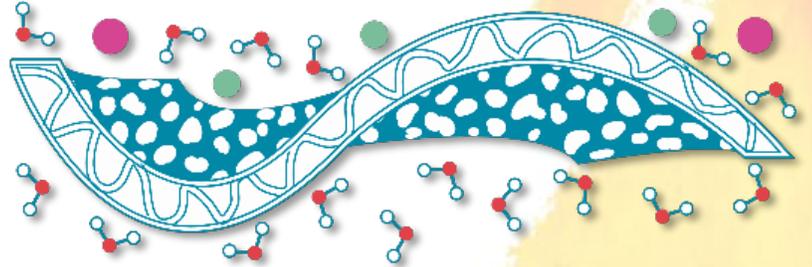




MEMORIAS DEL CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

ISSN: 2395-8650



DIRECTORIO

Dr. Enrique Luis Graue Wiechers

Rector

Dr. Leonardo Lomelí Vanegas

Secretario General

Dr. William Henry Lee Alardín

Coordinador de la Investigación Científica

Dr. José Israel Betancourt Reyes

Director del Instituto de Investigaciones en Materiales

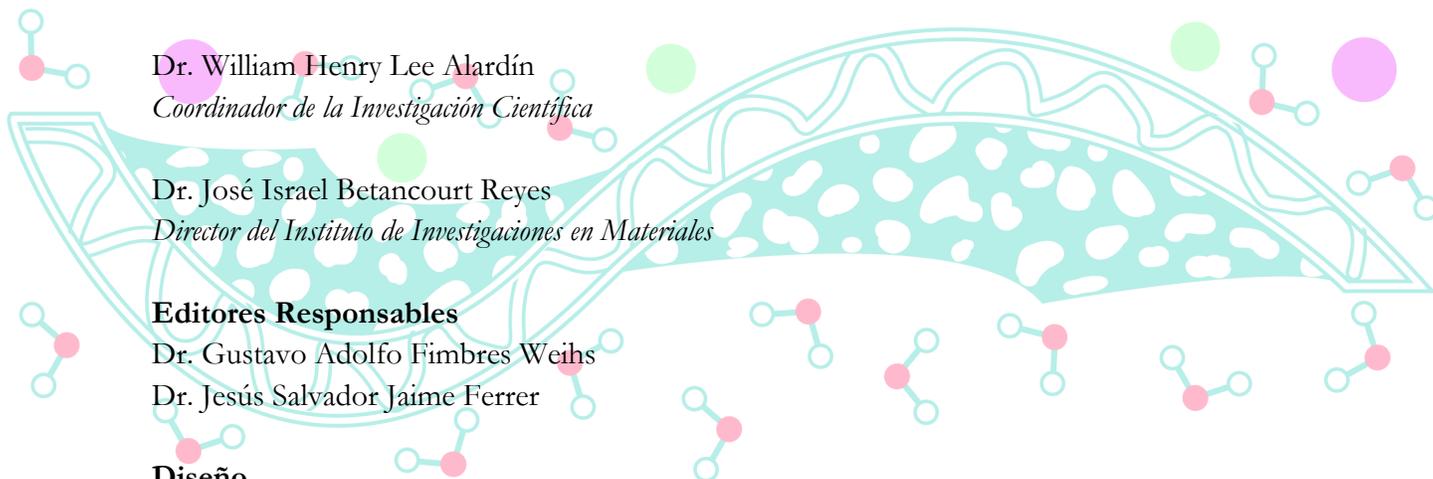
Editores Responsables

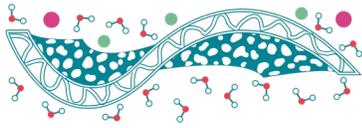
Dr. Gustavo Adolfo Fimbres Weihs

Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer

Diseño

Dr. Gustavo Adolfo Fimbres Weihs





Comité Directivo

Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer, *Presidente*

Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, CIATEC.

Dra. Beatriz Torrestiana Sánchez, *Vicepresidenta*

Instituto Tecnológico de Veracruz, ITV.

Dra. Jennifer Alexis Bañuelos Díaz, *Tesorera*

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA.

Dra. Mayra Polett Gurrola, *Secretaria de Eventos*

CONACYT – Tecnológico Nacional de México, I.T. Chetumal

Dr. Gustavo Adolfo Fimbres Weihs, *Secretario de Difusión*

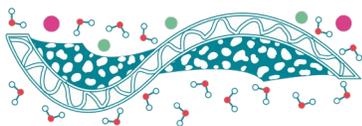
CONACYT – Instituto Tecnológico de Sonora, ITSON / The University of Sydney

Comité Científico

- Dra. Alejandra Álvarez López, Universidad Autónoma de Querétaro
- Dra. Bianca Miguel De Souza Chaves, The University of Arizona
- Dra. Janet Ledesma García, Universidad Autónoma de Querétaro
- Dr. Juan José Quiroz Ramírez, Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, CIATEC
- Dr. Julio César Cruz Argüello, Instituto Tecnológico Nacional / Instituto Tecnológico de Chetumal
- M.S.A. Lilia Margarita Herrera Ibarra, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
- Dra. Liliana Villafaña López, Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, CIATEC
- Dra. Ma. de Lourdes Ballinas Casarrubias, Universidad Autónoma de Chihuahua
- Dr. Marco Antonio Chávez Rojo, Universidad Autónoma de Chihuahua
- Dra. Rosa María Gómez Espinosa, Centro Conjunto de Investigación Química Sustentable, UAEM-UNAM
- Dr. Sergio Miguel Durón Torres, Universidad Autónoma de Zacatecas

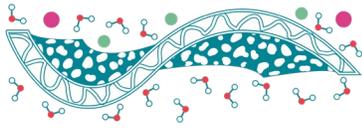
El VIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas fue auspiciado por las siguientes Instituciones:



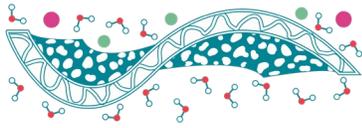


ÍNDICE

Presentación	2
Síntesis y caracterización de membranas de intercambio iónico por el método de evaporación de solvente para su uso en electrodiálisis inversa <i>D.M. Reyes Valadez, J.S. Jaime Ferrer, L. Villafaña López</i>	5
Cinética de Hinchamiento de Poli(alcohol vinílico) Reticulado con Anhídrido Maleico. Estudio Comparativo <i>D.A. Salgado Chavarría, J. Palacios Alquisira</i>	15
Membranas de intercambio aniónico para celdas de combustible alcalinas <i>L.J. Salazar-Gastélum, B.Y. García-Limón, S.W. Lin, R.M. Félix-Navarro, M.I. Salazar-Gastélum, T. Romero-Castañón, S. Pérez-Sicairos</i>	24
Tratamiento de aguas residuales con presencia de compuestos farmacéuticos mediante un reactor biológico con membrana sumergida <i>I. Quiñones Rodríguez, P. Mijaylova Nacheva</i>	30
Remoción de fármacos reguladores del colesterol utilizando reactores de membrana sumergida <i>T. Gutierrez Macias, P. Mijaylova Nacheva</i>	39
Validación de software libre para la simulación hidrodinámica con transporte de masa en canales de membranas <i>J. Moreno Huerta, G.A. Fimbres Weihs</i>	46
Eficiencia de diálisis en membranas de mezclas poliméricas con impregnación superficial de copolímeros funcionalizados <i>C.C. Xix-Rodriguez, V. Martínez Cornejo, A.J. Montes Luna, M. Aguilar Vega, M.O. González Díaz</i>	54
Síntesis de membranas de NF dopadas con óxido de grafeno <i>F.J. García-Picazo, S. Pérez-Sicairos, G. A. Fimbres-Weihs</i>	62
Síntesis de membranas de PVDF/ (SPEES/PES)/Nafion NR50® para dispositivos de conversión de energía. <i>B.Y. García-Limón, L.J. Salazar-Gastélum, S. Pérez-Sicairos, M. I. Salazar-Gastélum, S.W. Lin, A. Zizumbo-López</i>	68



Separación de fluoruros del agua potable en el municipio de Ojocaliente Zacatecas, empleando perlas de gel de quitosano	77
<i>M.V. Sandoval Alvarado, R. Conejo Flores, J. Guzmán Pantoja, J.M. García González</i>	
Estudio comparativo de tres membranas utilizadas en un sistema de filtración para potabilizar agua de pozo	86
<i>I.E. Villegas Mendoza, M. Piña Soberanis, J.A. Bañuelos Díaz</i>	
Diseño conceptual de una planta potabilizadora a partir de resultados de pruebas de tratabilidad empleando membranas	90
<i>I.E. Villegas Mendoza, M. Piña Soberanis</i>	
Evaluación de un sistema móvil de potabilización basado en el proceso de ultrafiltración	96
<i>C.D. Silva Luna, I.E. Villegas Mendoza, J.A. Bañuelos Díaz</i>	
Uso de una Membrana Catalítica para la Reducción de Nitratos en Agua Residual	105
<i>E. Velázquez López, M. Gutiérrez Arzalu, V. Mugica Álvarez, M. Torres Rodríguez</i>	
Síntesis y caracterización de membranas de intercambio catiónico por electrospinning para su aplicación en electrodiálisis inversa	112
<i>M. Mosqueda Quintero, J.S. Jaime Ferrer, L. Villafaña López</i>	
Diseño y optimización de un sistema de Electrodiálisis Inversa para la obtención de energía en escala laboratorio	121
<i>D.A.T. Barrón Brambila, J.S. Jaime Ferrer, L. Villafaña López</i>	



PRESENTACIÓN

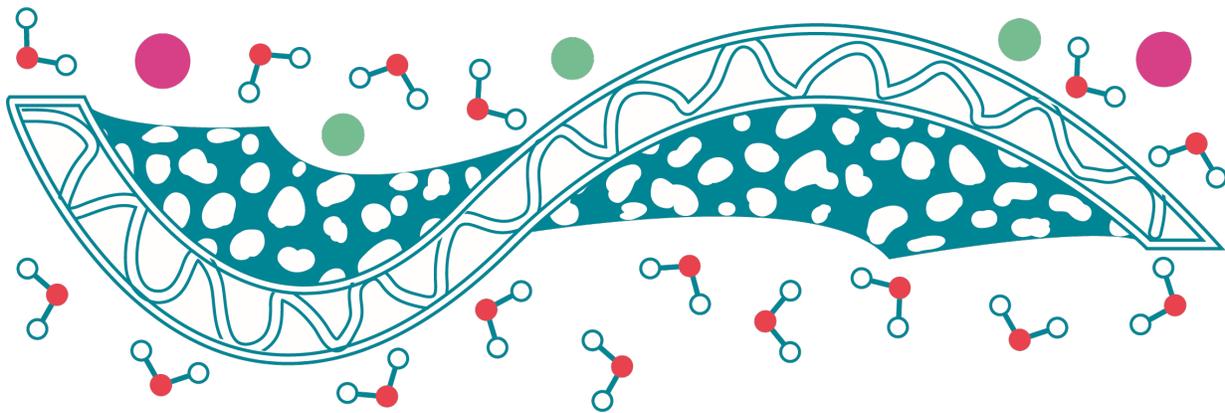
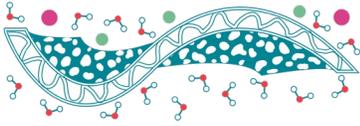
El volumen número 6 de nuestra revista “Memorias del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas” reúne resúmenes en extenso de los trabajos presentados durante el VIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas A.C., que se desarrolló, en la ciudad de Cuernavaca del 20 al 21 de junio de 2019.

