboratorio de la caracterización de biosólidos después del filtrado

pH	6.5	ODOR	Present
TEMPERATUR (°C)	15	CONDUCTIVITY (M HO/CM)	1200
COLOR	Dark	SEDIMENTABLE SOLIDS (ML/L)	30
POROSITY	High	PARTICLE SIZE	Medium
HUMIDITY	85%		
CHEMICAL ANALYSIS			
SOLIDS (Mg/L)	ST	NA	RELATIONSHIP C/N NA
	SV	NA	
HEAVY META LES (ppm)	NIQUEL	38	RELATIONSHIP C/P NA
	PLOMO	47	
	CADMIO	1	
	ZINC	420	

Los problemas que plantean los lodos de depuradora, dependen en gran medida de su composición química y, en especial, de la concentración de metales pesados. La presencia de determinadas sustancias por encima de ciertos límites puede hacer que el lodo no sea adecuado para ciertos usos como la biotransformación en abono orgánico, o que se tengan que adoptar precauciones especiales en su procesamiento posterior.

4. CONCLUSIÓN

El presente trabajo tiene como finalidad la caracterización de biosólidos provenientes de una planta de tratamiento de agua residual con proceso de tratamiento primario avanzado mecánico y flujo permeado en equipo membranas. Esta es la parte importante señalada que se indica para la obtención de lodos activos o biosólidos con un 30% de humedad relativa que permite un manejo adecuado para tratarlos con el método de pila estática de maduración.

5. REFERENCIAS

- [1] Rushton A., Ward, A.S., Holdich, R.G., Solid-Liquid Filtration and Separation Technology, Wiley-VCH, 2nd Edition, USA, 2000.
- [2] Svarovsky, L., Solid liquid Separations, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- [3] Munir Cheryan, Ph. D., Ultrafiltration Handbook, Technomic Publishing A. G., California USA, 1986.
- [4] Mulder Marcel, Basic Principles of Membrane Technology, McGraw Hill 2nd Edition, USA, 1996.
- [5] Crites R. L., Reed S. C., Bastian R. K., Land Treatment systems for municipal and industries wastes, Mc Graw Hill, New York, 2000.
- [6] Ron C. Tchobanoglous, Small and Decentralized Wastewater Management Systems, Mc Graw Hill, California, USA, 1998.
- [7] Basta N. T., Ryan J. A., Chaney R. L., Trace element chemistry in residual-treated soil: Key concepts and metal bioavailability, J. Environ. Qual. 2005, 34, 49-63.
- [8] Barry G.A., Chudek P.J., Best E.K., Moody P.W., Estimating sludge, Publishing, USA, 1995.
- [9] Crites R., Tchobanoglous G., Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones, Mc Graw Hill, Bogotá, Colombia, 2001.
- [10] Metcalf and Eddy, "Wastewater Engineering Treatment Disposal", Segunda edición, Mc Graw-Hill, New York, 1979.
- [11] U.S. Environmental Protection Agency, "Proposed Criteria for Water Quality", Vol. I and II, Octubre 1973.
- [12] SRH, Subsecretaría de planeación, Dirección General de Usos del Agua y Prevención de la Contaminación. "Sistemas Económicos de Tratamiento de Aguas Residuales Adecuadas a las Condiciones Nacionales, Segunda Etapa", 1986.
- [13] Dirección General de Construcción y operación Hidráulica (DGCOH), "Evaluación de Sistemas Biológicos de Tratamiento", Laboratorio ABC, Química, Investigación y Análisis, S.A., 1987.
- [14] Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) "Water Supply and Treatment Committee" 1970.

- [15] Evers, R.H., "Water Quality Requirements for the Petroleum Industry", Journal of the American Water Works Association, Vol .67, Feb. 1973.
- [16] S. Environmental Protection Agency, "Quality Criteria for Water", Julio 1976.
- [17] Davis, P.H. and Coaettl, J.F., "Aquatic Life-Water Quality Recommendations for Heavy Metals and Other Inorganic Toxicants in Fresh Water", Water Quality Standards Revision Committees and Colorado Water Quality Control Commission, July, 1976.
- [18] U.S. Environmental Protection Agency, Water Programs, "National Interim Primary Drinking Regulations", Part IV, Federal Register. Vol. 40, No. 240, December 1975.
- [19] James M. Montgomery, Inc. "Water Treatment Principles and Design", John Wiley.
- [20] Official Mexican Standard NOM-004-SEMARNAT-2002, Environmental Protection-Sludges and biosolids. Specifications and maximum limits of pollutants for their use and final disposal.

MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACION MODIFICADAS POR REDES INTERPOLIMÉRICAS PARA LA RETENCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE

Julio Sánchez^{1*}, Andrés Asenjo¹, Yesid Tapiero¹, José Luis Santiago-García²,
Diego P. Oyarzun³

¹Departamento de Ciencias del Ambiente, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, USACH, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile.

²Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Calle 43 No. 130. Col. Chuburna de Hidalgo, C.P. 97205, México.

³Centro de Nanociencias Aplicadas (CENAP), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Andrés Bello, Avda. Republica 275, Santiago, Chile.

*e-mail: julio.sanchez@usach.cl

Resumen

En este trabajo se reporta la modificación de membranas de celulosa regenerada con aplicación en ultrafiltración a través de la polimerización "in situ" de redes interpoliméricas basadas en el monómero cloruro de [2-(acriloiloxi) etil] trimetil amonio (CIAETA) y el entrecruzador N,N'-metilen bisacrilamida (MBA). La polimerización se realizó utilizando una cantidad fija de iniciador (persulfato de amonio (PSA)), variando la concentración del monómero (0.01-0.025 mol/L) y el porcentaje de entrecruzador (4 y 8 mol %).

Una vez finalizada la síntesis, las membranas modificadas se lavaron, secaron y posteriormente se determinó su porcentaje de modificación en masa y capacidad de hinchamiento en agua a diferentes pHs. Además, las membranas modificadas fueron caracterizadas por FTIR y SEM. Finalmente se evaluó mediante ultrafiltración la capacidad de retención de Cr(VI) a diferentes pHs.

Los resultados indicaron que se obtuvo una modificación de la membrana entre el 23.46% y 41.82%. El mayor grado de absorción de agua fue para la membrana preparada con 0.025 mol/L de monómero y 4 mol % de entrecruzador.

La caracterización mediante FTIR mostró bandas de absorción que confirman la modificación de la membrana. El análisis mediante SEM muestra los cambios morfológicos de las membranas por la presencia de redes interpoliméricas.

En cuanto a la retención de cromo (VI), los resultados indican que es posible remover este metal a los distintos pHs (3, 6 y 9) destacando la alta retención a pH 6 que alcanza un valor sobre el 94%.

Palabras clave: Cromo hexavalente, modificación de membranas, retención de metales.

1. INTRODUCCIÓN

Las industrias químicas no solo han llevado al crecimiento y desarrollo de un país, sino que también han sido las causantes de grandes desastres medioambientales. Por este motivo, los

gobiernos de distintos países e instituciones internacionales han elaborado una serie de reformas que buscan la armonía entre el sector industrial y medioambiental. A pesar de esto, los sectores industriales tales como: pinturas, textiles, aceros y minerías, entre otros, provocan contaminación de las aguas a través de corrientes de descargas que contienen metales pesados y metaloides. Entre estas corrientes de desecho sobresale la alta concentración de los iones cromo (Cr) [1].

El cromo es un metal de transición que dependiendo de su estado de oxidación llega a presentar una alta solubilidad y movilidad en diferentes sistemas acuosos. El cromo se encuentra principalmente con estados de oxidación trivalente (Cr(III)) y hexavalente (Cr(VI)). La especie Cr(III) en baja concentración es un nutriente esencial en funciones biológicas, sin embargo, en altas concentraciones produce toxicidad. Por otro lado, la especie Cr(VI) es altamente tóxica debido a su alta capacidad oxidativa [1]. Dependiendo de la concentración y el pH el Cr(VI) se puede encontrar en distintas especies, tales como H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [2].

El cromo hexavalente puede causar problemas a la salud tales como vómitos, diarreas severas, dolores gastrointestinales e incluso puede modificar el proceso de transcripción del ADN provocando cáncer [3]; por tal motivo, la organización mundial de la salud (OMS) estableció una concentración de 0.05 mg/L como límite máximo permisible para el cromo en agua potable [4-5].

Para lograr este objetivo existen diversas técnicas de extracción/eliminación y recuperación de Cr(VI). Entre las técnicas y métodos más comunes están la adsorción [6], reducción y precipitación [7], biorremediación [8], intercambio iónico con membranas [9], entre otras.

Se está analizando una alternativa prometedora para la retención de iones de metales pesados, la cual consiste en la modificación de membranas de microfiltración y ultrafiltración por la generación de redes interpoliméricas. Este procedimiento consiste en la combinación de dos polímeros multifuncionales distintos, que tienen la capacidad de reticulación y forman redes interpoliméricas "in-situ" a escala molecular [9-11]. A menudo se preparan redes interpoliméricas con el objetivo de transferir propiedades de uno de los polímeros al otro o conseguir propiedades combinadas e incluso nuevas [12].

En este trabajo se realizó la modificación de membranas de ultrafiltración de celulosa regenerada con redes interpoliméricas con el objetivo de remover los iones Cr(VI) presentes en una solución acuosa. Para modificar la estructura de las membranas se empleó como agente generador de radicales libres el persulfato de amonio (PSA); el cual inició la polimerización "in situ" de redes interpoliméricas basadas en el monómero cloruro de [2-(acriloiloxi) etil] trimetil amonio (CIAETA) y el entrecruzador N,N'-metileno bisacrilamida (MBA). La polimerización se realizó utilizando una cantidad fija de iniciador (1 mol%) y variando la concentración del monómero (0.01-0.025 mol/L) y el porcentaje de entrecruzador (4 y 8 mol%). Posteriormente las membranas modificadas se lavaron, secaron y se determinó su porcentaje de modificación en masa y capacidad de hinchamiento en agua a diferentes pHs. Además, se realizó la

caracterización de las membranas modificadas mediante FTIR y SEM. Finalmente mediante experimentos de filtración se evaluó su capacidad de retención de Cr(VI) a diferentes pHs.

2. METODOLOGÍA

Reactivos

Las redes interpoliméricas se prepararon “in situ” al interior de los poros de membranas de celulosa regenerada de 10 kDa (Ultracel PLGC, Millipore, USA). El monómero utilizado en la síntesis fue el cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil] trimetil amonio (CIAETA, 80%, Sigma-Aldrich), el iniciador fue el persulfato de amonio (PSA, 98 %, Sigma-Aldrich) y el entrecruzador fue la *N,N'*-metilen bisacrilamida (MBA, 99%, Sigma- Aldrich). Para el estudio de retención de cromo se utilizó dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$, Merck). Para los ajustes de pH se utilizó hidróxido de sodio (NaOH, Merck) y ácido nítrico (HNO_3 , Merck).

Preparación de las membranas modificadas con P[CIAETA]

Las membranas fueron primero acondicionadas con una solución de etanol (Merck) al 50% v/v para la eliminación de residuos y la humectación de los poros.

Luego se preparó la disolución reactiva, que contiene el monómero CIAETA, el entrecruzador MBA, el iniciador PSA en 20 mL de agua mili Q con agitación constante. Esta disolución se burbujeó con N_2 con el objetivo de desplazar el oxígeno. Posteriormente se inyectó mediante presión con N_2 esta solución reactiva a la membrana de celulosa regenerada utilizando una celda de UF (Amicon 8050, Millipore). Posterior a esto, la membrana se colocó en un sistema de placas paralelas de aluminio y se realizó la polimerización a 60°C por 12 horas. Al final del proceso las placas se dejaron enfriar a temperatura ambiente, una vez frías las membranas se hidrataron con agua mili Q, se limpiaron y se liofilizaron por 12 horas.

A continuación se muestran las condiciones de preparación de redes interpoliméricas en la membrana. Se utilizó CI como una forma de abreviación para P[CIAETA] y las distintas numeraciones para describir las condiciones de elaboración “in situ” del polímero reticulado (ver tabla 1).

Porcentaje de modificación

El porcentaje de modificación de la membrana se calculó gravimétricamente. Para esto se pesaron las membranas sin modificar y luego se pesaron las membranas modificadas secas y liofilizadas. El porcentaje de modificación se calculó de acuerdo a la ecuación 1:

$$\% \text{ de modificación} = \frac{P_f - P_i}{P_i} * 100 \quad (\text{ecuación 1})$$

donde P_f es el peso de la membrana modificada y P_i es el peso de la membrana sin modificar.

Tabla 1 condiciones de preparación de membranas modificadas con P[CIAETA]

MEMBRANA	CONCENTRACIÓN DE MONÓMERO [MOL/L]	ENTRECRUZADOR (MOL %)	INICIADOR (MOL %)
CL1	0.025	8	1
CL2	0.025	4	1
CL3	0.010	8	1
CL4	0.010	4	1

Porcentaje absorción de Agua

Las membranas modificadas fueron pesadas secas, posteriormente estas fueron humectadas con agua desionizada a distintos valores de pH (3, 6 y 9). El estudio de absorción de agua se realizó en un rango de tiempo de 10 a 90 minutos, medidos en intervalos de 10 minutos, utilizando un volumen fijo de 30 mL. El porcentaje de absorción de agua fue calculado a partir de la ecuación 2:

$$\% \text{ Absorción de agua} = \frac{P_w - P_m}{P_m} * 100 \quad (\text{ecuación 2})$$

Donde P_w corresponde al peso de la membrana con agua absorbida y P_m corresponde al peso inicial de la membrana modificada.

Análisis morfológico mediante SEM

Las superficies de las membranas modificadas y sin modificar fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio JEOL modelo JSH 6380LV a 20 kV.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para la identificación de grupos funcionales de las membranas modificadas se realizó el análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR) con un espectrofotómetro Nicolet-Protege modelo 460 en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} .

Determinación de retención cromo mediante filtración

Para determinar la capacidad de retención de cromo (VI) de la membrana modificada se utilizó un sistema de ultrafiltración (Amicon 8050) en modo concentración utilizando 20 mg/L de metal en la alimentación. Los estudios de filtración fueron hechos para las diferentes membranas modificadas a pH 3, 6 y 9. El porcentaje de retención se determinó de acuerdo a la ecuación 3:

$$\% R = \left(1 - \frac{C_p}{C_A}\right) \times 100 \quad (\text{ecuación 3})$$

donde C_A y C_p son las concentraciones de cromo (VI) en la alimentación y en el permeado, respectivamente.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Porcentaje de modificación

La Tabla 2 muestra el porcentaje de modificación de las membranas en función de la concentración del monómero (CIAETA) y el porcentaje del entrecruzador (MBA). A partir de los resultados obtenidos es posible apreciar que se obtienen mayores porcentajes de modificación cuando se usa una menor cantidad de monómero en la síntesis, independiente de la cantidad de entrecruzador. Esto puede ocurrir debido que al usar mayor cantidad de monómero en la alimentación, se obtiene cierta cantidad de polímero fuera de la membrana, la cual es eliminada en el proceso de lavado y purificación. En el caso de las membranas CI1 y CI2 sus grados de modificación fueron los más bajos, alcanzando valores alrededor de 23%. Por otro lado sobresale la membrana CI4 porque alcanza el valor más alto de porcentaje de modificación. Esta membrana fue preparada con una baja concentración de CIAETA y de entrecruzador en comparación con las otras muestras analizadas. Es probable que al usar menor cantidad de monómero en la inyección, este queda incorporado más adecuadamente al interior de la membrana, lo cual produce la formación de una red más densa [9].

Tabla 2. Porcentaje de modificación (%) de membranas con P[CIAETA]

Membrana	Peso final	Peso inicial	Grado de modificación (%)
CI1	0.5351	0.4322	23.80
CI2	0.5525	0.4475	23.46
CI3	0.5510	0.4025	36.89
CI4	0.5385	0.3805	41.52

3.2 Capacidad de absorción de agua

En la Figura 1, se informa la capacidad de absorción de agua que alcanzan las membranas modificadas con P[CIAETA] a tres diferentes pHs.

Los resultados indican que la membrana CI2 alcanza un alto valor en la capacidad de absorción de agua en función de los diferentes valores de pH de estudio, a pesar de tener un porcentaje de grado de modificación bajo.

Al tener un menor grado de modificación al interior de la membrana es posible obtener una membrana menos densa, lo que produce una mayor capacidad de absorción de agua. Probablemente las membranas que presentan un alto grado de modificación, forman una red

más densa y rígida que tiene una menor flexibilidad, por lo tanto menos cantidad de agua puede ser absorbida.