La Ciencia y Tecnología de Membranas en menos de 40 años, se han convertido en herramientas industriales indispensables en diferentes sectores productivos. Hoy en día, las operaciones de separación de membranas, ya sea microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa, están en el corazón de los procesos de desmineralización, purificación, clarificación, separación, fraccionamiento y concentración.

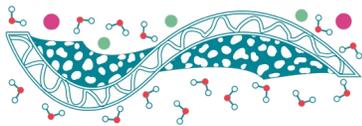
Actualmente, los especialistas en procesos de membrana se confrontan a un desafío importante que consiste en diseñar y operar procesos de membrana con los máximos niveles de exigencia en eficiencia, calidad, productividad, eficiencia, seguridad y rentabilidad que el mercado requiere hoy en día. A la par, diferentes estudios son necesarios para explorar nuevas aplicaciones de los procesos de membrana.

En este contexto, los trabajos presentados en las Memorias del VIII Congreso de la SMCyTM contribuyen a la comunidad científica y tecnológica puesto que se reportan estudios de viabilidad técnica, procesos y métodos de fabricación de nuevos materiales de membranas e investigaciones en nuevas aplicaciones con membrana.

Los Editores



Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas



Síntesis y caracterización de membranas de intercambio iónico por el método de evaporación de solvente para su uso en electrodiálisis inversa

D.M. Reyes Valadez¹, J.S. Jaime Ferrer², L. Villafaña López^{2*}

¹ División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Guanajuato, Gto.

² Laboratorio En Estudios De Procesos De Membranas, Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, CIATEC A.C, Calle Omega 201, Industrial Delta, 37545 León, Gto.

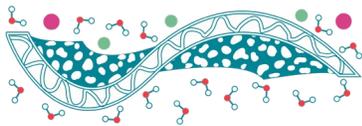
*Autor de correspondencia: lvillafana@ciatec.mx

Palabras clave: Membranas Intercambio Iónico; Electrodiálisis Inversa; Evaporación de Solvente, Energía Azul.

Introducción

La creciente demanda de energía y el reconocimiento de los efectos de un clima cambiante resultante del uso de combustibles fósiles requieren un cambio en el equilibrio de las fuentes de energía. Al mismo tiempo la inminente escasez de los combustibles fósiles, indican la importancia de diversificar las fuentes de energía para lograr un crecimiento sostenible a nivel mundial. La energía renovable se puede aprovechar de diferentes fuentes: energía solar, eólica, geotérmica, de biomasa, hidroeléctrica, de mareas, de olas y marina. Más allá de estos, una forma menos conocida de energía renovable es la denominada energía de gradiente de salinidad o energía azul. El mecanismo para la generación de esta energía se basa en el transporte de iones a través de las membranas de intercambio iónico (MII). Las MII son el núcleo en la generación de energía a partir de una diferencia de salinidad mediante la técnica de electrodiálisis inversa (RED, por sus siglas en inglés). RED se basa en el principio de que los compuestos iónicos, como las sales, se disuelven en agua formando iones cargados, partes iguales de iones con carga positiva y negativa.

En el agua de mar, la sal predominante es el cloruro de sodio (NaCl), que se disuelve en iones de sodio cargados positivamente (Na^+) e iones de cloruro cargados negativamente (Cl^-). Un sistema RED utiliza MII para separar la solución concentrada de la solución diluida y controlar la mezcla de iones entre las dos soluciones. Un tipo de MII solo permite que pasen iones con carga positiva, conocida como membrana de intercambio catiónico (CEM, por sus siglas en inglés); y el otro solo permite que pasen iones con carga negativa, conocida como membrana de intercambio aniónico (AEM, por sus siglas en inglés). Las MII tienen una variedad de formas de ser sintetizadas; sin embargo, por lo general se preparan por fundición en solución (casting). Dado que las membranas son el núcleo en la RED, obtener un conocimiento profundo de sus propiedades es esencial ya que así se puede generar estrategias para mejorar su rendimiento. Es por eso que en este trabajo nos hemos enfocado en la síntesis de MII, aniónicas y catiónicas, a través de la técnica de evaporación de solvente; y a su caracterización a través de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), conductividad, capacidad de intercambio iónico, grado de hinchamiento, ángulo de contacto, espesor, solubilidad y resistencia a diferentes pH. Todo esto con la finalidad de poder sintetizarlas a escala



piloto considerando sus propiedades y mejorándolas a través de modificaciones estructurales y superficiales.

Materiales y Métodos

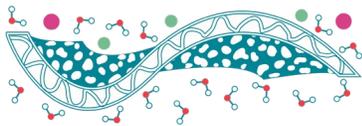
Se sintetizaron dos CEM y dos AEM siguiendo metodologías publicadas en artículos científicos, estas membranas fueron preparadas utilizando el método de evaporación de solvente y la técnica de casting. Para poder formar las membranas por casting se utilizó un aplicador automático Byko-drive (Byk) el cual cuenta con un cuchillo micrométrico que permite formar películas de hasta 13,000 μm en incrementos de 10. Los reactivos utilizados fueron pesados en la balanza de precisión (Radwag WTB 200) con resolución de 0.001 g y linealidad de ± 0.003 g. También se usó un horno de convección mecánica (Thermo Fisher Scientific), el cual tiene un rango de temperatura de 50 °C a 250 °C. Todos los reactivos usados en la síntesis de las CEMs y AEMs fueron adquiridos en Sigma-Aldrich.

CEM: Heterogénea

Previo a la síntesis de la CEM una cantidad específica de resina de intercambio catiónico (Amberlyst® 15 forma de hidrógeno, contenido de agua $\leq 1.5\%$) se secó en el horno de convección mecánica a 30 °C por 48 horas, seguido de su pulverización utilizando un mortero de ágata. Para la síntesis de CEM el policloruro de vinilo (PVC, $M_w \sim 43,000$) se disolvió en tetrahidrofurano (THF anhidro $\geq 99.9\%$, densidad: 0.89 g/mL) en relación 1:20 (m:v) utilizando un reactor de vidrio equipado con un agitador mecánico durante 4 horas; después se agregó una cantidad estequiométrica de partículas trituradas de la resina en relación 1:1 con el polímero (m:m), y se dejó agitando a temperatura ambiente hasta lograr una distribución uniforme de las partículas en la solución polimérica. Para asegurar la dispersión uniforme de la resina la mezcla se sonicó durante 1 hora, seguida de agitación mecánica durante 30 minutos. La mezcla anterior fue vertida inmediatamente en una superficie de cristal utilizando el aplicador automático descrito anteriormente, después se dejó en la campana de extracción a temperatura ambiente hasta la evaporación total del disolvente y solidificación de la membrana. Finalmente, la membrana formada se sumergió en agua destilada para su limpieza y almacenamiento (Hosseini *et al.*, 2014).

CEM modificada: Heterogénea-CA

Para la síntesis de la CEM modificada se utilizó como modificante estructural el acetato de celulosa (CA, $M_w \sim 100,000$ suministrado por la compañía Acros, EEUU). La modificación se llevó a cabo mezclando PVC y CA en relación 1:2 (m:m), ambos reactivos fueron disueltos en THF y se les agregó la resina triturada usando las mismas proporciones y características que en la síntesis de la membrana heterogénea (Hosseini *et al.*, 2012).



AEM: PECH/PAN/DABCO

En tres vasos de precipitados diferentes se prepararon soluciones de *poliepiclorohidrina* (PECH, Mw ~700,000) al 20%, poliacrilonitrilo (PAN, Mw ~150,000) al 12% y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO® 33-LV, densidad: 1.02 g/mL) al 12.25% en dimetil sulfoxido (DMSO ≥ 99.5%, GC, densidad: 1.10 g/mL), estas soluciones se mantuvieron en agitación constante y a temperatura ambiente hasta completar la disolución. Las tres soluciones se agregaron en un matraz redondo de tres bocas en relación 2:1:2 de PECH: PAN: DABCO, esta mezcla se mantuvo en agitación constante a una temperatura de 80 °C por 30 minutos utilizando una columna de reflujo. La mezcla final fue usada para formar la membrana junto con el aplicador descrito anteriormente y placas de vidrio, una vez que la membrana fue formada se puso dentro de una caja de vidrio herméticamente sellada para evitar evaporación del solvente. La membrana se metió al horno de convección mecánica a 110 °C durante 2 horas, después se quitó el sello y se dejó evaporar el solvente a 130 °C por otros 30 minutos. La placa de vidrio con la membrana se puso en la campana de extracción para su enfriamiento, posteriormente se sumergió en una solución de NaCl 0.5 M por algunos minutos para poder despegar y almacenar la membrana (Guler *et al.*, 2012).

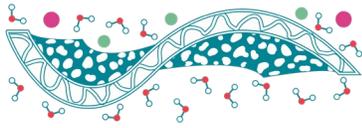
AEM: PECH/PAN/DABCO-GA/PEI

Para preparar esta membrana se partió de la síntesis de la membrana original “PECH/PAN/DABCO”; una vez que esta membrana fue preparada se enjuagó con agua destilada y después fue sumergida alternadamente en polietilenimina (PEI, Mw ~25,000) 2 g PEI/1 L de NaCl 1 M y glutaraldehído (GA grado: I, 25% en agua) al 10%, dejando la membrana en cada solución por 30 minutos (Wang *et al.*, 2014).

Resultados y Discusiones

La caracterización de una membrana nos ayuda a conocer su constitución, estructura y comportamiento funcional a través del empleo de métodos y técnicas adecuadas. Lo que se persigue en la caracterización de una membrana es la predicción de su comportamiento frente a un proceso dado. Por ello es necesario conocer el mayor número de parámetros posible de la membrana, sobre todo aquellos relacionados con su funcionamiento en condiciones experimentales similares a las que se prevean en la aplicación de la misma. A continuación, se describen las diferentes caracterizaciones llevadas a cabo en las MIIs sintetizadas en este trabajo.

La caracterización estructural a través del FTIR es una de las herramientas más poderosas para la determinación de grupos funcionales junto con los posibles enlaces moleculares entre los compuestos químicos de la membrana. Para dicha caracterización se utilizó el espectrómetro FTIR Nicolet™ iS™ 10 de Thermo Fisher Scientific y el programa de OMNIC, el cual permite controlar los parámetros de recolección y optimización de los espectros. En la Figura 1 y 2 se presentan las imágenes de las MII sintetizadas, y en la Figura 3 y 4 los espectros FTIR de las mismas. El tamaño de las membranas a



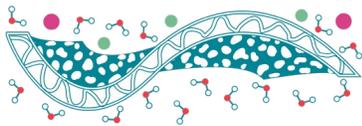
escala laboratorio es de 7.5×10 cm, en el caso de las heterogéneas 100×15 mm, y a tamaño piloto 17×15 cm.



Figura 1. Imágenes de las CEM, heterogénea y heterogénea-CA, sintetizadas a escala laboratorio y piloto.



Figura 2. Imágenes de las AEM, PECH/PAN/DABCO y PECH/PAN/DABCO-GA/PEI, sintetizadas a escala laboratorio y piloto.



En la Figura 3 se puede observar la diferencia entre el espectro de la membrana heterogénea y la heterogénea-CA. En el espectro de la membrana heterogénea se observan 7 picos correspondientes a la resina y el PVC, mientras que en la membrana heterogénea-CA, además de observarse picos característicos de la resina-PVC también se observan picos correspondientes al CA. En la Tabla 1 se describen los picos observados en la Figura 3.

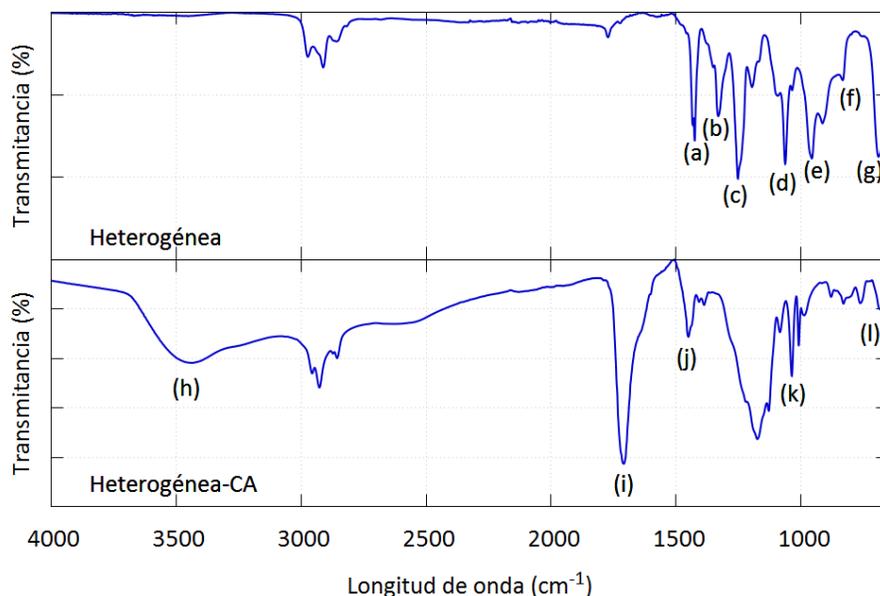
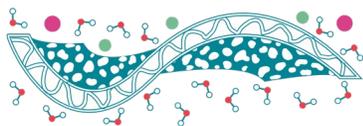


Figura 3. Espectro IR de las CEM, heterogénea y heterogénea-CA (Jung *et al.*, 2018; Ibrahim, 2001).

Tabla 1. Lista de los grupos funcionales observados en el espectro de IR para las CEM, heterogénea y heterogénea-CA.

Pico	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Resina	PVC	CA
(a)/(j)	1,426/1,450	-SO ₃ ⁻	CH ₂ bend	CH ₃ bend
(b)	1,331	-	CH bend	-
(c)	1,253	-	CH bend	-
(d)	1,063	-	C-C stretch	-
(e)/(k)	956/1,004	-SO ₃ ⁻	CH ₂ rock	Anillo aromático (stretch) o CH bend
(f)	832	-SO ₃ ⁻	-	-
(g)/(l)	690/671	-SO ₃ ⁻	C-Cl stretch	O-H bend
(h)	~ 3,400	-	-	O-H bend
(i)	1,708	-	-	C=O stretch

Los picos referentes a la resina no se observan claramente en la membrana heterogénea ya que están superpuestos los del PVC, en el caso de la membrana heterogénea-CA ocurre lo mismo con la mayoría de los picos; sin embargo, el pico característico del CA a 1,708 cm⁻¹ nos confirma su presencia. En



comparación con las referencias, todos los picos están un poco desplazados lo cual puede deberse al entrecruzamiento de los reactivos. En la Figura 4 y Tabla 2 se pueden observar los picos característicos de ambas AEMs sintetizadas. En el espectro de la membrana PECH/PAN/DABCO la presencia del pico a $2,240\text{ cm}^{-1}$ es una forma de comprobar que la reacción de entrecruzamiento entre el polímero inerte PECH y el polímero activo PAN se llevó a cabo de una manera exitosa, los picos a $1,640\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3,400\text{ cm}^{-1}$ también nos sugiere dicho entrecruzamiento. En la misma figura y tabla se presentan los picos de la membrana modificada superficialmente, PECH/PAN/DABCO-GA/PEI, el pico a $\sim 3,400\text{ cm}^{-1}$ es de menor intensidad indicando su consumo durante la modificación, el pico o a $2,932\text{ cm}^{-1}$ se observa más definido indicando la incorporación del GA, y finalmente el pico a $1,454\text{ cm}^{-1}$ indica un exitoso entrecruzamiento entre el GA/PEI a través del grupo imida.

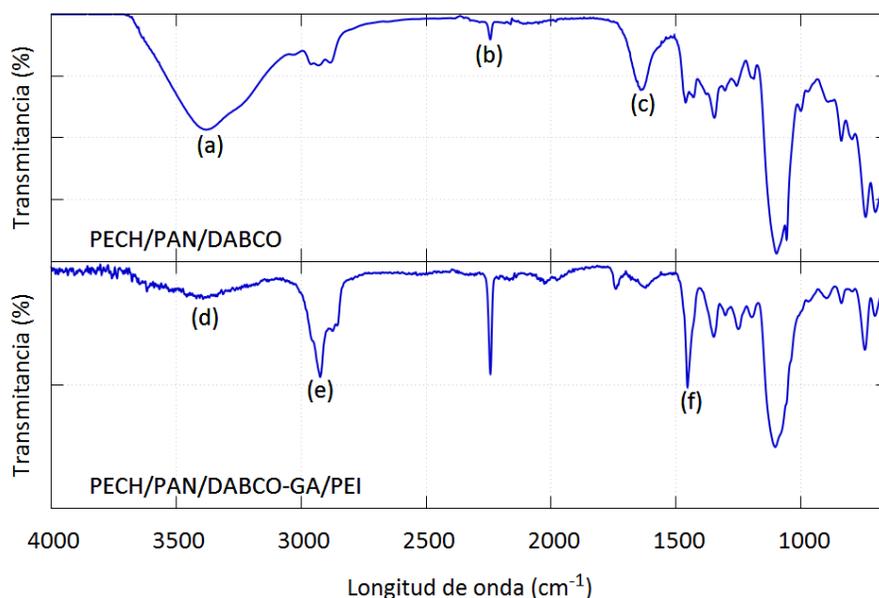
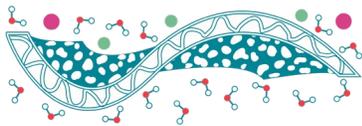


Figura 4. Espectro IR de las AEM, PECH/PAN/DABCO y PECH/PAN/DABCO-GA/PEI (Guler *et al.*, 2012; Linden *et al.*, 2012; Liu, 2013; Fang, 2011).

Tabla 2. Lista de los grupos funcionales observados en el espectro de IR para las AEM, PECH/PAN/DABCO y PECH/PAN/DABCO-GA/PEI.

Pico	Longitud de onda (cm^{-1})	PECH/PAN/DABCO	GA/PEI
(a)/(d)	$\sim 3,400$	OH	NH_2
(b)	2,240	$\text{C}\equiv\text{N}$	-
(c)	1,640	C-N	-
(d)	2,932	-	CH_2
(e)	1,454	-	C=N



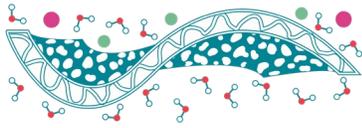
Para verificar que las membranas sintetizadas poseen estabilidad y resistencia se sumergieron en agua desionizada desde pH 1 hasta pH 14 durante 12 horas consecutivas; tanto las CEM como las AEM se mantuvieron intactas y resistieron los cambios de pH corroborándonos su alta estabilidad y resistencia. La humectabilidad de la superficie de una membrana desempeña un papel muy importante en sus propiedades de separación y rendimiento. Esta propiedad está directamente relacionada con el flujo permeado, rechazo y ensuciamiento de la membrana; y se puede determinar a partir de medidas de ángulo de contacto de agua ultrapura (θ_w). θ_w fue medido en todas las membranas sintetizadas utilizando el OCA 15EC de la marca dataphysics en modo de gota sésil. Las fotos tomadas para medir el ángulo de contacto también fueron usadas para medir el espesor de las membranas sintetizadas utilizando un software para procesamiento de imágenes (Fiji). En la Tabla 3 se reporta el θ_w y el espesor junto con el error estándar (SE) de las membranas sintetizadas. El espesor de la membrana heterogénea y PECH/PAN/DABCO no fue medido debido a que eran pruebas preliminares a escala laboratorio. El espesor en las MIIs utilizadas en la técnica de la electrodiálisis inversa suele ser menor al de sus homónimas utilizadas en la técnica de presión por osmosis retardada. Las MIIs utilizadas en electrodiálisis inversa requieren una resistencia mecánica menor por lo tanto suelen ser más delgadas y no requieren refuerzos (Guler *et al.*, 2012). Las membranas a escala piloto modificadas presentan espesores semejantes a los reportados para las MII comerciales (100–250 μm).