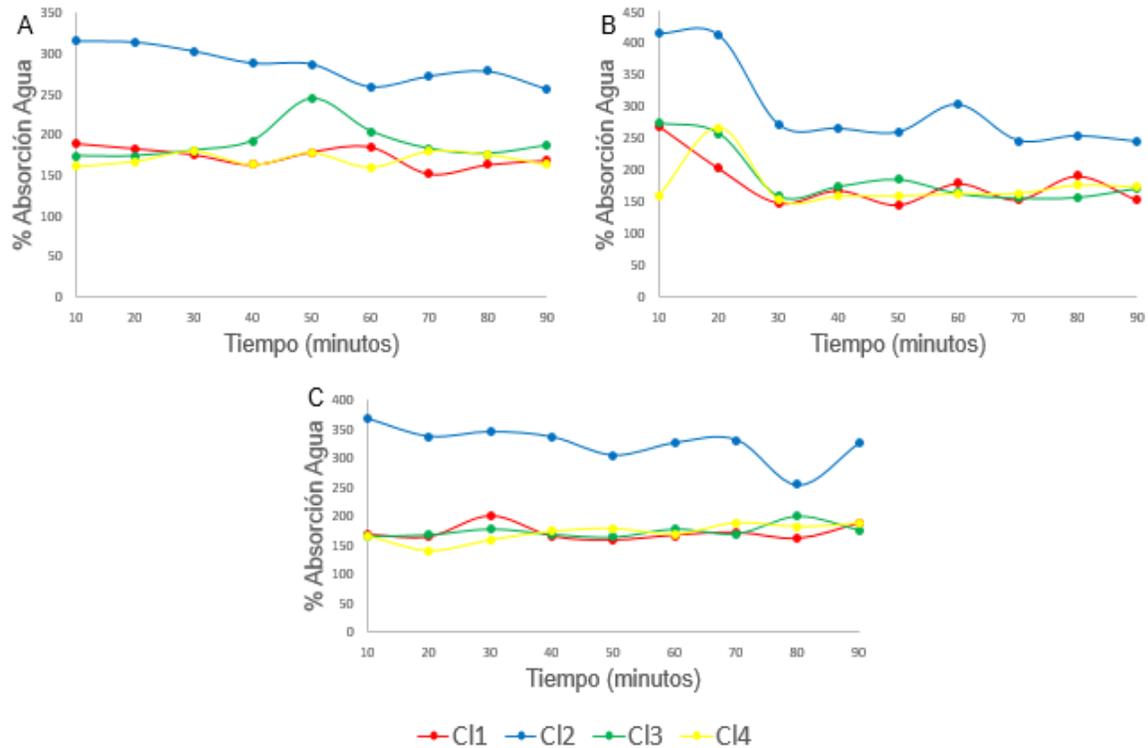


Figura 1. Capacidad de absorción de agua para las membranas CI1, CI2, CI3 y CI4 a distintos pHs. A) pH 3, B) pH 6 y C) pH 9

3.3. Caracterización morfológica mediante SEM

El análisis de las imágenes obtenidas a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se realiza para una muestra patrón (membrana sin modificar (Figura 2A)), la cual se compara con la morfología de las membranas modificadas con las redes interpoliméricas (Figuras 2 (B, C, D y E)).

Los resultados de la membrana CI1 (Figura 2B) muestran un cambio significativo en la microestructura superficial comparada con la membrana sin modificar. Por otro lado, las imágenes superficiales de las membranas CI2, CI3 y CI4 muestran que son más homogéneas y similares, tomando en cuenta la comparación con la muestra CI1. Sobresalen los cambios de la superficie; como es el caso de la membrana CI1, donde se puede observar una mejor distribución de la rugosidad. En el caso de CI2 se puede observar una superficie más lisa y homogénea lo cual indica una mejor distribución de las redes interpoliméricas.

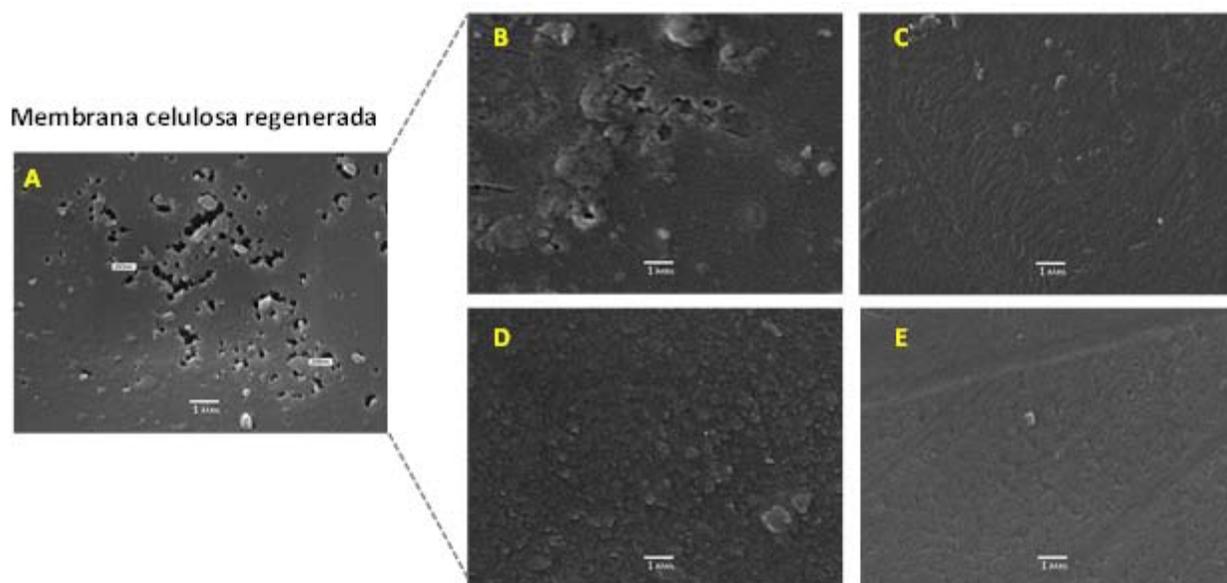


Figura 2. Micrografía SEM para membranas de celulosa regenerada A) sin modificar y modificadas con B) CI1, C) CI2, D) CI3 y E) CI4.

3.4. Espectroscopia FTIR

El espectro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de la membrana de celulosa regenerada sin modificar (ver la Figura 3 A), se compara con el espectro de la membrana que tuvo el mayor grado de modificación CI4 (ver Figura 3 B).

En el espectro de la membrana CI4 se puede observar una disminución en la intensidad de la banda sobre los 3000 cm^{-1} . Esta señal corresponde a la tensión de los grupos -OH de la celulosa la cual disminuye al ser modificada con el polímero. Además, en el espectro de la membrana modificada aparece una nueva señal a los 1727 cm^{-1} , que corresponde al grupo carbonilo del P[CIAETA]. También, se observan bandas de absorción a 1482 cm^{-1} que corresponde a la banda de tensión del grupo amonio cuaternario y a 1581 cm^{-1} señal de la vibración C-N y N-H [9]. Este análisis confirma la modificación de la membrana por la formación de redes interpoliméricas.

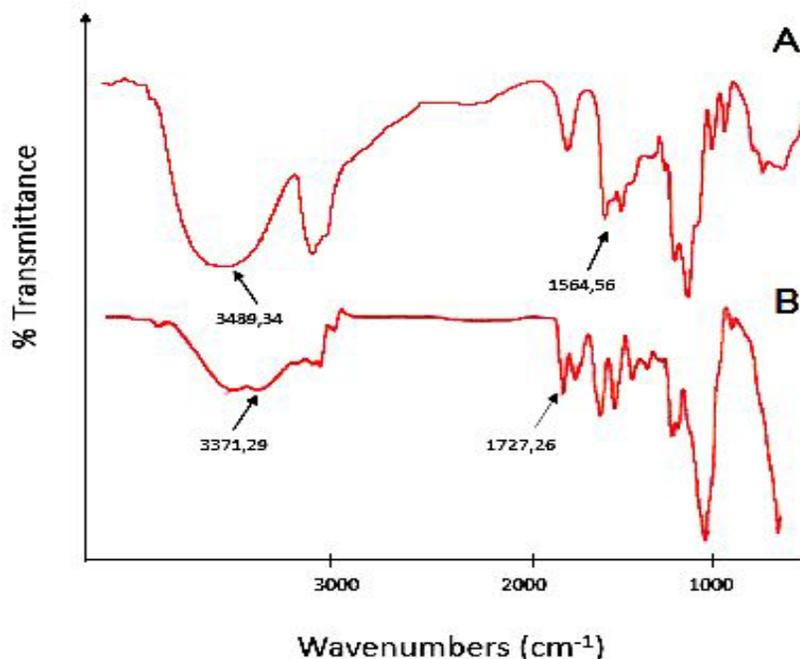


Figura 3. Espectro FTIR de las membranas A) celulosa regenerada sin modificar y B) membrana CI4.

3.5. Retención de Cr(VI) por ultrafiltración

El contenido en cromo de las aguas residuales industriales es muy variable, dependiendo del tipo de industria. Por ejemplo la literatura reporta algunos estudios de retención de Cr(VI) en efluentes industriales (industria de acabado de metales). Las características de ese efluente industrial fueron las siguientes: Cr(VI) = 200 mg/L, Cr(III) = 44,5 mg/L, sólidos totales disueltos = 780 mg/L, Ca = 135 mg/L y Mg = 92 mg/L [13]. En otro estudio de remoción de Cr(VI) desde efluentes industriales, se consideró un residuo líquido de una industria de recubrimiento de aluminio la cual contenía 100 mg/L de Cr(VI) [14]. La concentración de prueba de este trabajo es baja en comparación con la de aguas residuales reales. Esto es debido a que este es un estudio preliminar a escala laboratorio.

En la Figura 4, se muestran los perfiles de retención de Cr(VI) (20 mg/L) al emplear las membranas modificadas CI1, CI2, CI3 y CI4. La retención de Cr(VI) por la membrana sin modificar es nula en todos los pHs.

En general el Cr(VI) puede ser removido desde solución acuosa en un amplio rango de pH. Los porcentajes de retención más altos fueron para las membranas menos modificadas (CI1 y CI2). La muestra de membrana CI2 obtuvo los mayores porcentajes de retención del Cr(VI) a pH 6, alcanzando un valor máximo de 94,1%. Este resultado está directamente relacionado con el alto porcentaje de absorción de agua que obtuvo esta membrana.

Por otra parte, las membranas con mayor grado de modificación fueron las que obtuvieron menores porcentajes de retención del ion Cr(VI). Esto puede ser debido a que las cadenas de

las redes interpoliméricas que pueden producir resistencia a la capacidad de absorción de agua e intercambio iónico [9, 10].

Los residuos industriales, además de Cr(VI), también contienen otras especies las cuales varían dependiendo del tipo de industria. Por lo tanto, es importante investigar la influencia de iones interferentes en la remoción de Cr(VI). Algunos estudios indican que las aguas residuales de la industria de cromado contienen principalmente cationes tales como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y también algunos aniones tales como NO_3^- y Cl^- [15]. En el presente estudio no se analizó la influencia de iones interferentes en la remoción de Cr(VI). Sin embargo, recientemente la literatura reporta algunos estudios similares de remoción de Cr(VI) mediante el uso de polímeros solubles que contienen grupos de sales de amonio cuaternario (PCIAETA) y son usados en combinación con membranas de ultrafiltración [16]. En esos estudios previos se analizó la influencia de iones interferentes tales como Cl^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} en la remoción de Cr(VI). En general los resultados indicaron que cuando se adiciono estos iones interferentes a la disolución, la retención de Cr(VI) decreció. Esto es debido probablemente por la competencia entre los aniones interferentes con el anión cromato por el sitio de interacción del polímero. La concentración, carga y naturaleza de los iones interferentes afecto la remoción de Cr(VI) desde solución acuosa [16]. En futuros estudios se considerará el uso de las membranas modificadas en la remoción de Cr(VI) desde un efluente industrial.

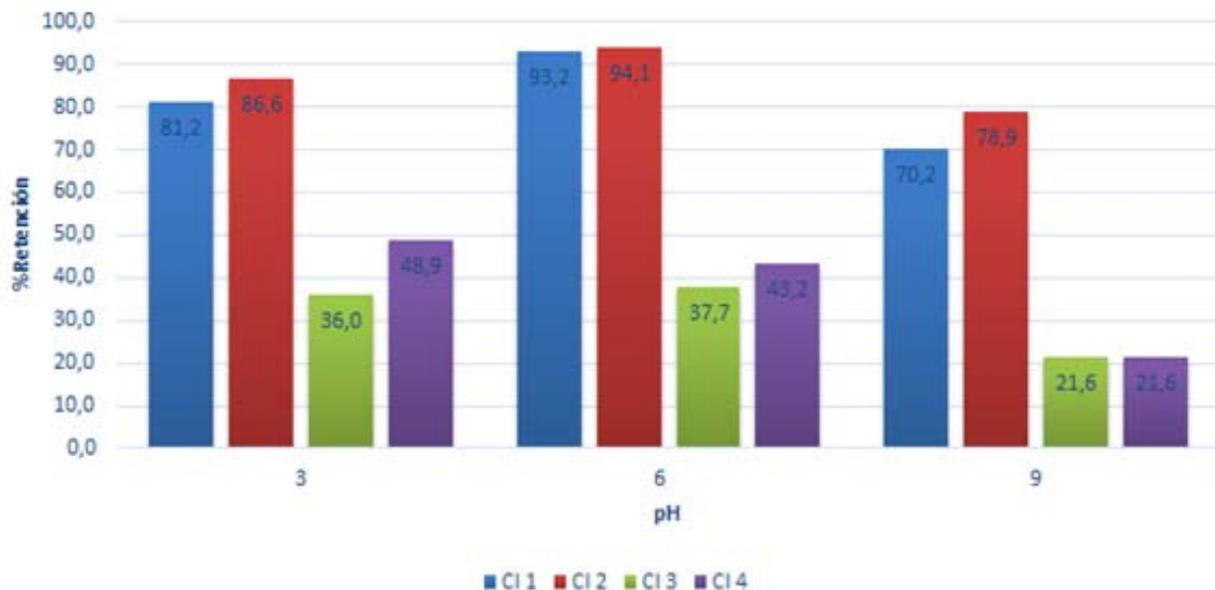


Figura 4. Perfil de retención de Cr(VI) a diferentes pHs (3, 6 y 9) usando las membranas de celulosa regenerada modificadas con P(CIAETA).

4 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizó la modificación “in situ” de membranas de celulosa regenerada con aplicación en ultrafiltración; en la cual la polimerización de las redes interpoliméricas fue asistida por la generación de radicales libres empleando el PSA. La polimerización se realizó utilizando una cantidad fija de iniciador y variando la concentración del monómero y el porcentaje de entrecruzador. Posteriormente se realizó la caracterización de las membranas modificadas mediante FTIR y análisis SEM. Finalmente se evaluó su capacidad de retención de Cr(VI) a diferentes valores de pH.

Los resultados indicaron que al utilizar una mayor concentración de monómero, el grado de modificación fue menor. Sin embargo las membranas menos modificadas presentaron mayor capacidad de absorción de agua.

La caracterización mediante FTIR y SEM confirman la modificación de la membrana por la presencia de redes interpoliméricas.

Las membranas modificadas se utilizaron en la retención de Cr(VI) mediante ultrafiltración. Los resultados indican que es posible remover los iones Cr(VI) a los distintos valores de pHs (3, 6 y 9) entregando altos porcentajes de retención en las membranas menos modificadas. Se destaca la alta retención de Cr(VI) por la membrana C12 a pH 6, la cual alcanza un 94,1%. Estos resultados preliminares son prometedores para el desarrollo de sistemas de separación de metales basados en membranas modificadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto FONDECYT No. 11140324 y al Proyecto DICYT código 021741SP, Vicerrectoría de Investigación, Desarrollo e Innovación, Universidad de Santiago de Chile.

Referencias

- [1] Babel, S.; Kurniawan TA. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agent and/or chitosan. *Chemosphere*. **2004**, 54(7), 951-67.
- [2] Alves, L. V.; Perin de Melo J. L.; Carvalho de Lena, J; Gil, L. F. Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups. *Bioresource Tech.*, **2009**, 100, 3214-3220.
- [3] Devi Prasad, A. G; Abdullah M.A. Biosorption of Cr(VI) from synthetic wastewater using the fruit shell of gulmohar (*Delonix regia*): Application to electroplating wastewater. *Bioresource Tech.*, **2010**, 5(2), 838-853.
- [4] Owlad, M.; Aroua, M.K.; Daud, W.A.W. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review. *Water Air Soil Pollut.*, **2009**, 200, 59-77.
- [5] W.H.O., Guidelines for Drinking-Water Quality, World Health Organization, Geneva, **1993**.
- [6] Park, D.; Lim, S.-R.; Yun, Y.-S.; Park, J. M. Reliable evidences that the removal mechanism

of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. *Chemosphere*. **2007**, 70, 298-305.

[7] Patterson, R. R.; Fendorf, S.; Fendorf, M. Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31(7), 2039-2044.

[8] Rama Krishna, K.; Philip, L. Bioremediation of Cr(VI) in contaminated soils. *J. Hazard. Mat.* **2005**, 121, 109-117.

[9] Tapiero, Y.; Rivas, B. L. Sánchez, J. Bryjak, M. Kabay, N. Polypropylene membranes modified with interpenetrating polymer networks for the removal of chromium ions. *J. Applied Polymer Sci.* **2015**, 132(9), 1-14.

[10] Palencia, M.; Vera, M.; Rivas, B. L. Modification of ultrafiltration membranes via interpenetrating polymer networks for removal of boron from aqueous solution. *J. Membr. Sci.* **2014**, 466, 192-199

[11] Hou, X.; Siow, K. S. Novel interpenetrating polymer network electrolytes, *Polymer*. **2001**, 40(9) 4181-4188.

[12] Myung, D.; Waters, D.; Wilseman, M. Progress in the development of interpenetrating polymer network hydrogels. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19(6), 647-657.

[13] Sarin, V.; Pant, K. K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Tech.* **2006**, 97, 15-20.

[14] Dakiky, M.; Khamis, M.; Manassra, A.; Mer'eb, M. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Adv. Environ. Res.* **2002**, 6 533-540.

[15] Hu, J.; Chen, G.; Lo, I. M. C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, *Water Res.* **2005**, 39, 4528-4536.

[16] Sánchez, J.; Mendoza, N.; Rivas, B. L.; Basáez, L.; Santiago-García, J. L. Preparation and characterization of water-soluble polymers and their utilization in chromium sorption. *J. Applied Polymer Sci.* **2017**, DOI: 10.1002/app.45355.

SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA BIMETÁLICA Pd-Sn/Al₂O₃

Velázquez-López E. *, Gutiérrez-Arzaluz M., Múgica-Álvarez V., Torres-Rodríguez M.

Área de Química Aplicada, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, CP 02200.

*email: vele_530@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de una membrana bimetalica Pd-Sn/ soportada Al₂O₃, utilizando un soporte cerámico e inorgánico de γ -Al₂O₃ de geometría tubular de 15 cm, con un diámetro de poro promedio de 10 nm, la síntesis se realizó por el método de impregnación secuencial, utilizando soluciones precursoras de PdCl₂ y Cl₂Sn.2H₂O a pH de 11.

Las membranas se caracterizaron por difracción de rayos-X, microscopia electrónica de barrido y termo-reducción a temperatura programada. Se logro sintetizar membranas mono y bimetalicas para ser probadas en la remoción de iones nitrato en agua contaminada en un reactor de membrana, obteniéndose que la membrana bimetalica presenta mayor presencia de Pd lo que permitiría una posible conversión a N₂.

Palabras clave: Membrana bimetalica, Paladio, Estaño

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el desarrollo de membranas se ha incrementado de una manera importante a nivel laboratorio e industrial. Su principal aplicación ha sido en los procesos de separación de gases y líquidos, en las áreas ambientales, alimentaria, médica y en biotecnología entre otras. Por otro lado, en las últimas décadas el concepto de reactores con membranas para el tratamiento de aguas residuales se ha estudiado como una alternativa de eliminar compuestos contaminantes.

En forma general, una membrana se define como un dispositivo que separa dos fases y restringe el transporte de varias especies químicas de una manera específica. Las características principales de una membrana es tener alta selectividad y alta permeabilidad. De acuerdo a los materiales de construcción, las membranas pueden clasificarse en orgánicas e inorgánicas [1].

Por otro lado, la constitución de las membranas a ser empleadas como soportes, puede ser simétrica, es decir, la estructura es idéntica a la toda la sección transversal de la membrana, o puede asimétrica, es decir, la estructura varía sobre la sección transversal de la membrana debido a la presencia de varias capas con diferentes espesores y tamaños de poro, conformando la membrana. Los materiales utilizados para la preparación de membranas (como soportes) incluyen polímeros, cerámicas, vidrio, metales o líquidos [2].

El uso de las membranas catalíticas bimetalicas como catalizadores son de gran importancia dadas las características que presentan estos tipos de materiales, tales como: una gran

variedad de estructuras cristalinas y diferentes propiedades catalíticas dadas por los materiales que las conforman, y en base a su estructura, pueden clasificarse en cuatro grupos: 1) membranas porosas, 2) membranas sólidas homogéneas, 3) membranas sólidas que llevan cargas eléctricas y 4) películas líquidas o sólidas que contienen portadores selectivos. Estas ventajas son ampliamente exploradas en reacciones catalizadas por las membranas cerámicas porosas, modificadas mediante la inserción de metales catalíticamente activos en la estructura de los poros, porque la membrana cerámica puede servir tanto como soporte catalítico y llevar a cabo una reacción en su superficie y además para conseguir una dosificación controlada de algún gas [3].

El objetivo principal de este trabajo fue sintetizar una membrana catalítica bimetálica Pd-Sn soportada en Al_2O_3 con geometría tubular, logrando tener mayor cantidad de Pd que Sn sobre la película principal de la membrana. Esto con el fin último, en futuros trabajos, de poder estudiar la eficiencia catalítica de la membrana en un sistema con reactor de membrana para evaluar la reacción de hidrogenación de iones nitrato presentes en aguas contaminadas, sobre los poros de la membrana bimetálica; se espera tener una mayor selectividad de N_2 , utilizando H_2 como gas reductor y CO_2 para acidular la solución.

El aumento de la contaminación del agua subterránea por nitrato ha recibido una atención en todo el mundo [4] debido al uso intensivo de fertilizantes de las actividades agrícolas, la eliminación de la cantidad masiva de estiércol de ganado [5] y descarga de aguas residuales mal tratadas. Es sabido que el nitrato es peligroso para la salud humana, que puede causar metahemoglobinemia y síndrome del bebé azul, mortal a los bebés menores de 6 meses de edad y conducir a la formación de nitrosaminas carcinógenas en el cuerpo humano [6].

Por lo que, en este trabajo se propone el uso de una membrana catalítica porosa que actúe como difusor de hidrógeno, como medio para resolver estos problemas creando un contacto trifásico eficaz entre la superficie catalítica, el nitrato disuelto y el gas hidrógeno. Tal diseño ofrece el potencial para controlar la actividad y selectividad del proceso a través de la dosificación controlada de hidrógeno.

2. METODOLOGÍA

La síntesis de la membrana bimetálica Pd-Sn, se realizó por el método de impregnación utilizando un soporte comercial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con geometría tubular de 15 cm de longitud y con un diámetro de poro promedio 10 nm, la impregnación se realizó por el método de impregnación secuencial bajo el siguiente procedimiento:

Se prepararon las soluciones precursoras de los metales a partir de PdCl_2 (de la marca sigma Aldrich) y $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (de la marca Merck) y se sometieron a ultrasonido por 30 minutos.

Primeramente se introdujo el soporte en posición vertical, en la solución de PdCl_2 por espacio de 10 min con agitación, enseguida se invirtió la posición y se mantuvo la agitación por otros 10 min, posteriormente se modificó el pH de la solución con NH_4OH hasta un pH de 11 y se dejó en agitación por espacio de 12 horas, se procedió a lavar con abundante agua desionizada y se dejó secar a 100°C .

Posteriormente se impregnó el Sn introduciendo la solución de SnCl_2 en la membrana, tras transcurrir 10 minutos con agitación en la misma posición, se cambió de posición el soporte por otros 10 minutos y se modificó el pH con NH_4OH , donde la solución quedó a un pH de 11 y se dejó en agitación por 10 minutos, se retiró para lavarlo con suficiente agua desionizada y se

secó a 100°C. Finalmente la membrana se calcino a 350°C con flujo de gas inerte por espacio de dos horas.

Las muestras fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (XRD), en un difractor marca Philips, por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en un microscopio Supra 55VP de Carl Zeiss y por Termo-Reducción Programada (TPR) en un equipo BelCat marca Bel Japan.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presentan los patrones de XRD de las membranas mono y bimetalicas, así como el patrón de difracción del soporte de alúmina, en la figura se observa que todas las muestras de membranas presentan los picos de difracción de la alúmina [7], pero ligeramente desfasados y de menor intensidad con respecto al patrón del soporte; la membrana de Pd-Sn presenta con una baja intensidad los picos de difracción correspondiente al patrón de Pd⁰ en los ángulos 37.4° (111), 45.7° (200) y 66.1° (220) [8] y además se observa un pico entorno a 75.2° correspondiente probablemente al PdO. La baja intensidad de los picos correspondientes a la película metálica, se corresponde con un espesor muy pequeño de dicha película y además que probablemente la cantidad de Sn presente es muy pequeña y no difracta.

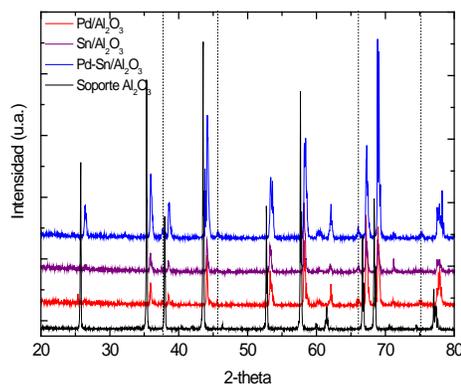


Figura 1. Difractogramas de XRD de las membranas monometálicas Pd y Sn y bimetalica Pd-Sn soportadas en alúmina.

En la figura 2, se presentan los resultados de análisis de TPR para las membranas mono y bimetalicas, donde observa que a temperaturas relativamente bajas (menores a 100°C) se presenta un pico de consumo de hidrógeno que se observa ligeramente mayor para la membrana bimetalica Pd-Sn y que de acuerdo a Sasikala, et al., (2004) [9] corresponde a un pico típico de reducción de PdO a Pd⁰.

La membrana monometálica del Sn presenta otro pico a 220°C que corresponde a la reducción del óxido de estaño y finalmente a temperaturas entorno a 350°C, se presenta en las tres membranas un pico que corresponde probablemente a la reducción de dos especies de óxido de metálicos que interactúan con el soporte de alúmina [10], demostrándose con esto que hay una interacción marcada entre las especies metálicas y el soporte de alúmina.

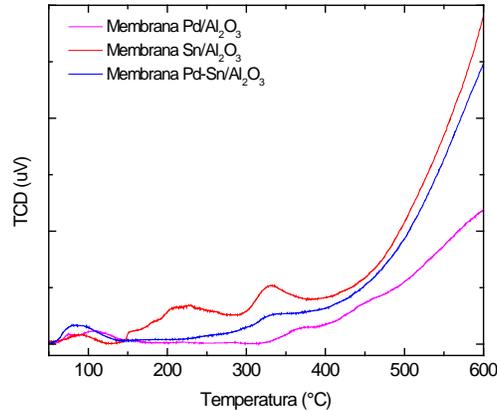


Figura 2. TPR de las membranas monometálicas Pd y Sn y bimetálica Pd-Sn soportadas en alúmina.

En la figura 3, se presenta una micrografía de la membrana bimetálica, donde se observan puntos brillantes en la superficie que pueden corresponder al Pd y Sn que están presentes. Por otra parte, en la figura 4, se presenta el patrón del análisis EDS en donde se comprueba la presencia de los dos metales sobre el soporte de alúmina y en la tabla, se observan los porcentajes de los elementos presentes en la membrana bimetálica, en donde el paladio está presente en mayor porcentaje de 4.01% en peso y el Sn solo en 0.46%, y también se presenta un mapeo de la superficie en donde se comprueba que tanto el Pd como el Sn se encuentran distribuidos y de manera uniforme sobre la superficie del soporte de alúmina, resultados similares se han reportado en la literatura [11].

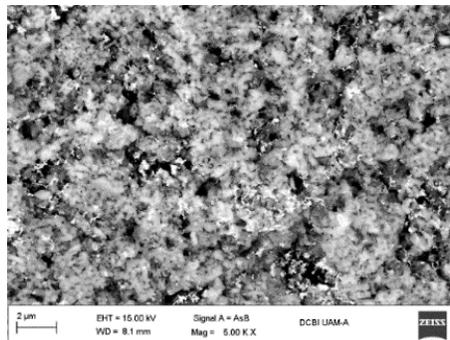
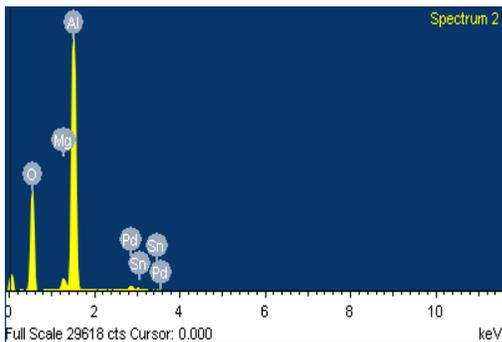


Figura 3. Micrografía de la membrana bimetálica Pd-Sn/Al₂O₃



Element	Weight%
O K	48.03
Mg K	1.79
Al K	45.71
Pd L	4.01
Sn L	0.46
Totals	100.00

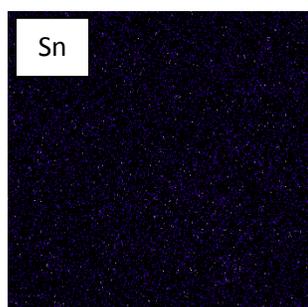
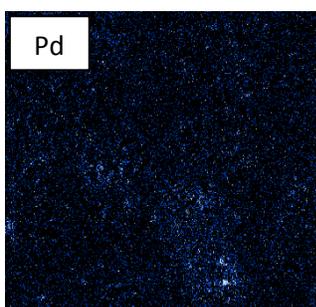


Figura 4. SEM/EDS de la membrana Pd-Sn/Al₂O₃

4. CONCLUSIONES

Los resultados de caracterización han mostrado que el método de impregnación es adecuado para obtener una membrana bimetalica Pd-Sn/Al₂O₃

Los resultados de XRD mostraron que el contenido metálico sobre la superficie del soporte es mayoritariamente de paladio metálico y estos resultados fueron corroborados por el análisis SEM/EDS en donde se encontró que el contenido de Pd es nueve veces mayor al contenido de Sn. Por otra parte el mapeo permitió comprobar que los metales se encuentran distribuidos de manera sobre la superficie de la γ -Al₂O₃.

El análisis de TPR, demostró que existe una interacción entre las especies metálicas y el soporte de alúmina y que ambos metales presentan picos de reducción a temperaturas menores a 350°C.

En general se puede concluir que se cuenta con membranas mono y bimetalicas para ser probadas en la reacción catalítica para la remoción de iones nitrato en agua contaminada en un reactor de membrana y que la membrana bimetalica presenta mayor presencia de Pd que permitiría una posible conversión de N₂.

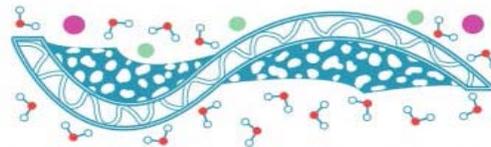
Agradecimientos

Edgar Velázquez-López agradece la beca Conacyt

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

- [1] Gutiérrez, M.; Pina, P.; Torres, M.; Cauqui, M. A.; Herguido, J. Catalytic wet oxidation of phenol using membrane reactors: A comparative study with slurry-type reactors *Catal. Today* **2010**, *149* (34), 326-333.
- [2] Drioli, E.; Giorno, L. *Comprehensive membrane science and engineering*; Elsevier, 2010.
- [3] Daub, K.; Emig, G.; Chollier, M. J.; Callant, M.; Dittmeyer, R. Studies on the use of catalytic membranes for reduction of nitrate in drinking water. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54* (10), 1577-1582.
- [4] Seraj, S.; Kunal, P.; Li, H.; Henkelman, G.; Humphrey, S. M. PdAu Alloy Nanoparticle Catalysts: Effective Candidates for Nitrite Reduction in Water. *ACS Catalysis* **2017**, *7* (5), 3268-3276.
- [5] Garron, A. Lázár, K. Epron, F. Effect of the support on tin distribution in Pd-Sn/Al₂O₃ and Pd-Sn/SiO₂ catalysts for application in water denitration. *Appl. Catal. B: Environm.* **2005**, *59*, 57-69.
- [6] Constantinou, C. L.; Costa, C. N.; Efstathiou, A. M. Catalytic removal of nitrates from waters. *Catal. Today* **2010**, *151* (1-2), 190-194.
- [7] Lin, K.L., Singh, M., Asthana R. Interfacial characterization of alumina-to-alumina joints fabricated using silver-copper-titanium interlayers, *Materials Characterization*, **2014**, *90*, 40-51.
- [8] Baylet, A., Marécot, P., Duprez, D., Castellazzi, P., Groppi, G., Forzatti, P. In situ Raman and in situ XRD analysis of PdO reduction and Pd⁰ oxidation supported on γ -Al₂O₃ catalyst under different atmospheres. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 4607-4613.
- [9] Sasikala R. and Kulshreshtha S. K. Temperature programmed reduction studies of spillover effect in Pd impregnated metal oxide catalysts. *J. Thermal Anal. Calorim.* **2004**, *78*, 723-729.
- [10] Valecillos, J.; Rodríguez, D.; Méndez, J.; Solano, R.; González, C.; Acosta, T.; Sánchez, J.; Arteaga, G. Propane dehydrogenation over lumina-supported palladium and palladium-tin catalysts, *Adsorption and Catalysis*, **2006**, *14* (0), 125-134.
- [11] Hamid, S.; Kumar, M. A.; Lee, W. Highly reactive and selective Sn-Pd bimetallic catalyst supported by nanocrystalline ZSM-5 for aqueous nitrate reduction. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *187*, 37-46.



ELABORACIÓN DE UNA MEMBRANA COMPUESTA A BASE DE UNA POLIHIDROXIAMIDA AROMÁTICA

Neyi E. Estrella-Gómez¹, Ileana León-Pérez², Marcial Alfredo Yam-Cervantes²,
Julio Sánchez³, M. Aguilar-Vega², Jose Luis Santiago-García^{2*}

¹ Escuela de Ciencias de la Salud. Universidad Marista de Mérida. Periférico Norte tablaje catastral
13941, Carretera Mérida-Progreso C.P. 97300

² Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Calle 43 No. 130. Col.
Chuburna de Hidalgo, C.P. 97205

³ Departamento de Ciencias del Ambiente, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de
Chile, USACH, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile.

*e-mail: jlsantia@cicy.mx

Resumen

En el presente trabajo, se reporta la elaboración de una membrana compuesta a base de una polihidroxiamida aromática (PHA). La poliamida PHA fue sintetizada a través de una reacción de policondensación entre la 4,4'-hexafluoroisopropilideno dianilina y el ácido 5-hidroxiisoftálico. La poliamida PHA presentó una viscosidad inherente de 0.91 dL g^{-1} y su estructura química fue confirmada por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear de protón (¹H-NMR). Además, la poliamida PHA fue soluble en N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF) y tetrahidrofurano (THF). La poliamida PHA fue estable térmicamente, con una pérdida de peso de 5% a los 415°C. La membrana asimétrica de PHA (PHA_{as}) fue obtenida usando un sistema ternario de poliamida/NMP/H₂O. La membrana PHA_{as} fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Posteriormente, se elaboró una membrana compuesta PHA_{co} a base de una polimerización interfacial de m-fenilendiamina (MPD) y cloruro de trimesoílo (TMC) sobre la membrana PHA_{as}. La membrana PHA_{co} se caracterizó por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), y se le determinó sus propiedades de flujo y retención de NaCl. La membrana PHA_{co} presentó un flujo de permeado a una solución de NaCl (3.5 % p/v) de $0.17 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, con una capacidad de retención de sales de 29.0 %.