Tabla 3. Valores de espesor (μm) y θ_w ($^\circ$) junto con su error estándar (SE) para las MIIs sintetizadas.

	Membrana	Espesor \pm SE (μm)	$\theta_w \pm$ SE ($^\circ$)
CEM	Heterogénea	-	99 ± 3
	Heterogénea-CA	269 ± 2	134 ± 1
AEM	PECH/PAN/DABCO	-	81 ± 2
	PECH/PAN/DABCO-GA/PEI	154 ± 1	58 ± 1

Materiales con $\theta_w < 45^\circ$ son considerados altamente hidrofílicos, cuando están entre 45° y 90° presentan propiedades tanto hidrofílicas como hidrofóbicas y si presentan $\theta_w > 90^\circ$ son hidrofóbicas (Wierczyńska *et al.*, 2016). Ambas CEMs presentan propiedades hidrofóbicas debido a los grupos presentes en su superficie, la modificación de la membrana heterogénea incremento estas propiedades hidrofóbicas. Por el otro lado, ambas AEM presentan propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas; sin embargo, la presencia de GA/PEI hizo que la membrana modificada presente propiedades hidrofílicas mucho más fuertes.

El grado de hinchamiento (SD, por sus siglas en inglés), la capacidad de intercambio iónico (IEC, por sus siglas en inglés) y la densidad de cargas fijas (CD_{fix}) de la membrana son tres propiedades que están directamente relacionadas y que son muy importantes en las MIIs. El SD es un parámetro indicador de la eficacia de una membrana en términos de selectividad; este parámetro depende de los grupos intercambiadores de iones cuando está en contacto con solventes, especialmente agua (Khare *et al.*,



2012). SD puede ser calculado utilizando métodos gravimétricos al considerar el cambio de masa entre la membrana seca y la misma membrana hidratada, dichas masas se relacionan a través de la siguiente ecuación,

$$SD(\%) = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \quad (1)$$

El IEC refleja la capacidad de generar corriente iónica que a su vez será convertida en corriente eléctrica en los electrodos del sistema de RED. Dicha corriente iónica está directamente relacionada con la cantidad de grupos activos por gramo de membrana seca, los cuales son los responsables de la transferencia de protones (Ledezma, 2004; Realpe *et al.*, 2015). La determinación de la IEC se realizó utilizando el método de titulación utilizando el equipo 916 Ti-Touch (Metrohm) y un electrodo de pH (Metrohm). La IEC se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación,

$$IEC \left(\frac{\text{meq}}{\text{g}} \right) = \frac{V \cdot M}{m_s} \quad (2)$$

En RED el intercambio de iones de manera selectiva (permselectividad) y la resistencia eléctrica de la membrana son propiedades muy importantes, ya que están directamente relacionadas con el rendimiento y la potencia del sistema (Escobar & Schäfer, 2019). A su vez, estas propiedades están directamente ligadas con el CD_{fix} de la membrana, por lo que calcularlo es crucial en la caracterización de MII. CD_{fix} representa los miliequivalentes de grupos fijos por volumen de agua en la membrana, y se puede calcular a partir del SD y IEC,

$$CD_{\text{fix}} = \frac{IEC}{SD} \quad (3)$$

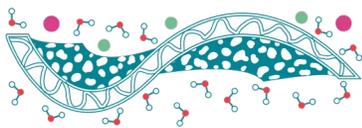
En la Tabla 4 se reporta el valor SD, IEC y CD_{fix} junto con su SE para todas las membranas sintetizadas.

Tabla 4. Valores de SD, IEC y CD_{fix} junto con su error estándar (SE) para las MIIs sintetizadas. NR= No Reportado.

Membrana	SD \pm SE (%)		IEC \pm SE (meq/g)		$CD_{\text{fix}} \pm$ SE (meq/g)		
	Exp.	Ref.	Exp.	Ref.	Exp.	Ref.	
CEM	Heterogénea	4.0 \pm 0.1	23.15 ^(*)	1.3 \pm 0.2	1.46 ^(*)	33.6 \pm 4.8	6.3 ^(*)
	Heterogénea-CA	4.5 \pm 0.7	NR	1.6 \pm 0.1	NR	36.3 \pm 3.0	NR
AEM	PECH/PAN/DABCO	30.1 \pm 1.1	32.2 \pm 0.16 ^(*)	1.4 \pm 0.1	1.31 \pm 0.10 ^(*)	4.5 \pm 0.4	4.1 ^(*)
	PECH/PAN/DABCO-GA/PEI	25.0 \pm 2.1	NR	2.5 \pm 0.3	NR	10.1 \pm 1.2	NR

* Realpe *et al.*, 2015; [♦]Wierczyńska *et al.*, 2016.

Para que una MII sea considerada adecuada para un sistema de RED debe de presentar un bajo SD aunado a un alto valor de IEC; es decir, un alto valor de CD_{fix} (Guler *et al.*, 2012). Comparando la membrana heterogénea con los valores de referencia podemos ver que nuestra membrana es superior



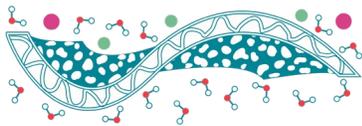
ya que presenta un SD significativamente menor y un CD_{fix} mucho mayor al reportado en la literatura. La membrana heterogénea-CA no mostró cambios significativos con respecto a la heterogénea; sin embargo, sus valores siguen siendo mejores a los reportados en la referencia. Por otro lado, la membrana de PECH/PAN/DABCO sintetizada presenta valores similares a los reportados en la literatura. Al hacer la modificación superficial de esta membrana podemos observar que todos los parámetros son mejorados, disminuyendo el SD y aumentando a más del doble el IEC y CD_{fix} .

Conclusiones

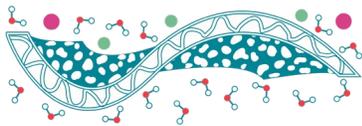
Se llevó a cabo la síntesis y modificación de dos CEM y dos AEM por el método de evaporación de solvente. Las membranas modificadas fueron exitosamente sintetizadas a escala piloto. Las caracterizaciones llevadas a cabo en ambas CEM mostraron mejoras significativas con respecto a las reportadas en las referencias. Por otro lado, la AEM modificada, PECH/PAN/DABCO-GA/PEI, fue la que mostró mejores resultados durante su caracterización ya que se disminuyó el SD y se aumentó a más del doble el IEC y CD_{fix} , haciéndola una opción prometedora para la técnica de electrodiálisis inversa y generación de energía azul.

Referencias

- Escobar I., Schäfer A. (2009). *Sustainable Water for the Future: ater Recycling versus Desalination*, (1era ed.). Amsterdam, Elsevier.
- Fang X., Ma H., Xiao S., Shen M., Guo R., Cao X., Shi X. (2011). *Facile immobilization of gold nanoparticles into electrospun polyethyleneimine/polyvinyl alcohol nanofibers for catalytic applications*, J. Mater. Chem. **21**, 4493-4501.
- Guler E., Zhang Y., Saakes M., Nijmeijer K. (2012). *Tailor-made anion exchange membranes for salinity gradient power generation using reverse electrodialysis*, ChemSusChem **5**(11), 2262-2270.
- Hosseini S.M., Gholami A., Madaeni S.S., Moghadassi A., Hamidi A.R. (2012). *Fabrication of (polyvinyl chloride/cellulose acetate) electrodialysis heterogeneous cation exchange membrane: Characterization and performance in desalination process*, Desalination **306**, 51-59.
- Hosseini S.M., Rahzani B., Asiani H., Khodabakhshi A.R., Hamidi A.R., Madaeni S.S., Moghadassi A.R., Seidypoor A. (2014). *Surface modification of heterogeneous cation exchange membranes by simultaneous polymerization of (acrylic acid-co-methyl methacrylate): Membrane characterization in desalination process*, Desalination **345**, 13-20.
- Ibrahim S.A. (2004). *Activation of H_2O_2 by Amberlyst-15 resin supported with copper(II)-complexes towards oxidation of crystal violet*, Chemosphere **44**, 1109-1119.
- Jung M.R., Horgen F.D., Orski S.V., Rodriguez V., Beers K.L., Balazs G.H., Jones T.T., Work T.M., Brignac K.C., Royer S.-J., Hyrenbach K.D., Jensen B.A., Lynch J.M. (2018). *Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms*, Marine Pollution Bulletin **127**, 704–716.
-



- Khare V., Dubey R. (2012) *Blue Energy – Power from the Sea. Green Technology*, National Conference of Green Technology (NCGT-2012), DST & ISTE, Jaipur, India.
- Ledesma García, J. (2004). *Preparación y caracterización de membranas de intercambio iónico a partir del anclaje de dendrímeros PAMAM en una base polimérica de acetato de celulosa*, Tesis de Maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, México.
- Linden J.B., Larsson M., Kaur S., Skinner W.M., Miklavcic S.J., Nann T., Kempson I.M., Nyden M. (2015). *Polyethyleneimine for copper absorption II: kinetics, selectivity and efficiency from seawater*, RSC Adv. **5**, 51883.
- Liu J. (2013). *Multilayered PEI-based films for CO₂ adsorption and diffusion*. Tesis de Maestría, University of Akron, EEUU.
- Realpe A., Romero K.A., Acevedo M.T. (2015). *Síntesis de Membranas de Intercambio Protónico a Partir de Mezcla de Poliéster Insaturado y Látex Natural, para su uso en Celdas de Combustible*, Información Tecnológica **26**(1), 55-62.
- Sata T. (2004). *Ion Exchange Membranes Preparation, Characterization, Modification and Application*. England, Royal Society of Chemistry.
- Wang M., Wang X.-L., Jia Y.-X., Liu X. (2014). *An attempt for improving electro dialytic transport properties of a heterogeneous anion exchange membrane*, Desalination **351**, 163-170.
- Wierczyńska A., Bohdziewicz J., Kamiska G., Wojciechowski K. (2016). *Influence of the type of membrane-forming polymer on the membrane fouling*, Environment Protection Engineering **42**(2), 197-210.



Cinética de Hinchamiento de Poli(alcohol vinílico) Reticulado con Anhídrido Maleico. Estudio Comparativo

D.A. Salgado Chavarría*, J. Palacios Alquisira

Laboratorio de Fisicoquímica Macromolecular, Posgrado Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México

*Autor de correspondencia: dasch_90@hotmail.com

Palabras clave: Cinética; Hinchamiento; Poli(alcohol vinílico); Anhídrido Maleico; Procesos de Separación.

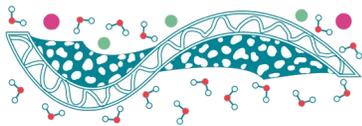
Introducción

La implementación de nuevas tecnologías para disminuir el consumo energético ha llevado a considerar el uso de membranas como elementos útiles para la purificación de mezclas. La separación de líquidos por medio de membranas, resulta ser una alternativa útil debido a que presenta ventajas como alta selectividad, diseño reducido, costos más bajos y menor consumo energético.

La pervaporación (PV) es un proceso de separación por medio de membranas (Chapman *et al.*, 2008; Li, Zhang *et al.*, 2015; Murthy & Shah, 2017), que resulta útil cuando hay mezclas líquidas de compuestos que forman azeótropos, caso del etanol con agua, que presentan puntos cercanos de ebullición o que son sensibles al calor y el poli(alcohol vinílico) (PVAL) reticulado (Giménez *et al.*, 1997; Gohil *et al.*, 2006; Sonker *et al.*, 2018), tanto por calentamiento convencional como por microondas (Sonker & Verma, 2018), se ha utilizado para preparar membranas utilizadas para este tipo de separación.

En el laboratorio de Fisicoquímica Macromolecular de la Facultad de Química de la UNAM se han estudiado diversos agentes reticulantes (Reyes, 2015; Domínguez Gómez, 2018), encontrando hasta el momento, que las membranas de PVAL reticuladas con ácido tereftálico (TAc) presentan un bajo porcentaje de hinchamiento.

En este trabajo, se pretende estudiar la cinética de hinchamiento de membranas reticuladas de poli(alcohol vinílico) (PVAL)/anhídrido maleico (MA) a través del modelo de Fick (Cinética de primer orden) y el modelo de Schott (Cinética de segundo orden) (Schott, 1992); observar la influencia de la concentración del agente reticulante en las pruebas de hinchamiento; caracterizar la membrana con menor porcentaje de hinchamiento a través de FTIR, TGA, DSC y SEM y comparar el grado de hinchamiento de membranas reticuladas de poli(alcohol vinílico) (PVAL) /anhídrido maleico (MA), poli(alcohol vinílico) (PVAL) /ácido tereftálico (TAc).



Materiales y Métodos

Materiales

Poli(alcohol vinílico) (PVAL, Mw 89,000–98,000, 99%+ hidrolizado, Sigma-Aldrich); anhídrido maleico (MA, 99%, Sigma-Aldrich) (utilizado como agente reticulante); ácido sulfúrico concentrado (95%–98% Sigma-Aldrich); agua desionizada.

Preparación de la membrana por técnica de calentamiento convencional

Una solución de PVAL (10% w/v) se preparó con agua desionizada y se calentó en un baño de aceite entre 85–90 °C bajo agitación constante durante 1 hora. Luego de la disolución del PVAL, se agregó el agente reticulante y la cantidad del mismo varió entre el 10% y el 30% w/w con respecto al peso del PVAL; se agregaron 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado, como catalizador, y se mantuvo agitación constante durante 3 horas. Para formar las películas, la solución resultante se extendió, con la ayuda de un agitador de vidrio en placas de vidrio templado con un tamaño de 20 × 20 cm. Las películas fueron secadas en un horno de vacío a 40 °C por 24 horas. Transcurrido este tiempo, las películas fueron reticuladas en un horno de vacío a una temperatura de 120 °C durante 2 horas.

Cinética de hinchamiento

Grado de hinchamiento

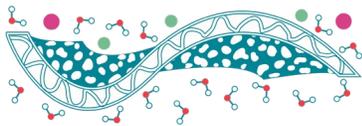
Muestras de las membranas fueron sometidas a pruebas de hinchamiento en agua a temperatura ambiente (25 °C). Cada muestra fue secada previamente en una estufa a 50 °C durante 1 hora, y enseguida fue pesada. Este valor fue registrado como la masa de la membrana seca (W_S). En un vial con 20 mL de agua desionizada, se colocó la muestra con masa conocida. Cada 5 minutos, el agua en la superficie de la muestra fue retirada con la ayuda de papel y enseguida la masa de la membrana fue medida con una balanza analítica, registrando este valor como la masa de la membrana húmeda (W_H). Este proceso se realizó durante 35 minutos. El grado de hinchamiento fue calculado a través de la ecuación (1).

$$W_C (\%) = \frac{W_H - W_S}{W_S} \times 100 \quad (1)$$

Cinética de hinchamiento

Para corroborar la cinética de hinchamiento, se probaron dos modelos, el modelo de Fick, que corresponde a una cinética física de primer orden y que se rige por la ecuación (2).

$$\ln \frac{W_\infty}{W_\infty - W_H} = K t \quad (2)$$



Donde W_{∞} es el hinchamiento máximo o de equilibrio y W_H es el hinchamiento en el tiempo t .

El segundo modelo es el propuesto por Schott corresponde a la ecuación (3).

$$\frac{t}{W_H} = A + Bt \quad (3)$$

Este modelo corresponde a una cinética física de segundo orden. En la ecuación, A y B son dos coeficientes con un significado físico que se interpreta de la siguiente manera: para largos tiempos, $Bt \gg A$ y la pendiente $B=1/W_{\infty}$ es identificada como el recíproco del hinchamiento máximo o de equilibrio. Por el contrario, en tiempos pequeños, $A \gg Bt$ y en el límite, la ecuación se convierte en la ecuación (4).

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{dW_H}{dt} \right) = \frac{1}{A} \quad (4)$$

El intercepto A , es el recíproco de la rapidez de hinchamiento inicial.

Caracterización de la membrana

FTIR

Se utilizaron películas secas para ser analizadas en el espectrofotómetro Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Scientific, en un rango de 4,000-400 cm^{-1} .

Análisis térmico

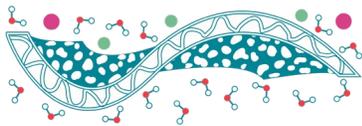
Los análisis termogravimétricos, TGA, se realizaron en un TA Instruments TGA Q5000. La calorimetría diferencial de barrido, DSC, se realizó en un TA Instruments DSC Q2000. Ambos análisis se llevaron a cabo utilizando una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una atmósfera inerte de nitrógeno.

Microscopía electrónica de barrido

Para conocer detalles de la morfología de las membranas obtenidas y poder compararlas con el PVAL sin reticular, se realizaron micrografías de la superficie, mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL-35CF operado a 10 kV.

Comparación con otros estudios

En el laboratorio de Físicoquímica Macromolecular de la Facultad de Química de la UNAM se han estudiado diversos agentes reticulantes, encontrando hasta el momento, que las membranas de PVAL reticuladas con ácido tereftálico (TAc) presentan un bajo porcentaje de hinchamiento. Se tomaron los



datos correspondientes y se comparó el porcentaje de hinchamiento con el obtenido a partir del uso de anhídrido maleico como agente reticulante.

Resultados y Discusiones

Preparación de la membrana por técnica de calentamiento convencional

En la Tabla 1, se muestra el resumen de las condiciones utilizadas para llevar a cabo la reticulación de la membrana.

Tabla 1. Condiciones utilizadas para realizar la reticulación de las membranas.

Experimento	% Concentración de Agente Reticulante (W/W)	Temperatura de reticulación (°C)	Tiempo de reticulación	Observaciones Aspecto de la Película
EM-8	30	120 °C	2 h	Cambio de tonalidad uniforme
EM-12	20	120 °C	2 h	Cambio de tonalidad uniforme
EM-16	10	120 °C	2 h	Cambio de tonalidad uniforme

Se observa, que la única variable modificada fue la concentración de agente reticulante. Las membranas obtenidas antes de la reticulación son transparentes y flexibles; luego de la reticulación, las membranas presentan una tonalidad ámbar y pierden flexibilidad.

Grado de hinchamiento

La Figura 1 presenta los resultados del grado de hinchamiento para las muestras

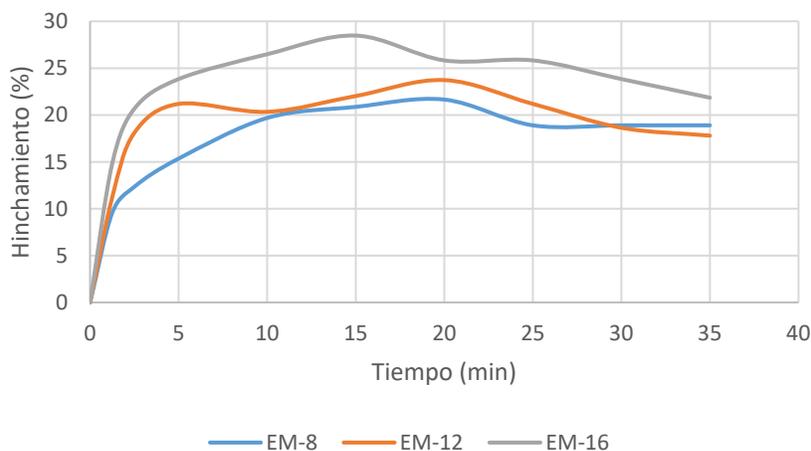
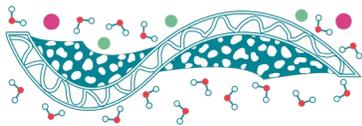


Figura 1. Grado de hinchamiento del poli(alcohol vinílico) con anhídrido maleico a diferentes concentraciones.