Palabras clave: síntesis de poliamidas, membrana asimétrica, permeabilidad, membrana compuesta.

1. INTRODUCCIÓN

El agua es la sustancia más abundante en el mundo; sin embargo, de cada 1000 mL solo 25 mL es de agua dulce, y de estos sólo 0.25 mL es disponible para consumo humano. En el mundo actual, existe una necesidad de cubrir la demanda de agua debido al crecimiento de la población, a la industrialización y al incremento en la urbanización. Una de las estrategias para cubrir la falta del vital líquido, es el proceso de desalinización. La tecnología de membranas juega un rol importante en la producción de agua para consumo humano, principalmente debido

a sus beneficios energéticos, debido a que no requiere un cambio de fase [1]. Las membranas poliméricas han resultado de gran interés gracias a su amplia capacidad de procesamiento y a la diversidad de estructuras químicas disponibles [2].

La mayoría de las membranas de osmosis inversa y nanofiltración, para el proceso de desalinización, son membranas compuestas a base de un soporte poroso polimérico y una capa densa selectiva. Tradicionalmente, las polisulfonas sulfonadas han sido empleadas para la elaboración de membranas asimétricas como soporte poroso, principalmente por su alta hidrofiliencia [3,4]. Sin embargo, la elevada presión aplicada en el proceso de osmosis daña la estructura interna del soporte poroso; además, debido a su baja estabilidad térmica su uso es limitado a temperaturas superiores de 60 °C, por lo que varios estudios están enfocados a optimizar dicha estructura del soporte poroso, controlando el proceso de inversión de fases, modificando el sustrato polimérico o evaluando otros materiales poliméricos.

Las poliamidas aromáticas son estables térmicamente y presentan buenas propiedades mecánicas; además, son capaces de formar membranas asimétricas por el método de inversión de fase [5]. Por lo tanto, con el fin de evaluar otros materiales poliméricos como soportes asimétricos para elaborar membranas compuestas, en el presente estudio se reporta la síntesis y caracterización de una PHA; además, se reporta su capacidad de formar membranas asimétricas y su aplicación como soporte poroso para la elaboración de membranas compuestas.

2. METODOLOGÍA

Síntesis de la polihidroxiamida (PHA)

La síntesis de la PHA se llevó cabo por un reacción de policondensación usando la 4,4'-hexafluoroisopropilideno dianilina (**HFA**) y el ácido 5-hidroxiisoftálico (**HIA**) (ver Fig. 1) utilizando el protocolo descrito por Yamazaki *et al* [6]. De manera breve, en un matraz redondo de tres bocas de 50 mL, equipado con agitador mecánico y con entrada y salida de nitrógeno, se mezclaron 2.5 mmol (0.8357 g) de HFA, 2.5 mmol (0.4553 g) del HIA, CaCl₂ (0.8 mg, 15% p/p), 5.5 mL de *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), 1.42 mL de piridina (Py) y 1.44 mL de trifenilfosfito (TPP). La mezcla de reacción fue calentada a 105 °C y mantenida en agitación durante 24 h. El polímero resultante fue precipitado en 1 L de metanol (MeOH), recuperado por filtración y lavado varias veces con MeOH y agua caliente. Por último, las fibras de la PHA fueron secadas en un horno de vacío a 120°C durante 24 h.

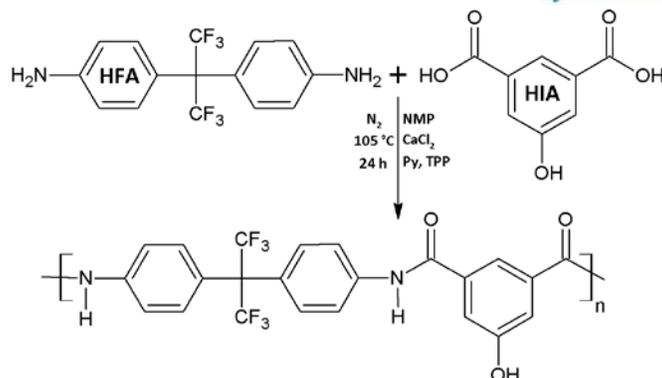
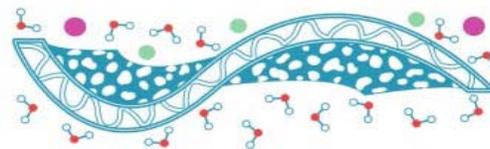


Figura 1. Esquema de síntesis de la PHA.

Determinación del punto de nube

El punto de nube se determinó usando una solución de PHA al 10 % p/v en NMP a 30°C. A la solución polimérica se le adicionaron volúmenes pequeños de agua hasta observar la turbidez del sistema [7]. Posteriormente, al sistema precipitado se le adicionó NMP hasta su completa disolución. Este procedimiento se repitió varias veces, y el consumo de agua y de NMP fueron graficados y linealizados para calcular el volumen fraccional de cada componente en el sistema polímero/solvente/no solvente. Estos datos fueron empleados para obtener el diagrama de fase ternario [8].

Elaboración de la membrana asimétrica (PHA_{as})

La membrana asimétrica PHA_{as} se elaboró por el método de inversión de fases. Una solución polimérica de PHA al 10 % p/v en NMP, fue razada sobre un vidrio utilizando un aplicador de película (Elcometer 1537) con una altura de 45 μm . Inmediatamente, la membrana fue sumergida en un baño de agua (no disolvente), y dejándola durante 2 horas para llevar a cabo la inversión de fases. Pasado el tiempo de inmersión, la membrana se desprendió del vidrio y su superficie se limpió con abundante agua [9].

Elaboración de la membrana compuesta (PHA_{co})

La membrana compuesta PHA_{co} se elaboró utilizando el protocolo descrito por Hermans et al. [10], utilizando como soporte la membrana PHA_{as}. De manera breve, la membrana PHA_{as} fue impregnada con una solución acuosa de *m*-fenilendiamina (MPD) al 2 % p/v, durante 5 minutos a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se eliminó la solución de MPD y su exceso fue retirado usando un rodillo de goma. A continuación, una solución de cloruro de trimesoilo (TMC) al 0.1 % (p/v) en hexano, fue vertida suavemente sobre la membrana PHA_{as} para llevar a cabo la formación de la capa densa. La solución de TMC fue drenada después de un minuto de reacción. Posteriormente, la membrana compuesta fue colocada en la estufa a 90 °C durante 30 min para asegurar el proceso de entrecruzamiento. Finalmente, la membrana compuesta se almacenó en agua destilada hasta su uso y caracterización.

Caracterizaciones

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos usando un espectrofotómetro Nicolet-Protege modelo 460. El análisis se realizó en el modo de absorbancia, realizando 100 barridos a una velocidad de 4 cm^{-1} en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} . Los espectros de resonancia magnética

nuclear de protón ($^1\text{H-NMR}$) fueron adquiridos con un espectrómetro Varian NMR de 600 MHz, usando como disolvente DMF- d_7 y como estándar interno tetrametilsilano (**TMS**). La solubilidad de la PHA fue evaluada utilizando diferentes disolventes a una concentración de 20 mg mL $^{-1}$ a temperatura ambiente. La viscosidad inherente (η_{inh}) se determinó utilizando un viscosímetro Ubbelohde size 50, empleando una solución polimérica de 0.5 g dL $^{-1}$ en dimetilacetamida (DMAc) a 30 °C. La morfología de las membranas asimétricas y compuestas se analizó con microscopía electrónica de barrido (**SEM**) usando un microscopio electrónico Jeol JSM6369LV. Las membranas fueron colocadas en nitrógeno líquido para su fragmentación y se recubrieron con una fina capa de oro (1.5-2 nm) utilizando un dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica de alta resolución.

Capacidad de retención de NaCl

La capacidad de retención de NaCl de las membranas resultantes se llevó a cabo utilizando una celda presurizada (HP-4750, Sterlitech Corp., WA, EE.UU.). La celda tiene un área de filtración activa de 14.6 cm 2 y un volumen de trabajo de 100 mL. La diferencia de presión transmembrana se controló por medio de un regulador de gas de alta presión conectado a un tanque de nitrógeno de alta presión. El flujo de permeado (J_w) a través de un área de membrana (A) fue calculado utilizando el volumen permeado (ΔV) por un tiempo determinado (Δt), $J_w = \Delta V/A\Delta t$. Además, la capacidad de retención de NaCl en las membranas fue evaluada midiendo la conductividad eléctrica de la solución de alimentación (3.5 % de NaCl) y de la solución de permeado, utilizando un medidor de conductividad (Hach sesión 378) [11]. El porcentaje de retención de sales fue calculado usando la siguiente ecuación [12].

$$\% R = \left(1 - \frac{C_p}{C_A}\right) \times 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde C_A y C_p son las concentraciones de alimentación y de permeado, respectivamente.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Síntesis y caracterización de la PHA

La PHA obtenida de la reacción de policondensación entre la 4,4-hexafluoroisopropilideno dianilina y el ácido 5-hidroxiisoftálico tuvo un rendimiento del 99.0 %, y fue soluble en NMP, DMAc y THF, a una concentración de 20.0 mg mL $^{-1}$. La viscosidad inherente de la poliamida PHA en DMAc fue de 0.91 dL g $^{-1}$, lo cual indica la formación de polímeros de alto peso molecular.

La estructura química de la PHA fue confirmada por FTIR y $^1\text{H-NMR}$. En la figura 2 se muestra el espectro de FTIR de la PHA. Se observó un pico característico a 3300 cm $^{-1}$ el cual corresponde al grupo amida (**N-H**); además, se observó una señal a 1660 cm $^{-1}$ correspondiente al enlace carboxílico (**C=O**). Estos resultados confirmaron la reacción de policondensación entre una diamina y un diácido. Además, la banda de absorción a 1255 cm $^{-1}$ fue asignada a los enlaces C-F presente en la diamina; mientras que la banda de absorción a 1176 cm $^{-1}$ fue asignada al enlace C-O presente en el grupo hidroxilo del ácido 5-hidroxiisoftálico. En la figura 3 se muestra en espectro de $^1\text{H-NMR}$ de la PHA. El singlet a 10.7 ppm fue asignado al protón amina (-NHCO-), el singlet a 10.4 ppm es característico del protón presente en los alcoholes (-OH). Las otras señales fueron asignadas a los protones presentes en los anillos aromáticos.

La estabilidad térmica de la PHA fue evaluada por análisis termogravimétrico (ver Fig. 4). La PHA mostró una elevada estabilidad térmica con una pérdida de 5% en peso hasta los 415 °C; el cual puede corresponder a la eliminación del grupo hidroxilo presente en el anillo aromático del diácido. Además, la descomposición de la cadena principal fue a 545.5°C. Por otra parte, la masa residual a 700°C fue de 55.7 %. Estos resultados confirmaron las excelentes propiedades térmicas de las poliamidas aromáticas [13]

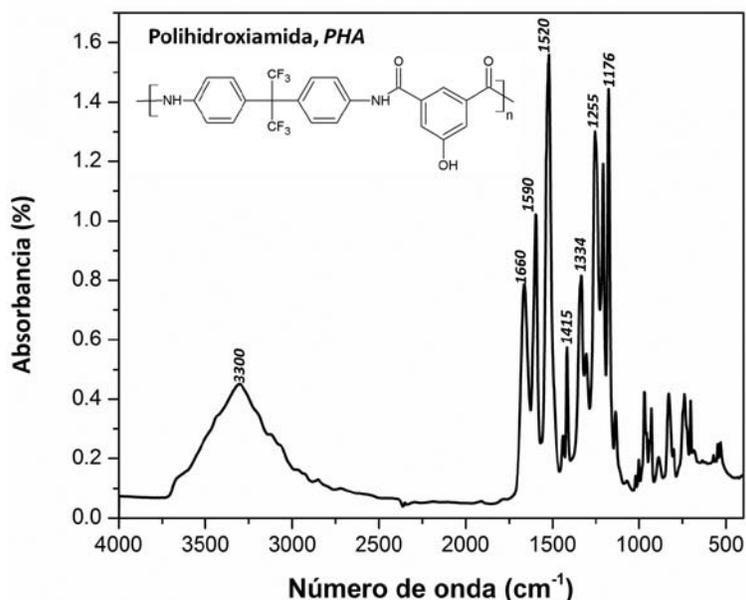


Figura 2. Espectro de infrarrojo de la PHA

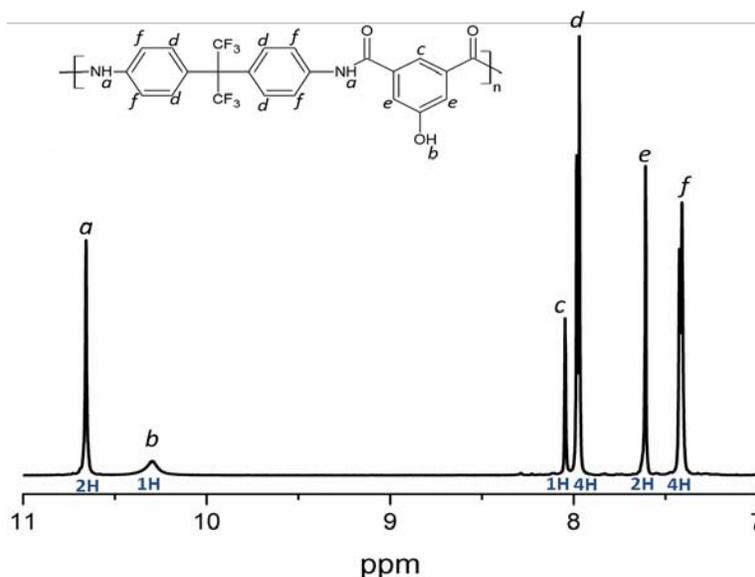


Figura 3. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de la PHA.

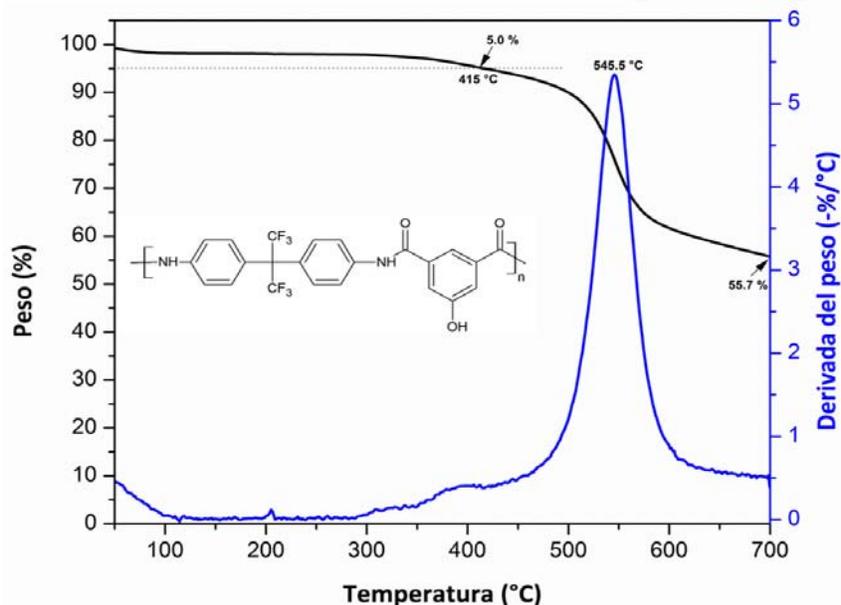
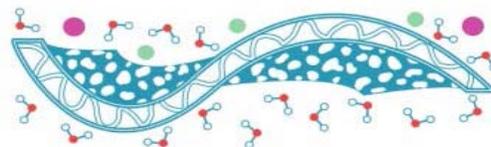


Figura 4. Curva del termograma de la PHA

Elaboración y caracterización de la membrana asimétrica PHA_{as}

La conducta de separación de fases de la poliamida PHA, disuelta en NMP y usando agua como coagulante, fue estudiada por el método de punto de nube. Los puntos de nube fueron obtenidos por titulación turbidométrica a 30 °C. Los resultados de la titulación turbidométrica se utilizaron para calcular las fracciones en peso del sistema ternario PHA/NMP/H₂O; y la validación se llevó a cabo por linealización logarítmica ($r^2=0.987$) (ver Fig. 5), utilizando el software OriginPro 8.5. Las fracciones en peso, calculadas para cada componente, no disolvente ϕ_1 , disolvente ϕ_2 , polímero ϕ_3 , se emplearon para elaborar la curva binodal del sistema ternario (ver Fig. 5) [14]. De acuerdo con la teoría de la separación de fases, existen tres modalidades de la separación de fases las cuales pueden tener lugar en un sistema ternario: nucleación y crecimiento de la fase de migración de polímero, la separación de fases espinodal y la nucleación y el crecimiento de la fase rica en polímero [14].

La membrana asimétrica fue elaborada utilizando una solución polimérica de PHA al 10% p/v en NMP, por el método de inversión de fase usando H₂O como no disolvente. En la figura 6 se muestra la morfología de la parte superficial y transversal de dicha membrana. La membrana PHA_{as} presentó ligera porosidad en la parte superficial, y presencia de macrocavidades en la sección transversal. Cabe mencionar, que en el presente estudio no se optimizaron las condiciones experimentales para obtener una membrana asimétrica libre de macrocavidades. La formación de macrocavidades está influenciada por el tipo de disolvente empleado, la temperatura, la concentración de polímero, así como, el tipo de coagulante utilizados en la preparación de la membrana asimétrica [15].