La muestra EM-8 es la que presenta menor hinchamiento, esto incluso se observa desde el inicio del experimento. Se considera a la membrana EM-8 como la más resistente en esta prueba y, por lo tanto, se decidió trabajar solamente con ella durante las demás pruebas de caracterización.

Cinética de hinchamiento

En la Tabla 2, se presentan los coeficientes de correlación (r^2) al utilizar ambos modelos, Fick y Schott.

Tabla 2. Coeficientes de correlación (r^2) para las membranas EM-8, EM-12 y EM-16.

Experimento	Fick (1^{er} Orden)	Schott (2^{do} Orden)
EM-8	0.9898	0.9983
EM-12	0.7149	0.9943
EM-16	0.9251	0.9991

El modelo de Schott presenta un mejor ajuste a los datos de hinchamiento; con esto se demuestra que, en este polímero reticulado, el hinchamiento no es gobernado por la difusión (Modelo de Fick) sino por la relajación de las cadenas poliméricas.

En cuanto a las constantes de la ecuación de Schott, se obtuvieron los valores en la Tabla 3

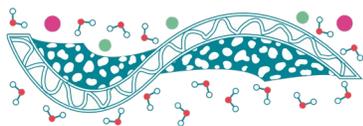
Tabla 3. Constantes de la ecuación de Schott para las membranas EM-8, EM-12 y EM-16.

Experimento	A (min/(g/g))	B (g/g)
EM-8	9.6532	4.1495
EM-12	5.2205	4.0701
EM-16	3.2518	4.4366

Con base a los resultados de la Tabla 3, al obtener el inverso de la constante A, se obtiene que la velocidad inicial de hinchamiento es EM-16>EM-12>EM-8, esto coincide con los obtenido experimentalmente y demostrado en la Figura 1; la razón es debida a que la membrana EM-8 contiene la mayor cantidad de agente reticulante y por lo tanto, el disolvente tiene mayor dificultad para penetrar entre las cadenas del polímero.

FTIR

Las pruebas de FTIR fueron llevadas a cabo en la membrana EM-8. El análisis mostró una banda en $3,357\text{ cm}^{-1}$ la cual corresponde al grupo $-\text{OH}$ y es debida a los hidroxilos del PVAI sin reticular. También se presentan bandas en $2,917\text{ cm}^{-1}$ y corresponden al grupo $-\text{CH}_2-$. Un resultado relevante es la aparición de una banda en $1,711\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al grupo éster $-\text{COO}-$ y este es esperado



debido a que al reaccionar el poli(alcohol vinílico) con el anhídrido maleico se espera obtener un compuesto perteneciente a la familia de los poliésteres.

Análisis térmico

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se realizó en la membrana EM-8 y se comparó con una membrana de PVAI sin reticular. A temperaturas menores a 100 °C, ambas muestras presentan una pérdida mínima de peso de hasta 5%. A 202 °C la membrana EM-8 ha perdido aproximadamente 13% de su peso debido a la evaporación de anhídrido maleico no reticulado. La membrana EM-8 comienza a degradarse gradualmente, siendo más estable que la membrana de PVAI sin reticular, reteniendo el 29.66% de su peso original a los 500 °C, comparado contra el 10.35% de peso retenido de la película de PVAI. En la Tabla 4 se presenta el resumen del análisis termogravimétrico.

Tabla 4. Resumen del análisis termogravimétrico (TGA) de la membrana EM-8.

Transición	Temperatura	Pérdida de Masa	Observación
1	25 °C–100.98 °C	4.27%	La pérdida se debe a evaporación de agua y volátiles
2	100.98 °C–202.21 °C	13.52%	El punto de ebullición del MA es de 202 °C. Esta transición se debe a la evaporación de MA no reticulado y volátiles.
3	202.21 °C–294.80 °C	10.64%	El termograma presenta una meseta de estabilidad y en este intervalo de aproximadamente 90 °C no hay un cambio muy significativo de masa, esto es, la pérdida de masa no es rápida.
4	294.80 °C–433.15 °C	24.02%	En esta transición, hay una pérdida rápida de masa.
5	433.15 °C–498 °C	17.89%	En este corto intervalo de temperaturas, la pérdida de masa es la más rápida de todas las transiciones, llegando finalmente a una retención del 29.66% de la masa inicial a 498 °C.

Calorimetría diferencial de barrido

La Tabla 5 presenta el resumen de los resultados obtenidos mediante DSC para la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) la temperatura de degradación (T_d) para la membrana de PVAI y la membrana EM-8.

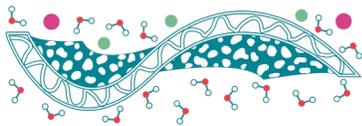


Tabla 5. Temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y temperatura de degradación (T_d) de las membranas de PVAL y EM-8.

Membrana	T_g (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)
PVAL	85	212.68	240.07
EM-8	213.34	-	> 350

La membrana de PVAL al ser semicristalina, presenta tanto una temperatura de transición vítrea como una de fusión. La membrana EM-8 es muy amorfa y por lo tanto presenta solamente la temperatura de transición vítrea; esta temperatura es muy alta y es probablemente debida al doble enlace carbono-carbono del anhídrido maleico, que impide la rotación y por lo tanto disminuye la movilidad de las cadenas del polímero.

Microscopía electrónica de barrido

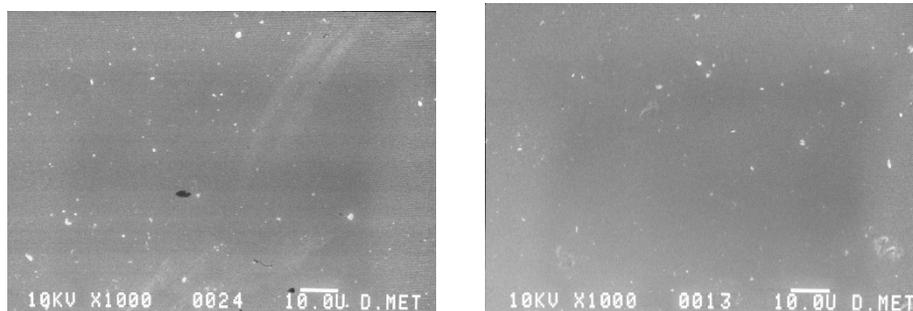


Figura 2 y 3. SEM de membrana de PVAL (izquierda) y membrana EM-8 (PVAL/MA) (derecha).

El análisis por microscopía electrónica de barrido se realizó con aumentos de 1000X-9000X, en ellos se observa que la superficie tanto del PVAL como del EM-8 es relativamente homogénea y muy parecida en los dos casos. En ambas membranas aparecen pequeñas manchas blancas que pueden asignarse a impurezas o a material reticulante que no reaccionó (en el caso de la membrana EM-8).

Comparación con otros estudios

En la Figura 4 se presentan los resultados obtenidos al realizar las pruebas de hinchamiento de las membranas reticuladas de poli(alcohol vinílico) en agua desionizada a la temperatura ambiente.

El mayor incremento en el porcentaje de hinchamiento se presenta al inicio, donde se puede ver que el PVAL/ácido tereftálico se hincha hasta 2.4 veces más que el PVAL/anhídrido maleico. El valor de porcentaje de hinchamiento al equilibrio en el sistema PVAL/ácido tereftálico se obtuvo en un tiempo corto de 7 minutos, mientras que para el sistema PVAL/anhídrido maleico el mismo valor se obtuvo después de 20 minutos de inmersión en agua desionizada a una temperatura constante de 25 °C.

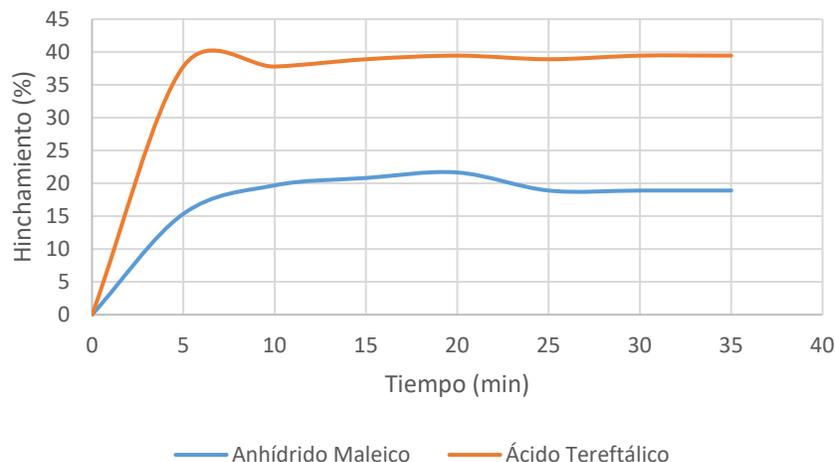
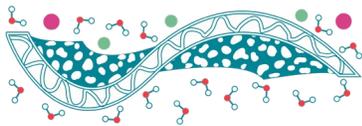


Figura 4. Cinética de hinchamiento del poli(alcohol vinílico) con anhídrido maleico y ácido tereftálico.

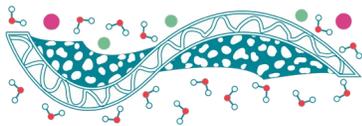
En la Figura 4 también se observa que el mayor porcentaje de hinchamiento de la membrana PVAL/ácido tereftálico es de 39.44% mientras que para la membrana de PVAL/anhídrido maleico es de aproximadamente la mitad (21.65%). Desde el inicio del experimento, la membrana de PVAL/MA presenta un menor porcentaje de hinchamiento; esto es probablemente debido a que al reaccionar el AM con el PVAL, queda una doble ligadura residual que provoca que el entrecruzamiento sea más compacto y a la vez, reduce la movilidad de las cadenas reticuladas, evitando que el disolvente penetre con facilidad en el polímero.