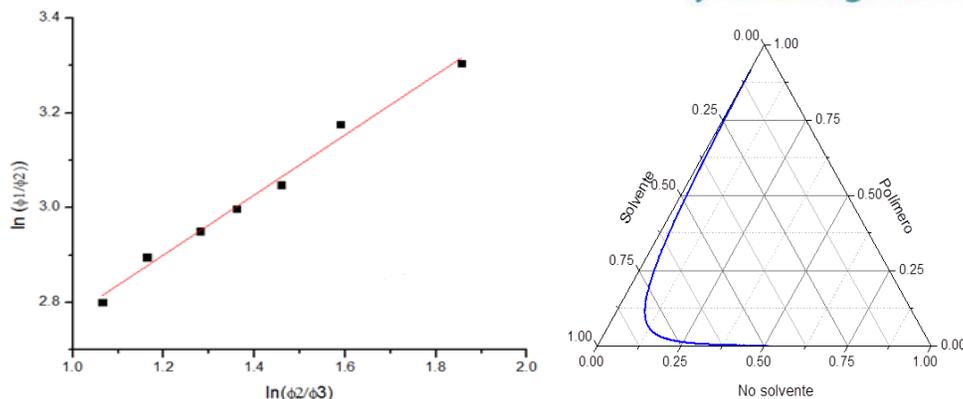


Figura 5. Linealización de los puntos de nube y curva binodal del sistema PHA/NMP/H₂O a 30°C.

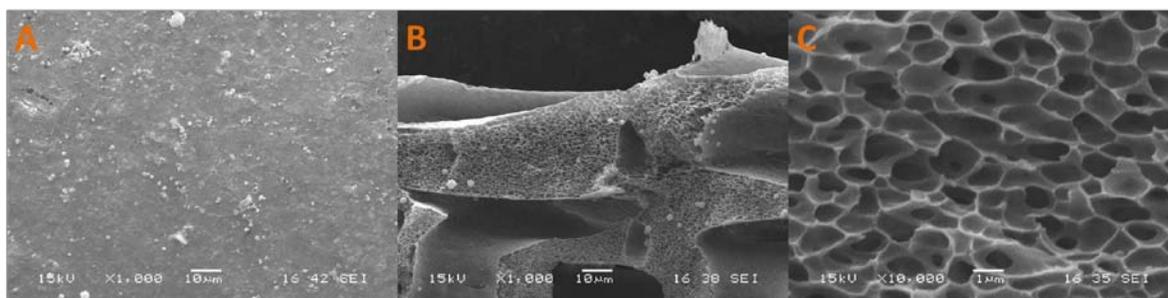


Figura 6. Micrografías de SEM de la parte A) superficial, B) transversal y C) poro transversal.

Elaboración y caracterización de la membrana compuesta PHA_{co}

Una amplia mayoría de polímeros han sido utilizados como soportes porosos para la elaboración de membranas compuestas. Dentro de ellos podemos encontrar a las polisulfonas (PSF); sin embargo, su carácter hidrofílico, su fácil solubilidad y su baja estabilidad térmica para su uso a temperaturas mayores de 50 °C, permite la búsqueda de nuevos sustratos porosos con mejores propiedades. Por lo tanto, se elaboró una membrana compuesta utilizando la poliamida PHA_{as} como soporte poroso, sobre la cual se depositó una película densa a base de MPD y TMC a través de una policondensación interfacial.

En la figura 7 se muestra la micrografía de la parte superior de la membrana PHA_{co} y la esquematización del producto de la reacción interfacial. La composición química de la membrana densa se realizó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) y los resultados se muestran en la figura 8. La PHA presenta una composición elemental de carbono (55 %), flúor (25 %), oxígeno (10.5 %), nitrógeno (6.1 %) e hidrógeno (3.0 %). Esta composición fue confirmada por el análisis de EDS para la membrana asimétrica PHA_{as}, obteniéndose los siguientes valores para carbono (56.12 ± 1.7 %), flúor (22.47 ± 0.8 %), oxígeno (15.5 ± 2.5 %) y de nitrógeno (5.81 ± 0.8 %). Por otra parte, la membrana PHA_{co} presento una disminución de flúor y oxígeno; sin embargo, se observó un incremento en el porcentaje de nitrógeno (ver Fig. 8). Esta conducta se debe a la presencia de la capa de poliamida entrecruzada depositada sobre la membrana de PHA_{as}.

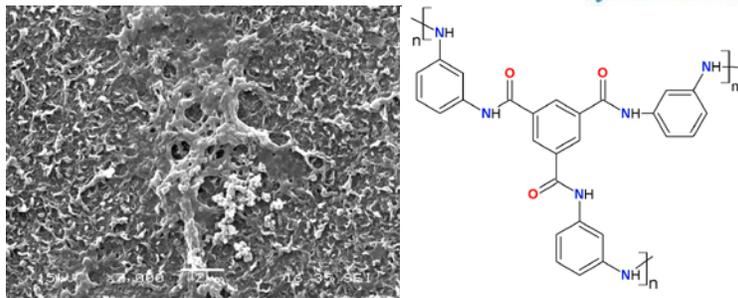


Figura 7. Micrografía de SEM de la membrana PHA-co.

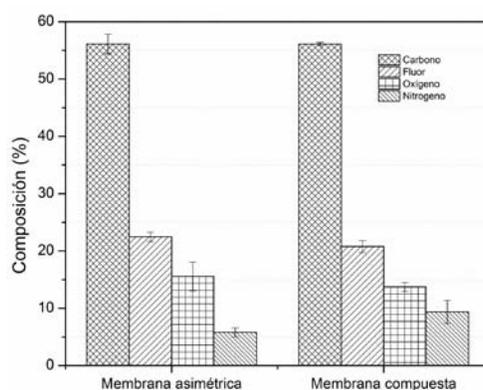


Figura 8. Comparación de la composición química superficial entre la PHA-as y PHA-co obtenida por EDS.

La velocidad de flujo de agua en la membrana PHA-as fue de $792.95 \times 10^{-3} \text{ L h}^{-1}$, lo que representó un flujo de permeado de agua de $543.1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (ver Tabla 1); sin embargo, ésta membrana no fue capaz de retener NaCl. Por otra parte, la membrana PHA-co presentó menor velocidad de flujo y, por lo tanto, menor flujo de permeado en comparación con la membrana PHA-as. No obstante, la membrana PHA-co tuvo la capacidad de retención de NaCl (29.0 %) con una velocidad de flujo y flujo de permeado de $0.25 \times 10^{-3} \text{ L h}^{-1}$ y $0.17 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respectivamente, para la solución de NaCl al 3.5 %. Saha y Joshi [16] evaluaron membranas de nanofiltración de polisulfona con película delgada (**TFC**) preparadas a través de polimerización interfacial, en la que obtuvieron valores de flujo de agua de 21.40 y $4.50 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ con un porcentaje de retención del 13 al 35% respectivamente. De igual forma, Yan *et al.* [17], prepararon membranas de nanofiltración a base de poliamidas de película delgada (**TFC**) a través de una polimerización interfacial. La presión transmembrana aplicada fue de 5 bar durante 2 horas, con un área de filtración efectiva de 19.6 cm^2 . La retención de solutos se determinó con NaCl obteniendo un rango de retención de 52-49 % y un flujo de permeado de $14.2 - 17 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Por otra parte, se ha reportado que la modificación estructural de la capa densa (polimerización interfacial) permite optimizar el flujo de permeado y la capacidad de retención de sales [18].

Con base en lo anterior, podemos considerar que la membrana PHA-co, a base de una poliamida asimétrica PHA-as y una capa densa de poliamida entrecruzada, puede tener aplicación en procesos de nanofiltración. No obstante, las membranas para osmosis inversa podrían ser obtenidas optimizando la formación de la capa densa y la formación de la membrana asimétrica, evitando la formación de macrocavidades.

Tabla 2. Flujo de permeado y capacidad de retención de NaCl en las membranas PHA_{as} y PHA_{co}.

Membrana	Velocidad de flujo (L h ⁻¹)		Flujo de permeado (L m ⁻² h ⁻¹)		Retención de NaCl (%)
	H ₂ O ¹	NaCl ²	H ₂ O	NaCl	
PHA _{as}	792.95 × 10 ⁻³	--	543.1	--	--
PHA _{co}	3.65 × 10 ⁻³	0.25 × 10 ⁻³	2.5	0.17	29.0

4. CONCLUSIONES

En resumen, se sintetizó y caracterizó una polihidroxiamida aromática, PHA. A esta poliamida se le determinó su curva binodal en el sistema ternario PHA/NMP/H₂O, para elaborar una membrana asimétrica, PHA_{as}. Además, se obtuvo una membrana compuesta (PHA-co) utilizando la membrana PHA_{as} como soporte poroso para depositar una capa densa, a través de una reacción interfacial entre la fenilendiamina (MPD) y cloruro de trimesoilo (TMC). La membrana PHA_{co} puede ser clasificada como una membrana de ultrafiltración con un flujo de permeado para el agua de 2.5 L m⁻² h⁻¹, y para una solución de NaCl al 3.5 % de 0.17 L m⁻² h⁻¹ y con una capacidad de retención de NaCl de 29.0 %.

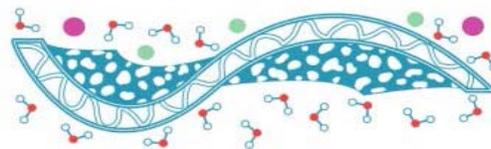
Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo proporcionado por el proyecto “Desarrollo de membranas catalíticamente activas para producir biodiesel”, CEMIE-BDA proyecto 250014.

Referencias

- [1] Le, N. I.; Nunes, S. P. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. *Sustain. Mat. Technol.*, **2016**, 7, 1-28.
- [2] Geise, G. M.; Lee H-S.; Miller, D. J.; Freeman, B. D.; McGrath, J. E.; Paul, D. R. Water purification by membranes: The role of polymer science. *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, **2010**, 48, 1685-1718.
- [3] Friedrich, C.; Driancourt, A.; Monneire, N. L. Asymmetric reverse osmosis and ultrafiltration membranes prepared from sulfonated polysulfone. *Desalination*, **1981**, 36, 39-62.
- [4] Kinzer, K. E.; Lloyd, D. R. Phase inversion sulfonated polysulfone membranes. *J. Membr. Sci.*, **1985**, 22, 1-29.
- [5] Kazama, S.; Sakashita, M. Gas separation properties and morphology of asymmetric hollow fiber membranes made from cardo polyamide. *J. Membr. Sci.*, **2004**, 243, 59-68.
- [6] Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F. Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by

- using phosphites in the presence of metal salts. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1975**, 13, 1373-1380.
- [7] Poletto, P.; Duarte, J.; Thürmer, M. B.; Zeni, M. Polyamide 66 membranes with PVP addition prepared by phase inversion, *Desalin. Water Treat.*, **2012**, 27, 76-80.
- [8] Jansen, J.C.; Macchione, M.; Drioli, E. High flux asymmetric gas separation membranes of modified poly(ether ether ketone) prepared by the dry phase inversion technique. *J. Membr. Sci.*, **2005**, 255, 167-180.
- [9] Teli, S. B.; Molina, S.; Sotto, A.; Garc, E.; de Abajo, J. Fouling resistant polysulfone PANI/TiO₂ ultrafiltration nanocomposite membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 9470-9479.
- [10] Hermans, S.; Bernstein, R.; Volodin, A.; Vankelecom, I. F. J. Study of synthesis parameters and active layer morphology of interfacially polymerized polyamide – polysulfone membranes. *React. Funct. Polym.*, **2015**, 86, 199–208.
- [11] Bagheripour, E.; Moghadassi, A. R.; Hosseini, S. M. Novel nanofiltration membrane with low concentration of polyvinylchloride: Investigation of solvents mixing ratio effect (Dimethyl acetamide/Tetrahydrofuran). *Arab. J. Chem.*, **2014**, in press, doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.019.
- [12] Azari, S.; Zou, L. D. Fouling resistant zwitterionic surface modification of reverse osmosis membranes using amino acid L-cysteine. *Desalination*, **2013**, 324, 79–86.
- [13] Sadavarte, N. V.; Avadhani, C. V.; Wadgaonkar, P. P. Synthesis and characterization of new organosoluble aromatic polyamides and polyazomethines containing pendent pentadecyl chains. *High Perform. Polym.*, **2011**, 23, 494–505.
- [14] El-gendi, A.; Abdalla, H.; Ali, S. Construction of ternary phase diagram and membrane morphology evaluation for polyamide/formic acid/water system. *Aust. J. Basic & App. Sci.*, **2012**, 6, 62–68.
- [15] Raju, D. M.; Raajenthiren, M. Preparation, characterization and performance studies of ultrafiltration membranes with polymeric additive. *J. Memb. Sci.*, **2010**, 350, 22-76
- [16] Saha, N. K.; Joshi, S. V. Performance evaluation of thin film composite polyamide nanofiltration membrane with variation in monomer type. *J. Memb. Sci.*, **2009**, 342, 60–69
- [17] Yan, F.; Chen, H.; Lü, Y.; Lü, Z.; Yu, S.; Liu, M. Improving the water permeability and antifouling property of thin film composite polyamide nanofiltration membrane by modifying the active layer with triethanolamine. *J. Memb. Sci.*, **2016**, 513, 108-116.
- [18] Peng, J.; Su, Y.; Chen, W.; Zhao, X.; Jiang, Z.; Dong, Y.; Zhang, Y. Polyamide nanofiltration membrane with high separation performance prepared by EDC/NHS mediated interfacial polymerization. *J. Memb. Sci.*, **2013**, 427, 92-100.



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS DE POLISULFONA Y ZEOLITA AMINO-FUNCIONALIZADA POR IMPREGNACIÓN PARA SEPARACIÓN DE CO₂/CH₄

Griselda Castruita-de León¹, Héctor Iván Meléndez-Ortiz¹, Marco A. Jasso-Carrillo², Sandra P. García-Rodríguez³, Luis A. García-Cerda³, Jesús Alfonso Mercado-Silva, Claudia Y. Yeveerino-Miranda³.

¹CONACYT-Centro de Investigación en Química Aplicada; Blvd. Enrique Reyna Herosillo 140, Col. San José de los Cerritos, 25294, Saltillo, Coahuila, México.

²Instituto Tecnológico de Saltillo; Blvd. Venustiano Carranza 2400, Col. Tecnológico, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

³Centro de Investigación en Química Aplicada; Blvd. Enrique Reyna Herosillo 140, Col. San José de los Cerritos, 25294, Saltillo, Coahuila, México.

*e-mail: griselda.castruita@ciqa.edu.mx

Resumen

En este trabajo se reporta la preparación de membranas híbridas a base de polisulfona y zeolitas, clinoptilolita y NaY, amino-funcionalizadas. Ambas zeolitas fueron funcionalizadas por el método de impregnación con polietilenimina (PEI). El efecto de la incorporación de la zeolita amino-funcionalizada sobre las propiedades térmicas, morfológicas y de permeación y separación de una mezcla de CO₂/CH₄ fue estudiado. Membranas híbridas con 10% de contenido de zeolita amino-funcionalizada fueron fabricadas por la técnica de vaciado en placa (casting). Las membranas fueron caracterizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados indicaron que la amino-funcionalización mejoró la compatibilización de las partículas con la fase polimérica. La separación del CO₂ del CH₄ mostrada por la membrana polimérica fue mejorada al incorporar la zeolita amino-funcionalizada con PEI.

Palabras clave: polisulfona, zeolita, impregnación, membrana híbrida, separación de gases.

1. INTRODUCCION

El procesamiento del gas natural constituye una rama industrial de gran relevancia, puesto que dicho combustible ocupa el tercer lugar de la demanda energética mundial. El CO₂ es uno de los principales contaminantes presentes en corrientes de gas natural recién extraído. Al ser un gas ácido, desencadena problemas de corrosión en tuberías e infraestructura además de que reduce considerablemente el poder calorífico del CH₄, por lo que resulta imprescindible la aplicación de un tratamiento que garantice los estándares de calidad para su distribución y consumo.

Este tratamiento denominado endulzamiento es realizado mediante procesos tradicionales como absorción y adsorción. El proceso con aminas en solución es el más usado y consiste en la absorción de los gases ácidos mediante una reacción química. Para recuperar la solución de amina es requerido un proceso que consume gran cantidad de energía. La tecnología de membranas para separación selectiva de gases ha emergido como una alternativa operacional y ambientalmente atractiva para el tratamiento del gas natural y otras mezclas de gases de interés industrial. Si bien, las membranas poliméricas han sido las más estudiadas, aún permanece el reto por conseguir el balance entre alta permeabilidad y altos factores de separación en base al límite que correlaciona ambos parámetros para diferentes pares de gases reportado por Robeson [1]. Las membranas híbridas (mixed matrix membranes, MMM) compuestas por materiales inorgánicos en escala nano o micrométrica embebidos en una matriz polimérica ofrecen ventajas sustanciales en cuanto a propiedades y desempeño comparado con sus homólogas puramente poliméricas. Este efecto radica en la combinación sinérgica entre las propiedades mecánicas, de procesabilidad y permeación de gases de los polímeros con las características de separación selectiva y estabilidad térmica y química de las partículas inorgánicas [2]. Entre los rellenos inorgánicos convencionales destacan las zeolitas, las sílices, los tamices moleculares de carbono y las estructuras metal-orgánicas [3-5]. Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos conformados por una estructura microporosa tridimensional con canales interconectados de dimensiones moleculares, por lo cual son consideradas como tamices moleculares que discriminan las especies de gas penetrantes en función de su diámetro cinético. Zeolitas naturales y sintéticas han demostrado que son un medio selectivo para separar el CO_2 del CH_4 . Sharifnia y col. encontraron una mayor capacidad de adsorción de CO_2 en zeolita sintética 13X en comparación con la zeolita clinoptilolita [6]. Aprovechando las ventajas de disponibilidad y bajos costos de la clinoptilolita, otros investigadores han reportado una eficiente adsorción y separación de mezclas de gases como CO_2/N_2 y H_2/CO_2 [7-8]. Para mejorar la interacción de partículas inorgánicas con polímeros, la funcionalización con compuestos orgánicos ha sido implementada con éxito para garantizar un efecto sinérgico de ambos componentes, permitiendo una buena adhesión entre las partículas inorgánicas y la fase polimérica [9]. Una de las metodologías más usadas es la impregnación que consiste en poner en contacto el sustrato con una solución del compuesto que se desea impregnar, donde el compuesto orgánico queda enlazado físicamente al sustrato mediante interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno. La impregnación de materiales porosos inorgánicos con compuestos orgánicos portadores de grupos amino ha sido implementada para actuar como promotores de la adsorción y separación de corrientes de gas que contienen CO_2 [10-12]. Al incorporar rellenos amino-funcionalizados en membranas híbridas se ha visto una mejoría sustancial de la adhesión interfacial, lo cual a su vez ha representado un incremento en el factor de separación de mezclas CO_2/CH_4 y CO_2/N_2 [13]. Los grupos de Chen [14] y Amooghini [15] reportaron un excelente desempeño de membranas híbridas que contenían zeolita amino-funcionalizada por post-injerto para separación de CO_2/CH_4 , logrando incrementos en la permeabilidad del CO_2 al aumentar el contenido de grupos amino en el componente inorgánico. No obstante, el empleo de la impregnación como método de funcionalización ha redituado en resultados exitosos al generar una mayor capacidad de adsorción [16] y fuertes interacciones interfaciales al igual que incrementos en permeabilidad y selectividad de gases CO_2/CH_4 , llegando a superar el límite de Robeson de 2008 [17].

En el presente trabajo se reporta la preparación de membranas híbridas compuestas por zeolitas modificadas por impregnación con PEI. El estudio de la impregnación de la clinoptilolita y NaY fue realizado con la finalidad de comparar la eficiencia de la impregnación entre dos sistemas zeolíticos de diferente naturaleza, siendo que no se han encontrado reportes de este tipo de modificación en clinoptilolita. La caracterización fisicoquímica de las zeolitas modificadas así como las propiedades térmicas y morfológicas de las membranas híbridas son discutidas. Mayor contenido de PEI impregnado fue obtenido para la zeolita NaY en comparación con la zeolita clinoptilolita. Ensayos de permeabilidad fueron realizados para estudiar el efecto de la incorporación de la zeolita funcionalizada en las membranas híbridas para la separación de una mezcla CO_2/CH_4 . Valores de permeabilidad de CO_2 de alrededor de 14 Barrer fueron calculados para las membranas polimérica e híbridas. Sin embargo, un incremento sustancial en la selectividad CO_2/CH_4 fue apreciado cuando la zeolita aminoimpregnada fue añadida a la matriz polimérica, alcanzándose valores de 37 y 46 para las membranas que contenían zeolita NaY y clinoptilolita, respetivamente.

2. METODOLOGÍA

2.1 Funcionalización por impregnación de zeolita clinoptilolita y NaY

Las zeolita clinoptilolita y NaY se funcionalizaron por impregnación con PEI empleando una concentración 1:1 en peso con respecto al peso de la zeolita. Previamente, la zeolita clinoptilolita obtenida de la mina San Francisco (San Luis Potosí), fue molida y tamizada, de tal manera que la fracción pasante de malla 500 fue seleccionada para la funcionalización. La zeolita NaY fue obtenida de Zeolyst. El procedimiento general para la funcionalización fue el siguiente: 600 mg de zeolita previamente secada a 80°C durante toda la noche fue colocada en un matraz bola al cual se añadieron 30 ml de etanol. La mezcla fue rotaevaporada a 50°C y vacío. Posteriormente, se le agregó PEI (relación zeolita:amina 1:1.3 en peso) en forma de solución en una proporción 1:10 en peso de etanol. La mezcla se mantuvo en el rotavapor a la misma temperatura y vacío controlado para evitar la evaporación de la solución. Este procedimiento se realizó por un lapso de 30 min. Posteriormente la mezcla se filtró y el producto se secó en una estufa a 80°C y vacío por 18h.

2.2 Preparación de las membranas híbridas

Las membranas híbridas a base de polisulfona (Psu) Udel-1700 y las zeolitas clinoptilolita y NaY amino-funcionalizadas se prepararon por casting. 0.3 g de Psu se disolvieron en 1.8 ml de cloroformo. Posteriormente, 30 mg de la respectiva zeolita amino-funcionalizada se agregaron a la solución polimérica. Para dispersar la fase inorgánica, la mezcla se colocó en un baño de ultrasonido por 30 min para continuar usando un procesador ultrasónico por 8 min. Luego, la mezcla se colocó en agitación magnética por 4 h. Al cabo de este tiempo, la mezcla fue vertida en un molde de vidrio cubierto con un embudo invertido para controlar la evaporación del disolvente y evitar la contaminación. Una vez evaporado el disolvente, la membrana se desmoldó y se secó a vacío en una estufa aplicando una secuencia de calentamiento de 40/70/110/150°C.

2.3 Caracterización

Las zeolitas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD) empleando un difractómetro Siemens D5000 en un rango de 2-40° de 2θ. La espectroscopia de infrarrojo (FTIR) se realizó en equipo Magna Nicolet 550 en el rango de las 400 a 4000 cm⁻¹. Las muestras fueron preparadas en pastilla de KBr. Los análisis por DSC se realizaron con un equipo DSC 2500 de la marca TA Instrument en un rango de 25 a 225° C en una atmósfera inerte a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las micrografías de SEM fueron adquiridas en un microscopio JEOL JSM-7401F.

Ensayos de permeabilidad

Los ensayos de permeabilidad se realizaron en un dispositivo de acero inoxidable 316 de diseño exclusivo conformado por dos cámaras (cámara de alta presión o de alimentación y cámara de baja presión o de permeado) las cuales son separadas por la membrana que fue colocada sobre un soporte cerámico porosos. Los ensayos fueron realizados una temperatura de 35°C y una presión de alimentación controlada de 50 psi empleando una mezcla de CH₄/CO₂ 95/5%mol. Inicialmente, la celda de permeación fue barrida con He a 50 psi a fin de establecer la línea base. Posteriormente, la mezcla de gases fue alimentada a la cámara de alta presión y un flujo de He a 10 mL/min fue usado como gas de arrastre del gas permeado. El análisis de la composición de la corriente permeada fue registrado por un cromatógrafo de gases Agilent Micro GC 490 conectado a la cámara de baja presión. Los datos obtenidos en estado estacionario fueron considerados para el cálculo de la permeabilidad. La permeabilidad en Barrer fue calculada mediante la ecuación:

$$P = \frac{\delta J}{A(p_1 - p_0)}$$

Donde δ (cm) es el espesor de la membrana, J (cm³/cm² s) es el flujo penetrante, A es el área de la membrana, p₁ y p₀ (cmHg) corresponden a la presión parcial del gas en la cámara de alimentación y en la cámara de permeado, respectivamente.

La selectividad (α) fue calculada por el cociente de la permeabilidad calculada para el CO₂ entre la permeabilidad calculada del CH₄, según la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de la zeolitas clinoptilolita y NaY amino-funcionalizadas

Los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas se presentan en la Figura 1a. Las zeolitas clinoptilolita y NaY mostraron los picos típicos de cada una de sus estructuras cristalinas. Después de la modificación con PEI, no se apreció desplazamiento de tales picos. Solamente una leve disminución en la intensidad de algunos picos fue detectada, lo cual ha sido frecuentemente observado en partículas inorgánicas funcionalizadas al generarse una pérdida de correlación de espacio precisamente por la presencia del compuesto orgánico [18]. La Figura 1b muestra los espectros de FTIR de las zeolitas funcionalizadas con PEI y su comparativo con aquellas sin funcionalizar. En los espectros de la zeolita clinoptilolita y NaY se aprecia claramente una banda ancha alrededor de 3450 cm⁻¹ típica de la vibración de estiramiento O-H. Así mismo, entre 1020-1060 cm⁻¹ se encuentra una banda intensa correspondiente a la

vibración de estiramiento Si-O-Si y a 790 cm^{-1} aquella correspondiente a la vibración de flexión. En las muestras funcionalizadas, se logran apreciar bandas de muy baja intensidad que son relativas a la vibración de flexión N-H de la PEI impregnada. De esta manera en la zeolita clinoptilolita se observó una pequeña banda a 1450 cm^{-1} mientras que en la zeolita NaY se logró distinguir con un poco de mayor intensidad en la región de 1480 cm^{-1} . También en esta muestra se apreció la banda de flexión C-N a 1330 cm^{-1} . Los termogramas de TGA presentados en la Figura 1c muestran la pérdida en peso en función de la temperatura. La muestra de zeolita clinoptilolita sin funcionalizar mostró una pérdida gradual hasta los 300°C relacionada a la eliminación de agua superficialmente adsorbida así como de agua estructural. Por su parte, la zeolita NaY mostró una disminución significativa de peso antes de los 200°C , debida también a la pérdida de agua. En las muestras funcionalizadas, es a partir de $200\text{-}250^\circ\text{C}$ donde se presentaron pérdidas en peso que pueden ser atribuidas a la descomposición de las cadenas hidrocarbonadas y los grupos amino del compuesto orgánico impregnado. En base a este análisis, fue posible estimar el contenido de PEI impregnado en las muestras, el cual fue de 26% para la zeolita NaY comparado con el 11% en la clinoptilolita. Esto puede haber sido debido a que la zeolita NaY posee mayor cantidad de grupos OH capaces de formar puentes de hidrógeno con la PEI, de tal manera que favorezca la impregnación del compuesto. Esto se fundamenta en la banda de O-H que se presentó mucho más intensa para ese tipo de zeolita.

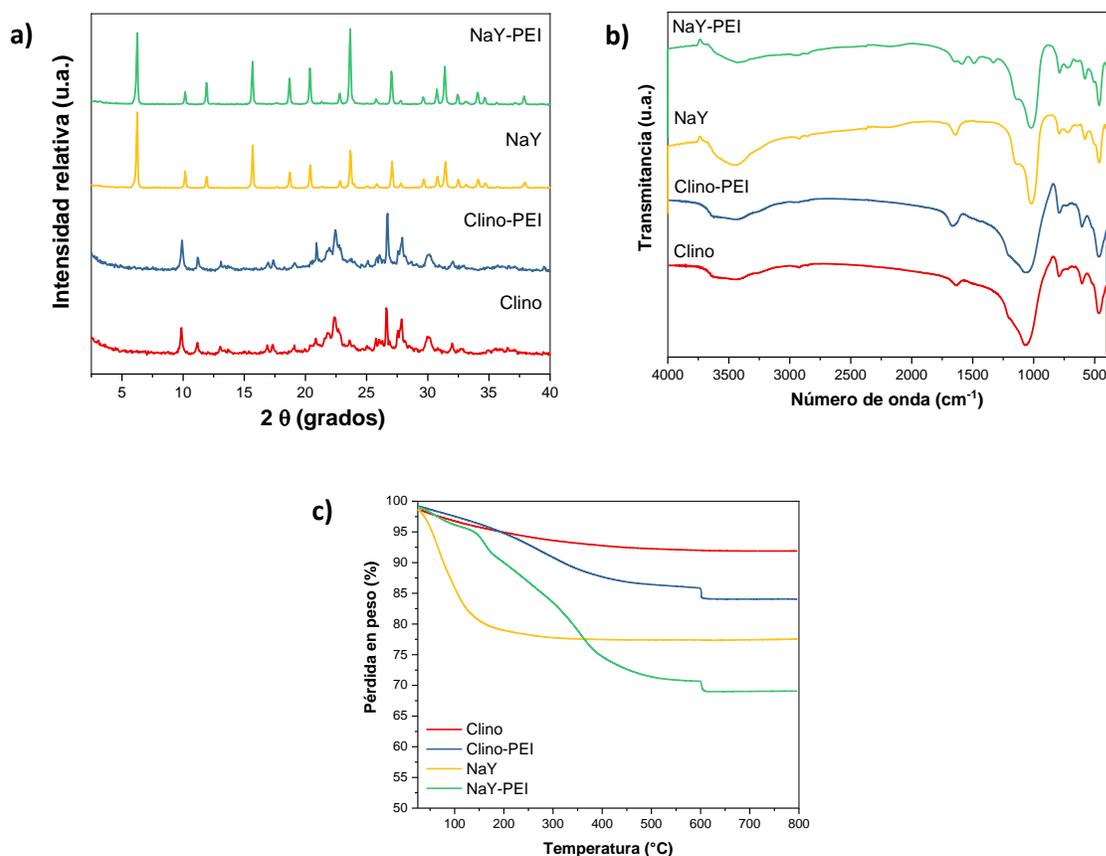


Figura 1. **a)** Patrones de XRD, **b)** Espectros de FTIR, **c)** Termogramas de TGA de muestras de zeolita clinoptilolita y NaY amino-funcionalizadas y sin funcionalizar.

Caracterización de las membranas híbridas

La morfología de la sección transversal de las membranas híbridas de polisulfona con un contenido de 10% de zeolita amino-funcionalizada fue analizada por SEM, cuyas imágenes se presentan en las Figuras 2a y b. En ambas membranas se observó la parcial sedimentación de las partículas de zeolita así como la presencia de aglomerados. Pese a esto, la zeolita se observa embebida por la matriz polimérica demostrando una buena adhesión. Esto es indicativo de que la PEI fungió como agente compatibilizante entre ambas fases. Las curvas de DSC de la Figura 2c muestran la correspondiente temperatura de transición vítrea (T_g) de las membranas polimérica e híbridas. La membrana Psu mostró una T_g de 185.5°C que concuerda con lo reportado en la literatura para este polímero. La T_g de la membrana Psu/clino-PEI mostró una ligera disminución mientras que la T_g de la membrana Psu/NaY-PEI resultó con un desplazamiento a mayor temperatura. Este comportamiento manifiesta que fue promovida una buena interacción entre la zeolita NaY-PEI y la polisulfona. En contraste, se infiere que la presencia de los aglomerados de partículas de clinoptilolita interrumpió el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, promoviendo la disminución de la T_g como fue reportado por Lua y col. [19].

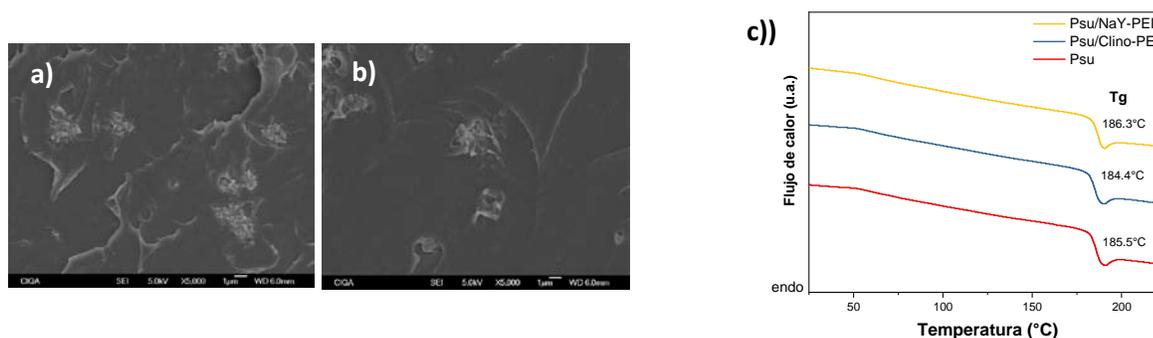


Figura 2. **a)** Imagen de SEM de Psu/clino-PEI, **b)** Imagen de SEM de Psu/NaY-PEI, **c)** Curvas de DSC de membranas polimérica e híbridas.

Estudios de separación de mezcla de gases CO_2/CH_4

La potencial aplicación de las membranas híbridas como medio para separar una mezcla de CO_2/CH_4 fue investigada. En la Tabla 1 se presentan los valores de permeabilidad calculados para ambos gases así como la selectividad ideal. Como se puede apreciar, la permeabilidad del CO_2 de las membranas híbridas se mantuvo en un valor similar al mostrado por la membrana puramente polimérica, sin embargo, la selectividad de la separación se incrementó hasta en un 158% con la adición de las partículas de zeolita amino-funcionalizada. Estos resultados ratifican lo observado por SEM con respecto a que la PEI promovió una buena adhesión entre las fases orgánica-inorgánica, con lo cual se evitó la formación de huecos no selectivos que perjudicaran la eficiencia de la separación. Diversos estudios [20-23] han demostrado la afinidad del CO_2 por compuestos portadores de grupos NH_2 por lo que al incorporar las zeolitas funcionalizadas con

PEI se incrementó la cantidad de sitios activos capaces de favorecer la adsorción del CO₂ y por consiguiente disminuir el efecto competitivo con las moléculas de CH₄. Si bien, una separación más selectiva se obtuvo con la membrana Psu/clino-PEI, aún se encuentra bajo estudio el efecto del tipo de zeolita sobre las propiedades de permeación de tales membranas híbridas.