Conclusiones

Tres nuevas membranas fueron preparadas al reticular, por calentamiento convencional, poli(alcohol vinílico) con anhídrido maleico a diferentes concentraciones. De ellas tres, la membrana, EM-8, presentó el menor grado de hinchamiento en agua desionizada a 25 °C. Al obtener la cinética de hinchamiento, se comprobó un orden que obedece el modelo de Schott, el cual determina que el hinchamiento no está gobernado por la difusión sino por la relajación de las cadenas poliméricas. La membrana EM-8 fue caracterizada por FTIR, TGA, DSC y SEM.

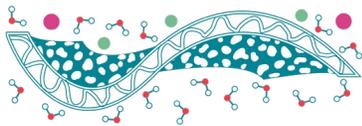
Debido al bajo hinchamiento en agua desionizada, el PVAL/anhídrido maleico es un polímero reticulado con alto potencial para la preparación de membranas útiles en los procesos de separación de sistemas líquidos (p.ej. Alcohol-agua en procesos de pervaporación).

El anhídrido maleico presenta varias ventajas útiles como son: su bajo costo, su bajo punto de fusión (51–56 °C) y fácil disolución en agua.



Referencias

- Chapman P.D., Li K., Livingstone A., Oliveira T. (2008). *Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation*, Journal of Membrane Science **318**(1-2), 963-1014.
- Domínguez Gómez A.A. (2018). *Preparación de membranas poliméricas de PVA reticuladas con ácidos dicarboxílicos alifáticos, empleadas en el proceso de pervaporación*. Tesis de Pregrado. UNAM, Fac. de Química, México.
- Giménez V., Mantecón A., Ronda J.C., Cádiz V. (1997). *Poly(vinyl alcohol) modified with carboxylic acid anhydrides: Crosslinking through carboxylic groups*, Journal of Polymer Science **65**(8), 1643-1651.
- Gohil J.M., Bhattacharya A., Ray P. (2006). *Studies on the Cross-linking of Poly(Vinyl Alcohol)*, Journal of Polymer Research **13**(2), 161-169.
- Li J., Zhang L., Gu J., Ji X. (2015). *Cross-linking of poly(vinyl alcohol) with N,N'-methylene bisacrylamide via radical reaction to prepare pervaporation membranes*, RSC Adv. **26**, 19859-19864.
- Murthy Z.V., Shah M.K. (2017). *Separation of isopropyl alcohol-toluene mixtures by pervaporation using poly(vinyl alcohol) membrane*, Arabian Journal of Chemistry **10**(S1), S56-S61.
- Reyes L. (2015). *Preparación y caracterización de membranas de Poli(alcohol vinílico) (PVA) reticuladas con ácidos dicarboxílicos aromático*. Tesis de Pregrado. UNAM, Fac. de Química, México.
- Schott H. (1992). *Swelling Kinetics of Polymers*, J. Macromol. Sci. Part B **31**(1), 1-9.
- Sonker A.K., Verma V. (2018). *Influence of crosslinking methods toward poly(vinyl alcohol) properties: Microwave irradiation and conventional heating*, J. Appl. Polym. Sci. **135**(14), 46125.
- Sonker A.K., Rathore K., Nagarale R.K., Verma V. (2018). *Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) and Effect of Crosslinker Shape (Aliphatic and Aromatic) Thereof*, J. Polym. Environ. **26**(5), 1782-1794.



Membranas de intercambio aniónico para celdas de combustible alcalinas

L.J. Salazar-Gastélum¹, B.Y. García-Limón¹, S.W. Lin¹, R.M. Félix-Navarro¹,
M.I. Salazar-Gastélum¹, T. Romero-Castañón², S. Pérez-Sicairos^{1,*}

¹ Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana

² Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, CONACYT

*Autor de correspondencia: sperez@tectijuana.mx

Palabras clave: Membrana de intercambio aniónico; amina; capacidad intercambio iónico.

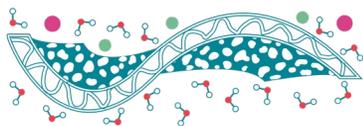
Introducción

En una celda de combustible alcalina (CCA), la reacción de oxidación de hidrógeno se lleva a cabo en el ánodo, mientras que en el cátodo se realiza la reacción de reducción de oxígeno, a la salida del cátodo se encuentra el exceso de oxígeno que no reaccionó, mientras en salida del ánodo, se deshecha agua mezclada con el exceso de hidrógeno. Las CCA han sido desarrolladas y pueden potencialmente mejorar en varios aspectos a las celdas de combustible de intercambio protónico (CCP) tales como: un comportamiento electrocinético más simple, un cruzamiento de combustible menor, así como la reducción de envenenamiento por CO y el uso de electrocatalizadores a base de metales no nobles, lo cual repercute en un menor costo del dispositivo al incorporar este tipo de electrocatalizadores. (Wang & Zhang, 2013)

Pan *et al.* (2010) estudiaron un electrolito polimérico alcalino para celdas de combustible, para lo cual realizaron una modificación a la estructura de la polisulfona con trimetilamina, incorporando grupos de intercambio aniónico. Después evaluaron la capacidad de intercambio iónico (CII), determinaron la conductividad iónica con respecto a la CII, donde observaron que a mayor CII existe una mayor conductividad iónica. Posteriormente evaluaron el comportamiento de la conductividad iónica con respecto a la temperatura y reportando que la conductividad depende de la temperatura debido a dos efectos, los cuales pueden ser sinérgicos, ya que a medida que se aumentó de la temperatura resultó en una mayor energía cinética de los iones y una disminución de la viscosidad del medio, lo cual facilitaría el transporte de materia.

Por otro lado, la estructura morfológica de la membrana es muy importante, ya que una estructura cristalina no permite el transporte adecuado de los iones OH⁻, de acuerdo con lo reportado por Zhang *et al.* (2016). Encontraron que las membranas de polisulfona que no tienen un acomodo repetitivo presentan mejor conductividad, esto lo asociaron con una generación de microfases.

En el presente estudio se prepararon nuevas membranas empleando diferentes mezclas poliméricas para aumentar la capacidad de intercambio aniónico en CCA. Se logró un aumento en la CII,



disminuyendo la resistencia de la membrana. Por lo que se propone el uso de diferentes tipos de amina para funcionar como sitios activos de la membrana.

Materiales y Métodos

Se realizaron diferentes mezclas con polímeros diversos, además de utilizar ionómeros comerciales utilizando como disolvente *N*-metil-2-pirrolidona. Como polímeros se utilizó polifluoruro de vinilideno (PVDF), polietersulfona (PES), polietilenimina (PEI), alcohol polivinílico (PVA) y Fumion®.

Las membranas sintetizadas se prepararon a partir de una solución polimérica con un 16% en peso de sólidos. La película se aplicó mediante moldeo con cuchilla y se gelificó mediante inversión de fases, formando la membrana. Se usó en la misma proporción los polímeros funcionalizados encargados del transporte de ion OH^- , siendo de una relación de 0.4 g de PEI/Fumion® por cada gramo de PVDF utilizado. La caracterización de las membranas se llevó a cabo mediante CII, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de infrarrojo, absorción de agua, pruebas de hinchamiento, análisis termogravimétrico y tasa de intercambio aniónico.

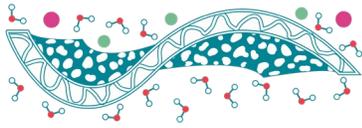
Resultados y Discusiones

Se prepararon dos membranas, con relación de 0.4 g de polímero encargado del intercambio iónico por cada gramo de PVDF; 0.4 PEI y 0.4 Fumion®. En la Tabla 1 se resumen los resultados obtenidos hasta el momento, donde se puede observar que la membrana comercial tiene mejores características, ya que no se ha logrado optimizar la distribución de grupos funcionales encargados del intercambio iónico.

Tabla 1. Caracterizaciones para las membranas sintetizadas.

Caracterización	0.4 PEI	0.4 Fumion®	Fumapem®
Espesor (μm)	25.0	35.2	50.0
Hinchamiento (%)	3.3	8.6	17.0
Absorción de agua (%)	8.8	20.9	23.0
CII (meq g^{-1})	0.71	0.20	2.02

La diferencia del hinchamiento, absorción de agua y de CII es debido a la composición química de las membranas; mientras para las membranas de Fumapem® y de 0.4 Fumion® se tienen grupos de amonio cuaternarios, la membrana de 0.4 PEI no contiene este tipo de cationes. Esto se debe a que en PEI los nitrógenos son parte de la estructura de la cadena principal, mientras que en las otras dos membranas forman parte de las cadenas colgantes. Se realizó un análisis de infrarrojo (IR), de donde se identificaron los grupos funcionales. En la Figura 1 se observan los espectros de infrarrojo para las diferentes membranas sintetizadas donde se puede observar a $3,300 \text{ cm}^{-1}$ la señal de estiramiento O-H, proveniente del intercambio iónico del NaOH con el ion Cl^- . Para el resto de las membranas



preparadas, a ese mismo número de onda, se carece de la señal de estiramiento N-H atribuida a compuestos con aminas, lo cual parecería un caso particular para PEI, ya que tiene un gran número de este tipo de enlaces, la señal que aparece a $1,650\text{ cm}^{-1}$ es el enlace C=C de los compuestos con anillos aromáticos debido a la poliétersulfona, siendo para la membrana comercial esta misma señal atribuida, debido a que en la hoja de especificaciones indica que se contiene polímeros aromáticos.

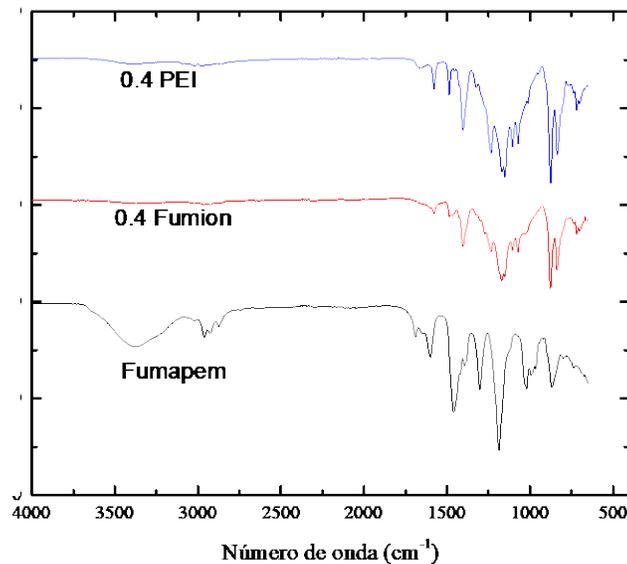


Figura 1. Espectros de infrarrojo para las diferentes membranas sintetizadas.