Tabla 1. Permeabilidad y selectividad de membranas

Membrana	Permeabilidad CO ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄
Psu	14.5	0.50	29
Psu/Clino-PEI	14.4	0.31	46
Psu/NaY-PEI	14.2	0.38	37

4. CONCLUSIONES

Membranas híbridas compuestas de una matriz de polisulfona y zeolita clinoptilolita y NaY amino-funcionalizada por impregnación fueron preparadas. La amino-funcionalización con PEI mejoró la compatibilidad entre fases orgánica-inorgánica, lo cual se vio reflejado en la morfología apreciada por SEM y en el comportamiento térmico. Las membranas híbridas mostraron su potencial desempeño para separar mezclas de gases al evidenciar el mejoramiento de la selectividad CO₂/CH₄ en comparación con la membrana de polisulfona.

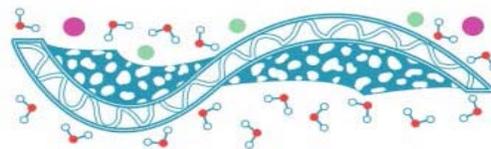
Agradecimientos

Se agradece al CIQA (proyecto 6314) y al Fondo Sectorial CONACYT-Sener-Hidrocarburos (proyecto 267962) por el financiamiento y las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo. A Bertha Puente, Julieta Sánchez, Jesús Cepeda, Guadalupe Méndez y Hened Saade por el apoyo técnico en la caracterización de los materiales.

Referencias

- [1] Robeson, L. M. The upper bund revisited. *J. Membr. Sci.*, **2008**, 320, 390-400.
- [2] Rezakazemi, M.; Amooghin, A.E.; Montazer-Rahmati, M.M.; Ismail, A.F.; Matsuura, T.; State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39, 817-861.
- [3] Goh, P.S.; Ismail, A.F.; Sanip, S.M.; Ng, B.C.; Aziz, M. Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membranes for gas separation. *Separ. Purif. Technol.* **2011**, 81, 243-264.
- [4] Bastani, D.; Esmaeili, N.; Asadollahi, M.; Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications. A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, 19, 375-393.
- [5] Sun, C.; Wen, B.; Bai, B.; Application of nanoporous graphene membranes in natural gas processing: molecular simulations of CH₄/CO₂, CH₄/H₂S and CH₄/N₂ separation. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, 138, 616-621.
- [6] Arefi Pour, A.; Sharifnia, S.; NeishaboriSalehi, R.; Ghodrati, M. Performance evaluation of clinoptilolite and 13X zeolites in CO₂ separation from CO₂/CH₄ mixture. *J. Natural Gas Sci. Eng.* **2015**, 26, 1246-1253.
- [7] Karousos, D.S.; Sapalidis, A.A.; Kouvelos, E.P.; Romanos, G. E.; Kanellopoulos, N.K. A study on natural clinoptilolite for CO₂/N₂ gas separation. *Separ. Sci. Technol.* **2016**, 51, 83-95.

- [8] An, W.; Swenson, P.; Gupta, A.; Wu, L.; Kuznicki, T.M.; Kuznicki, S.M. Improvement of H₂/CO₂ selectivity of natural clinoptilolite membranes by cation exchange modification. *J. Membr. Sci.* **2013**, 433, 25-31.
- [9] Wang, M.; Wang, Z.; Li, N.; Liao, J.; Zhao, S.; Wang, J.; Wang, S. Relationship between polymer-filler interfaces in separation layers and gas transport properties of mixed matrix membranes. *J. Membr. Sci.* **2015**, 495, 252-268.
- [10] Liu, Z.; Pudasainee, D.; Liu, Q.; Gupta, R. Post-combustion CO₂ capture using polyethyleneimine impregnated mesoporous cellular foams. *Separ. Purif. Technol.* **2015**, 156, 259-268.
- [11] Martínez, F.; Sanz, R.; Orcajo, G.; Briones, D.; Yáñgüez, V. Amino-impregnated MOF-materials for CO₂ capture at post-combustion conditions. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, 142, 55-61.
- [12] Ullah, R.; Atilhan, M.; Aparicio, S.; Canlier, A.; Tavuz, A.T. Insights of CO₂ adsorption performance of amine impregnated mesoporous silica (SBA-15) at wide range pressure and temperature conditions. *Inter. J. Greenhouse Gas Control* **2015**, 43, 22-32.
- [13] Wu, H.; Li, X.; Li, Y.; Wang, S.; Guo, R.; Jiang, Z.; Wu, C.; Xin, Q.; Lu, X. Facilitated transport mixed matrix membranes incorporated with amine functionalized MCM-41 for enhanced gas separation properties. *J. Membr. Sci.* **2014**, 465, 78-90.
- [14] Chen, X. Y. Nik, O. G.; Rodrigue, D.; Kaliaguine, S. Mixed matrix membranes of aminosilanes grafted FAU/EMT zeolite and cross-linked polyimide for CO₂/CH₄ separation. *Polymer* **2012**, 53, 3269-3280.
- [15] Amooghini, A.A.; Omidkhan, M.; Kargari, A. The effect of aminosilane grafting on NaY zeolite-Matrimid 5218 mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *J. Membr. Sci.* **2015**, 490, 364-379.
- [16] Builes, S.; Vega, L.F. Effect of immobilized amines on the sorption properties of solid materials: impregnation versus grafting. *Langmuir*, **2013**, 29, 199-206.
- [17] Wu, H.; Li, X.; Li, Y.; Wang, S.; Guo, R.; Jiang, Z.; Wu, C.; Xin, Q.; Lu, X. Facilitated transport mixed matrix membranes incorporated with amine functionalized MCM-41 for enhanced gas separation properties. *J. Membr. Sci.* **2014**, 465, 78-90.
- [18] Han Y.; Fang, K.; Gu, X.; Chen, J.; Chen, J. Amino-functionalized mesoporous silica MCM-48 as Zn(II) sorbents in water samples. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57, 2059-2066.
- [19] Lua, A.C.; Shen, Y. Influence of inorganic filler on the structural and transport properties of mixed matrix membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130, 4058-4066.
- [20] Santos, S.C.G.; Garrido Pedrosa, A.M.; Souza, M.J.B.; Cecilia, J.A.; Rodríguez-Castellón, E. Carbon dioxide adsorption on micro-mesoporous composite materials of ZSM-12/MCM-48 type: The role of the contents of zeolite and functionalized amine. *Mater. Res. Bull.* **2015**, 70, 663-672.
- [21] Ansaloni, L.; Zhao, Y.; Jung, B.T.; Ramasubramanian, K.; Baschetti, M.G.; Ho, W.S.W. Facilitated transport membranes containing amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes for high-pressure CO₂ separation. *J. Membr. Sci.* **2015**, 490, 18-28.
- [22] Yamada, H.; Dao, D.S.; Chowdhury, F.A.; Fujiki, J.; Goto, K.; Yogo, K. Development of amine-impregnated solid sorbents for CO₂ capture. *Energy Procedia* **2014**, 63, 2346-2350.
- [23] Chew, T.L.; Ahmad, A.; Bathia, S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂). *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, 153, 43-57.



MEMBRANAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS SOPORTADOS: APLICACIONES EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO

Zúñiga M. A.^a, Martínez Palou R.^b, Guzmán Pantoja J.^{a*}

^a Gerencia de Refinación de Hidrocarburos, ^b Gerencia de Transformación de la Biomasa, Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, 07730, Ciudad de México. Tel: + 525591757840.

*email: jguzmanp@imp.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta un resumen bibliográfico sobre membranas líquidas soportadas usando líquidos iónicos, su enfoque es hacia la separación de componentes con potencial interés en la industria petrolera.

Palabras Clave: Membranas líquidas soportadas, petróleo, líquidos iónicos.

1. INTRODUCCIÓN

La separación de mezclas líquidas o gaseosas utilizando tecnologías de membranas ha incrementado su uso debido a que es un proceso simple, de bajo coste energético, baja generación de residuos, requiere poco mantenimiento y amigable con el ambiente, entre otras características [1-2].

Entre los diversos procesos que están siendo desarrollados, las membranas de líquidos iónicos soportados, SILMs por sus siglas en inglés, han mostrado gran potencial debido a su fácil preparación y versatilidad. Estas membranas se obtienen al impregnar un soporte poroso con un líquido iónico. Las características de los líquidos iónicos, como su baja volatilidad y una afinidad modulable por la mezcla a separar, ayudan a reducir los principales problemas de las membranas líquidas soportadas convencionales, tales como la evaporación o disolución del líquido impregnante, lo cual disminuye su estabilidad y vida útil [3-4].

2. LÍQUIDOS IÓNICOS Y MEMBRANAS DE LIQUIDOS IONICOS SOPORTADOS

Los líquidos iónicos son sales orgánicas que se encuentran en estado líquido a temperaturas relativamente bajas (<100°C) [5]. Estos compuestos normalmente están formados por un catión orgánico, (Figura 1a), y un anión orgánico o inorgánico, (Figura 1b) [4]. Algunos de estos compuestos son líquidos en un amplio rango de temperaturas, siendo térmicamente estables hasta cerca de los 300°C. Empleando diversas combinaciones de cationes y aniones es posible direccionar convenientemente sus propiedades físicas y químicas. Algunas propiedades de este tipo de compuestos son: bajos índices de corrosividad, alta estabilidad térmica, baja presión de vapor (casi nula), viscosidad y densidad regulable, son no inflamables, son considerados disolventes amigables con el ambiente, entre otras.

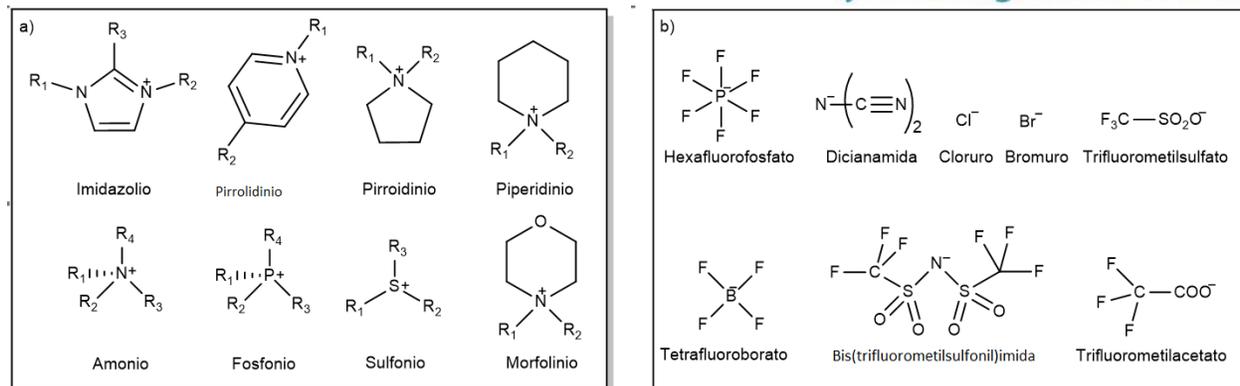


Figura 1. Iones comúnmente usados en líquidos iónicos: a) cationes, b) aniones. [4]

Debido a estas propiedades, los líquidos iónicos pueden ser empleados como membranas en distintos sistemas y configuraciones. El enfoque más sencillo es el de una membrana líquida soportada. La presión de vapor prácticamente nula ayuda a contrarrestar el problema de volatilidad y/o dilución de las membranas líquidas tradicionales [6-7]. Cabe mencionar que es posible que la membrana sufra desplazamiento del líquido iónico (deterioro) cuando existe un alto gradiente de presión a través de la membrana.

El método de preparación de las membranas de líquidos iónicos soportados es un factor determinante en el desempeño de las mismas [8]. Los métodos más empleados para la preparación de dichas membranas son la inmersión directa, método de presión y método de vacío. En el primer caso, el soporte es colocado en el líquido iónico permitiendo que éste se integre. En el método de presión se emplea un equipo de ultrafiltración; se agrega una capa del líquido iónico al soporte y por medio de un gas inerte a presión se direcciona el líquido dentro del soporte mientras se desplaza el aire contenido en los poros. Para el tercer caso, el soporte se sumerge en el líquido iónico y se aplica vacío para liberar el aire contenido en los poros e inmovilizar el líquido. Para todos los casos de preparación, se retira el exceso de líquido iónico mediante secado con paños de papel.

3. APLICACIÓN DE SILMS EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO.

3.1 APLICACIONES PARA SEPARACIONES GASEOSAS

En la industria petrolera, la separación de mezclas de gases y líquidos son procesos altamente requeridos debido a la necesidad de obtener corrientes de alta pureza, ya sea por aspectos ambientales y/o económicos. Como ejemplos tenemos el endulzamiento de gas natural, la remoción de gases ácidos de corrientes gaseosas, la separación de corrientes ricas en nitrógeno, entre otras. Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs) son compuestos que pueden permanecer en ese estado desde temperaturas bajas (-96°C), los cuales han ganado interés en la separación de dióxido de carbono, debido a la gran solubilidad de éste en determinados RTILs [9-10].

Santos y colaboradores estudiaron la influencia de la temperatura en la permeabilidad de CO₂ y N₂, así como la solubilidad del CO₂ mediante el uso de RTILs basados en acetato de imidazolio

de cadena corta [10]. Con este estudio demostraron que la permeabilidad se incrementaba con la temperatura (298 a 333 K), mientras que la selectividad de CO_2/N_2 disminuía. Además, determinaron que para obtener una mayor influencia de la temperatura en la permeabilidad, es recomendable emplear RTILs con absorción endotérmica, con lo cual se puede incrementar la energía de activación de la permeabilidad.

En un estudio similar, Huang y col. [11], probaron la posibilidad de implementar líquidos iónicos carboxilados para facilitar la separación de CO_2 y SO_2 en SILMs. Concluyeron que la temperatura aumenta la permeabilidad de los gases pero disminuye su selectividad. La diferencia de presión transmembrana tiene un efecto negativo en la permeabilidad del CO_2 y la selectividad CO_2/N_2 y CO_2/CH_4 . De modo contrario, para la separación de SO_2 , la diferencia de presión transmembrana tiene un efecto positivo en la permeabilidad de SO_2 y la selectividad de SO_2/CO_2 , SO_2/N_2 y SO_2/CH_4 . Con estos resultados determinaron que las SILMs basadas en carboxilatos son modulables: los aniones totalmente desprotonados son eficientes para la separación selectiva de CO_2 y los aniones parcialmente desprotonados son eficientes para la separación selectiva de SO_2 .

Madhubanti y Mrinal [12] realizaron un estudio sobre membranas mixtas de sulfato de etilo de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][EtSO₄] en polímero PEBA-2533 con diversas cantidades de líquido iónico para la separación de CO_2 , H_2S , CH_4 y aire. Demostraron que al aumentar la concentración (1-5% en peso) del líquido iónico es posible mejorar la naturaleza cristalina de la membrana y sus propiedades térmicas. Además, al aumentar la cantidad de líquido iónico empleada, se mejora el rendimiento de separación de la membrana con respecto al H_2S en comparación con el CO_2 , debido a su mayor solubilidad (1.5 veces mayor para el H_2S). Se observa la siguiente tendencia de separación: $\text{H}_2\text{S} > \text{CO}_2 > \text{Aire} > \text{CH}_4$. Con esto se concluye que la membrana mixta puede ser empleada para la separación simultánea de H_2S y CO_2 .

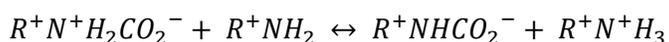
Por su parte, Zhen y colaboradores estudiaron la energía de interacción de SILMs basadas en imidazolio soportadas en poli(fluoruro de vinilideno), PVDF, con la finalidad de predecir la separación de gases [13]. En primera instancia se emplearon las diferencias de energía de complejación para predecir el desempeño de las SILMs en la separación de gases. Su estudio sugiere que ésta diferencia de energía puede ser empleada como una referencia para selección y diseño de las SILMs ya que los valores calculados concuerdan con los valores obtenidos experimentalmente. Además, la velocidad de permeación de las SILMs se incrementa con la temperatura mientras que la selectividad disminuye. Esto se adjudica al movimiento acelerado de las moléculas gaseosas a temperaturas elevadas, lo cual ocasiona un aumento en la desorción del gas desde el IL. Con ello se concluye que las membranas basadas en ILs tienen potencial en la separación de CO_2 con respecto a las membranas tradicionales, pero es necesario continuar estudiando otros parámetros como la estabilidad y selectividad de las mismas.

Zarca y colaboradores [14] reportan un estudio de SILMs basadas en imidazol combinadas con cloruros para la separación de H_2 y CO de corrientes ricas en N_2 . Los resultados sugieren que este tipo de membranas puede ser empleado para la recuperación simultánea de H_2 y CO de corrientes ricas en N_2 , debido a su alta permeabilidad de H_2 y la permeabilidad superior del CO frente al N_2 .

Althuluth y colaboradores realizaron un estudio de permeabilidad de CO_2 , CH_4 , C_2H_6 y C_3H_8 mediante SILMs de γ -alúmina impregnada con tris(pentafluoroetil)tri-fluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][FAP] [15]. La siguiente tendencia en la permeación fue observada: $\text{CO}_2 >$

$CH_4 > C_2H_6 > C_3H_8$. Debido a que la difusividad del CH_4 es mucho mayor que la del CO_2 , la selectividad CO_2/CH_4 es mucho más baja que la selectividad hacia los compuestos puros. Como conclusión argumentan que a pesar de que el líquido iónico es una buena alternativa para absorber CO_2 , la implementación de éste es poco prometedora, debido al valor de selectividad tan bajo con respecto al CO_2/CH_4 en mezclas gaseosas.

Otra alternativa que ha ganado atención en la separación de CO_2 es el uso de líquidos iónicos funcionalizados mediante grupos amino [16]. En esta categoría podemos encontrar tres posibles estrategias: 1) funcionalizar el catión, 2) funcionalizar el anión, y 3) funcionalizar ambos. Se ha demostrado que los ILs funcionalizados con grupos amino pueden reaccionar con el CO_2 para formar carbamatos neutros, de acuerdo al siguiente mecanismo [17]:



El balance de cargas para el mecanismo se alcanza con los aniones de los ILs. Este mecanismo resulta en un máximo de 1 molécula de CO_2 capturada por cada dos moléculas de IL (1:2), tal como se ha observado en la mayoría de las aminas en dilución acuosa.

Como ejemplo de las SILMs que se sintetizan con estos compuestos, recientemente Likhanova y colaboradores publicaron un trabajo en el cual se estudia la separación de CO_2/N_2 mediante membranas soportadas en alúmina [18]. Emplean ILs que se funcionalizan en la parte catiónica con tetrafluoroborato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio ([AEMIm]BF₄) y trifluorometasulfonato de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio [AEMIm]Tf). Como IL funcionalizado en la parte aniónica se emplea antranilato de trioctilmetilamonio ([TOMA]An). Se encontró que la mejor membrana del grupo estudiado, en términos de permselectividad, fue la membrana [TOMA]An. Cabe señalar que las especies de carbamatos formados en dicha membrana demostraron ser térmicamente estables hasta temperaturas de 200°C, misma temperatura en la que el líquido iónico tiende a descomponerse.

Marrucho y colaboradores propusieron SILMs mediante mezclas de ILs basados en amino ácidos que contenían triclanometano de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][C(CN)₃]⁻ [19]. Sus resultados demuestran que la permeabilidad del CO_2 decrece a medida que se incrementa la viscosidad del IL. Contrario a lo esperado, la difusividad de gas no presenta un comportamiento inversamente proporcional con la viscosidad del mismo. La presencia de los grupos amino y ácido carboxílico mejoraron la solubilidad. Con esto se concluye que la mezcla del líquido tiene la capacidad de actuar como acarreador de CO_2 , lo que facilita la permeación del mismo a través de la membrana.

3.2 APLICACIONES PARA SEPARACIONES LIQUIDAS

Las SILMs han sido aplicadas en la separación de mezclas líquidas. La pervaporación es uno de los procesos de separación con membranas más estudiados en las últimas décadas. La separación se consigue mediante la aplicación de vacío en el lado de la membrana, donde se recoge el permeado en forma de vapor. Al otro lado de la membrana circula el líquido de

alimentación a separar. Posteriormente se procede a condensar este vapor, obteniéndose como producto un líquido permeado. Debido a sus características, este proceso se vuelve particularmente útil en la separación de mezclas azeotrópicas o mezclas con puntos de ebullición cercanos. Entre sus principales aplicaciones, se encuentra la deshidratación de compuestos orgánicos, la remoción de compuestos orgánicos volátiles del agua y la separación de mezclas orgánicas [20].

Rdzanek y colaboradores examinaron la recuperación de n-butanol mediante un proceso de pervaporación empleando SILMs mixtas de cuatro componentes [21]. Los líquidos iónicos empleados en este trabajo son basados en tetracianoborato y soportados en poli(éter amida) (PEBA). El estudio se realizó en una membrana de doble capa y una cobertura de silicón. Para estas membranas se realizaron dos arreglos diferentes. En el primer arreglo se tienen las dos capas separadas, (silicón y PEBA+IL), mientras que en el segundo arreglo se encuentran directamente en contacto todos los componentes (Silicón-PEBA+IL). Se obtuvo que la selectividad de la membrana es casi la misma con y sin IL. La conclusión de este trabajo es que el segundo arreglo es mejor para este proceso, ya que el flux de butanol es mayor para todos los casos y se observa un flux menor de agua comparado con el primer arreglo. Cabe destacar que un gran problema de estas membranas es la elución del IL hacia la solución alimentada. Debido a esto, es necesario un recubrimiento adicional de silicón para asegurar una buena inmovilización. Esta capa debe ser lo suficientemente delgada para evitar ocasionar una resistencia adicional a la transferencia de masa.

Crespo y colaboradores estudiaron la extracción de tioles de turbosina por medio de SILMs basadas en imidazoles, 1-etil-3metilimidazolio [EMIM], de cadena corta soportada en fluoruro de polivinilideno (PVDF) [22]. Ellos analizaron ILs basados en imidazoles, realizando pruebas de estabilidad con la finalidad de implementar el que mejor se ajuste a la tarea de desulfuración. Tomaron en cuenta características como viscosidad, coeficientes de transferencia de masa y de difusión, entre otras. Seleccionaron el líquido trifluorometansulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][CF₃SO₃] para las pruebas en membranas. Para la selección del soporte, se realizó un estudio de mojabilidad en diversos materiales, como PVDF, poliéter sulfona (PES), polipropileno (PP), teflón (PTFE) y acetato de celulosa (CA). Las membranas son preparadas por el método a vacío. El soporte de CA fue descartado ya que observaron degradación física del mismo. El método de inmovilización para el PP y el PTFE no fue efectivo. Esto puede explicarse ya que los poros del PP son muy pequeños e impiden la incorporación del IL. En el caso del PTFE, es la alta hidrofobicidad lo que provoca una baja incorporación del IL. Se opta por usar el PVDF hidrofóbico debido a que presenta la mejor mojabilidad de los soportes probados (menor ángulo de contacto), la mayor estabilidad e incorporación del IL y una baja solubilidad con hidrocarburos alifáticos. Sin embargo, a pesar de las características de la SILM, se obtuvo un resultado negativo en las pruebas ya que los hidrocarburos eran permeados junto a los tioles, por lo que se decide retirar el IL de la membrana. Adicionalmente, proponen un proceso híbrido de extracción de tioles utilizando dos contactores en serie. En el primer contactor se lleva a cabo la extracción de tioles hacia el IL, y en el segundo contactor el IL es regenerado.

Chakraborty y colaboradores analizaron la separación de hidrocarburos aromáticos por medio de membranas de polipropileno basadas en imidazoles [23]. Las membranas se sintetizaron por el método de presión con nitrógeno. Esta metodología se realiza por triplicado para garantizar la incorporación del IL. Se emplean hidrocarburos aromáticos, benceno, tolueno, etilbenceno y p-xileno como mezcla modelo. La separación fue analizada sistemáticamente variando ciertos parámetros de operación, como el tiempo de contacto, composición de la membrana,

concentración de la mezcla modelo, entre otras. Se determina que el cloruro de 1-etil-3-octilimidazolio [OMIM]Cl es el mejor IL del estudio. Esto se concluye debido a que éste puede solubilizar en mayor grado la mezcla modelo BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) y tiene el factor de separación más alto. Además, se demostró que el porcentaje de extracción y de separación se incrementa hasta cumplir las 24 horas. Esto debido a que, pasadas las 24 horas de operación, comienza a haber una pérdida gradual del IL en la membrana.

Tan y colaboradores realizaron pruebas de deshidratación de etilenglicol vía pervaporación en membranas de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim][BF₄] con poli (alcohol vinílico), PVA, soportadas en membranas basadas en nanotubos de carbón (buckypaper, BP) [24]. El IL sirvió para regular selectivamente la transferencia de masa mientras que el PVA estabilizó el líquido iónico a través de la formación del compuesto ([Bmim][BF₄]-PVA) que puede ser firmemente soportado dentro de los poros de la membrana. El BP proporciona estabilidad mecánica y es capaz de mantener el IL-PVA dentro de su estructura porosa. La preparación de la SILM se realizó por el método de inmovilización a vacío. Se concluyó que con esta estructura se reduce el espesor de la membrana, la resistencia a la transferencia de masa y se aumenta la difusividad. Se observó un aumento en la interacción con el agua a mayores contenidos de [Bmim][BF₄], fijando este valor en 70% peso y 30% peso de PVA. Esto es debido a que se incrementa la hidrofiliidad de la membrana, mejorando el desempeño de la pervaporación.

Posteriormente, Tan y colaboradores estudiaron el desempeño de la membrana BP-SILM para la separación de una mezcla azeotrópica ternaria de acetato de etilo /etanol/agua [25]. Se caracterizó la sorción de la membrana y se encontró que la capacidad de separación de la membrana se rige por la selectividad de sorción y no por la selectividad de difusión. Se evaluó la preferencia y la tendencia de la SILM a interactuar con los componentes de la mezcla alimentada basándose en parámetros de interacción binarios. Posteriormente se analizó el desempeño de la pervaporación en la mezcla azeotrópica ternaria, así como los efectos de la temperatura de alimentación y la presión aguas abajo. Se concluyó ¿pasado? que la membrana presenta una alta afinidad por el agua, siguiendo el etanol y el acetato de etilo. Se demostró una buena capacidad para deshidratar la mezcla azeotrópica ternaria. Esto se puede explicar debido a la alta tendencia del etanol a interactuar con el acetato de etilo, debilitando la competencia del etanol por las moléculas de agua. A su vez, la interacción débil del acetato de etilo con el IL permite la rápida permeación de las moléculas de agua a través de la BP-SILM.

4. CONCLUSIONES

Tal como se muestra en esta revisión, las membranas de líquidos iónicos soportados pueden ser utilizadas en la separación tanto de mezclas gaseosas como de mezclas líquidas. Los trabajos reportados muestran que es posible llevar a cabo separaciones en fase gaseosa de mezclas tales como: CO₂/CH₄, H₂/CH₄, H₂S/CH₄, CO₂/N₂, CO₂/H₂, H₂/N₂, etc. Los iones más comúnmente empleados para estas separaciones son los iones imidazolio de cadena corta debido a su selectividad y permeación hacia compuestos como son el CO₂, H₂ y H₂S. Por otra parte, los compuestos funcionalizados mediante grupos amino han captado la atención en la separación de CO₂ debido a su selectividad y permeabilidad. En mezclas líquidas se ha demostrado su factibilidad en la desulfuración y desnitrógenación de combustibles, así como en la separación de compuestos alifáticos y aromáticos. Probando diferentes configuraciones,

soportes y componentes es posible mejorar la capacidad de los líquidos iónicos para llevar a cabo tareas de separación de mezclas líquidas y gaseosas.

Bibliografía

- [1] Kaghazchi, T.; Kargari, A.; Ravanchi, M.T. Application of Membrane Separation Processes in Petrochemical Industry: a Review. *Desalination*. 2009 (235) 199–244.
- [2] Martínez-Palou, R.; Likhanova, V. N.; Olivares-Xometl, O. Supported Ionic Liquid Membranes for Separations of Gases and Liquids: an Overview. *Petrol. Chem.* 2014, 54 (8), 595-607.
- [3] Wang, J.; Luo, J.; Feng, S.; Li, H.; Wan, Y.; Zhang, X. Recent development of ionic liquid membranes. *Green Energy & Environment*. 2016, 1, 43-61.
- [4] Torralba-Calleja, E.; Skinner, J.; Gutiérrez-Tauste, D. CO₂ Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods. *J. Chem.* 2013, Article ID 473584, 16 pages. doi:10.1155/2013/473584.
- [5] Shang, D.; Liu, X.; Bai, L. Zeng, S.; Xu, Q.; Gao, H.; Zhang, X. Ionic Liquids in Gas Separation Processing. *Curr. Op. Green Sust. Chem.* 2017, 5, 74-81.
- [6] Noble, R.D.; Gin, D.L. Perspective on Ionic Liquids and Ionic Liquid Membranes. *J. Memb. Sci.* 2011, 369 (1-2), 1-4.
- [7] Couto, R.; Neves, L.; Simões, P.; Coelho, I. Supported Ionic Liquid Membranes and Ion-Jelly® Membranes with [BMIM] [DCA]: Comparison of Its Performance for CO₂ Separation. *Membranes*. 2015, 5, 13-21.
- [8] Lozano, L.J.; Godínez, C.; De los Ríos, A.P.; Hernández-Fernández, F.J.; Sánchez-Segado, S.; Alguacil, F.J. Recent Advances in Supported Ionic Liquid Membrane Technology. *J. Memb. Sci.* 2011, 376, 1-14.
- [9] Neves, L.A.; Coelho, M.I.; Crespo G.J. Gas Permeation Studies in Supported Ionic Liquid Membranes. *J. Memb. Sci.* 2010, 357 (1-2), 160-170.
- [10] Santos, E.; Irabien, A.A. Acetate Based Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) for CO₂ separation: Influence of the Temperature. *J. Memb. Sci.* 2014, 452, 277-283.
- [11] Huang, K.; Zhang, X.; Li, Y.; Wu, Y.; Hu, X. Facilitated Separation of CO₂ and SO₂ Through Supported Liquid Membranes Using Carboxylate-based Ionic Liquids. *J. Memb. Sci.* 2014, 471, 227-236.
- [12] Bhattacharya, M.; Mandal, M.K. Synthesis and Characterization of Ionic Liquid Based Mixed Matrix Membrane for Acid Gas Separation. *J. Clean Prod.* 2017, 156, 174-183.
- [13] Liu, Z.; Liu, C.; Li, L.; Qin, W.; Xu, A. CO₂ Separation by Supported Ionic Liquid Membranes and Prediction of Separation Performance. *Int. J. GreenH. Gas Con.* 2016, 53, 79-84.
- [14] Zarca, G.; Ortiz, I.; Urtiaga, A. Facilitated-transport- Supported Ionic Liquid Membranes for the Simultaneous Recovery of Hydrogen and Carbon Monoxide from Nitrogen-enriched Gas Mixtures. *Chem. Eng. Res. Des.* 2014, 92, 764-768.
- [15] Althuluth, M.; Overbeek, J.P.; Wees, J.V.; Zubeir, L.F.; Haije, W.G.; Berrouk, A.; Peters, C.J.; Kroon, M.C.
- [16] Zhang, Y.; Zhang, S.; Lu, X.; Zhou, Q.; Fan, W.; Zhang, X. Dual Amino-Functionalised Phosphonium Ionic Liquids for CO₂ Capture. *Chem. Eur. J.* 2009, 15 (12), 3003-3011.

- [17] Goodrich, B.F.; De la Fuente, J.C.; Gurkan, B.E.; Lopez, Z.K.; Prince, E.A.; Huang, Y.; Brennecke, J.F. Effect of Water and Temperature on Absorption of CO₂ by Amine-Functionalized Anion-Tethered Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B.* 2011, 115 (29), 9140–9150.
- [18] Fuentes, C.E.S.; Guzmán-Lucero, D.; Torres-Rodriguez, M.; Likhanova, N.V.; Bolaños, J.N.; Olivares-Xometl, O.; Lijanova, I.V. CO₂/N₂ Separation Using Alumina Supported Membranes Based on New Functionalized Ionic Liquids. *Sep. Purif. Technol.* 2017, 182, 59-68.
- [19] Gouveia, A.S.L.; Tomé, L.C.; Marrucho, I.M. Towards the Potential of Cyano and Amino Acid-based Ionic Liquid Mixtures for Facilitated CO₂ Transport Membranes. *J. Memb. Sci.* 2016, 510, 174-181.
- [20] Kárászová, M.; Kacirková, M.; Friess, K.; Izák, P. Progress in Separation of Gases by Permeation and Liquids by Pervaporation Using Ionic Liquids: A Review. *Sep. Purif. Technol.* 2014, 132, 93-101.
- [21] Rdzanek, P.; Heitmann, S.; Górak, A.; Kaminski, W. Application of Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) for Biobutanol Pervaporation. *Sep. Purif. Technol.* 2015, 155, 83-88.
- [22] Ferreira, A.R.; Neves, L.A.; Ribeiro, J.C.; Lopes, M.F.; Coutinho, J.A.P.; Coelho, M.I.; Crespo G.J. Removal of Thiols from Model Jet-Fuel Streams Assisted by Ionic Liquid Membrane Extraction. *Chem. Eng. J.* 2014, 256, 144-154.
- [23] Chakraborty, M.; Dobaría, D.; Parikh, P.A. The Separation of Aromatic Hydrocarbons Through a Supported Ionic Liquid Membrane. *Petrol. Sci. Technol.* 2012, 30 (23), 2504-2516.
- [24] Ong, Y.T.; Tan, S.H. Synthesis of the Novel Symmetric Buckypaper Supported Ionic Liquid Membrane for the Dehydration of Ethylene Glycol by Pervaporation. *Sep. Purif. Technol.* 2015, 143, 135-145.
- [25] Ong, Y.T.; Tan, S.H. Pervaporation Separation of a Ternary Azeotrope Containing Ethyl Acetate, Ethanol and Water Using a Buckypaper Supported Ionic Liquid Membrane. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016, 109, 116-126.

Índice de Autores

Aguilar-Vega, M.	62
Asenjo, Andrés	44
Castruita-de León, Griselda	72
Chávez, Alma	16
Díaz Nava, María Del Carmen	4
Estrella-Gómez, Neyi E.	62
García A. R.	36
García-Cerda, Luis A.	72
García-Rodríguez, Sandra P.	72
Gutiérrez-Arzaluz M.	55
Guzmán P. J.	80
Hernández Gomez, Karina	4
Jasso-Carrillo, Marco A.	72
Jiménez, Blanca	16
León-Pérez, Ileana	62
Martínez Palou R.	80
Meléndez-Ortiz, Héctor Iván	72
Mercado-Silva, Jesús Alfonso	72
Múgica-Álvarez V.	55
Muro Urista, Claudia Rosario	4, 10
Niño A.	36
Ortega Aguilar, Rosa Elena	4
Oyarzun, Diego P.	44
Pérez L.D.	36
Sánchez, Daniel	16
Sánchez, Julio	44, 62
Santiago-García Jose Luis	44, 62
Tapiero, Yesid	44
Torner, Francisco J.	16
Torres-Rodríguez M.	55
Velázquez-López E.	55
Yam-Cervantes, Marcial Alfredo	62
Yeverino-Miranda, Claudia Y.	72
Zamora M.E.	36
Zaragoza López, P.S.	10
Zúñiga M. A.	80