Otra técnica con la que se corroboró la composición química de la superficie de las membranas fue la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, donde se observan los elementos representativos de los compuestos que fueron utilizados para la síntesis de las membranas, de los que cabe destacar la presencia de N, debido a los cationes encargados del intercambio de OH^- . En la Figura 2 se muestran dichos espectros.

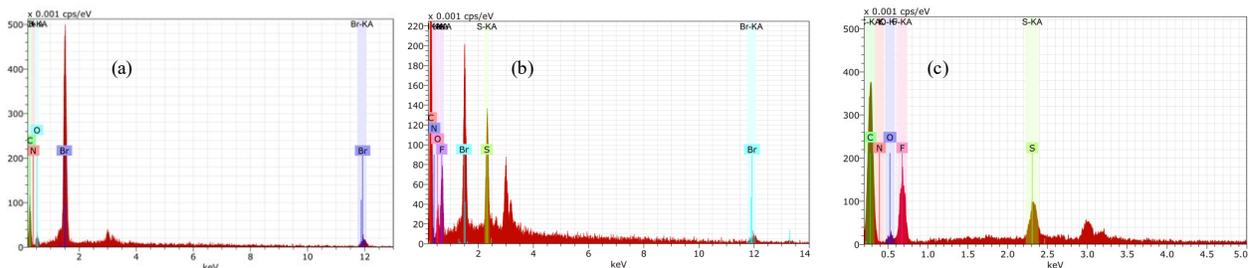
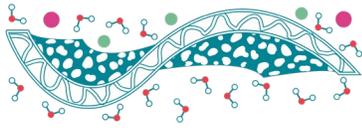


Figura 2. Espectros EDX para las membranas sintetizadas: (a) Fumapem®, (b) Fumion® y (c) 0.4 PEI.



Por otro lado se llevó a cabo la caracterización por microscopía electrónica de barrido (Figura 3), de donde se puede observar, a un misma ampliación, que la membrana comercial Fumapem y la membrana 0.4 Fumion[®] (Figuras 3c y 3b, respectivamente) presentan una superficie aparentemente lisa en comparación con la de PEI; sin embargo, para la membrana comercial se observa cierto patrón semejante a pequeños nódulos, lo cual se atribuye al acomodo de las cadenas poliméricas, generando microfases, y a la heterogeneidad de grupos funcionales que presenta la cadena principal de los polímeros. En la Figura 3a se observa la micrografía de la membrana de 0.4 PEI, la cual muestra una superficie aparente heterogénea y con cavidades mayores en comparación a las otras 2 membranas. Esto puede deberse a la interacción de la PEI con la humedad del aire durante la inversión de fases.

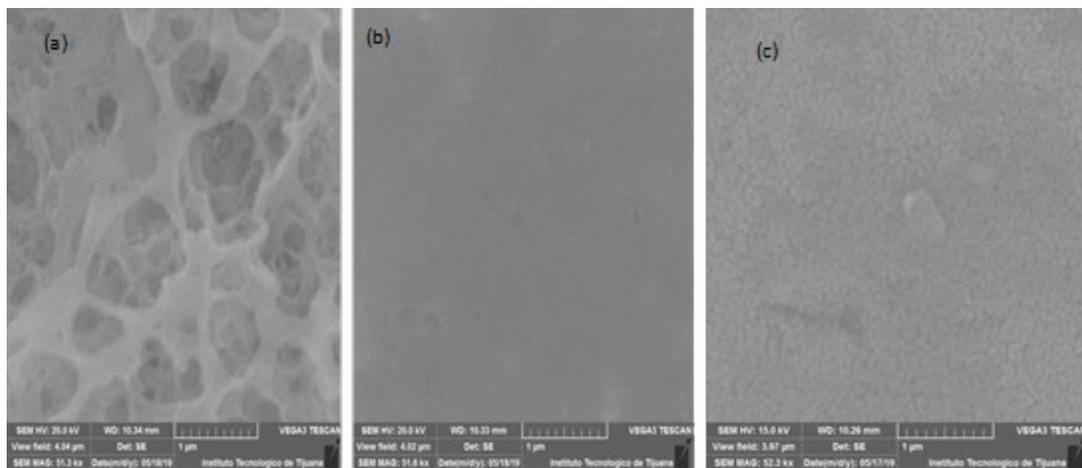


Figura 3. Micrografías SEM: (a) 0.4 PEI, (b) 0.4 Fumion[®] y (c) Fumapem[®]. Escala de 1 μm .

Para conocer la topografía de las membranas sintetizadas, se llevó a cabo la caracterización mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). En la Figura 4a se observa que la membrana de 0.4 PEI presenta una mayor rugosidad y esto es consistente con SEM, ya que al ser una membrana con una superficie heterogénea su topografía debe ser más rugosidad.

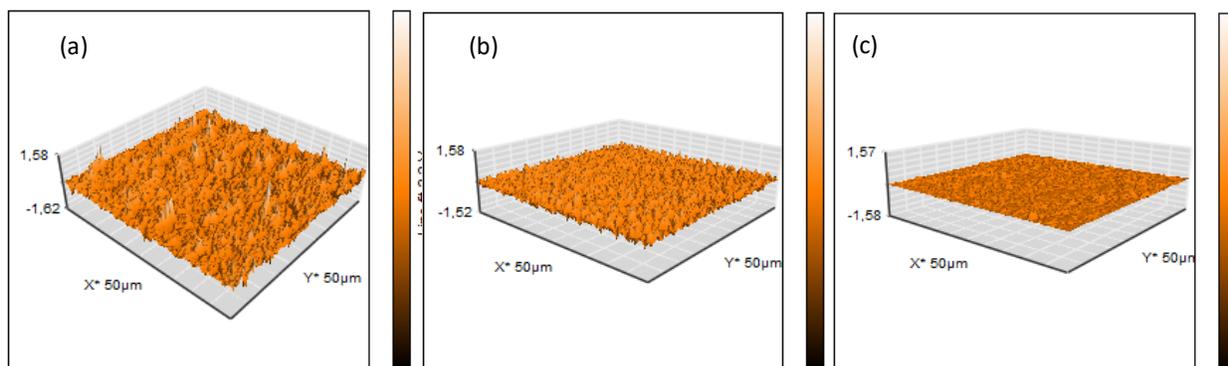
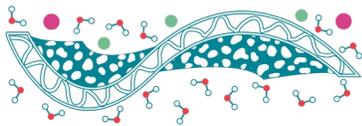


Figura 4. Micrografías de AFM para las membranas: (a) 0.4 PEI, (b) 0.4 Fumion® y (c) Fumapem®. Área de 50 μm × 50 μm.

Mediante análisis termogravimétrico (Figura 5) se pudo estimar la presencia de los cationes tipo $R-NR_3^+$, los cuales se descomponen en un intervalo de temperatura de 170–190 °C. En la Figura 5a se muestra el termograma para las 3 membranas, donde se observa la caída en el intervalo de temperaturas antes mencionado solamente para la membrana de 0.4 Fumion® y la membrana comercial Fumapem®. Para el caso de la membrana 0.4 PEI, al estar comprometidos los enlaces N-H con la cadena principal son más estables, lo cual se puede observar que para el termograma de 0.4 PEI presenta una mayor estabilidad térmica en comparación con las otras 2 membranas.

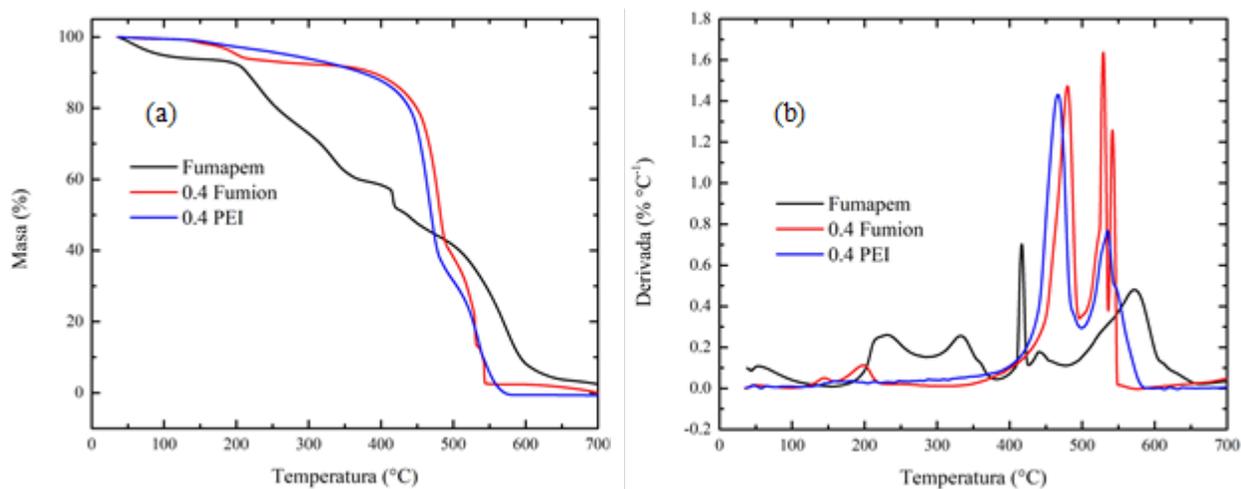
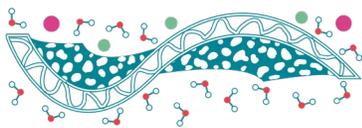


Figura 5. Análisis térmico de las membranas: (a) termograma y (b) análisis térmico diferencial. Velocidad de 20 °C min⁻¹.

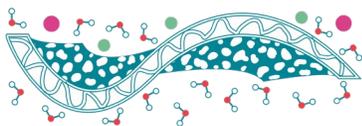


Conclusiones

- La membrana comercial y las membranas sintetizadas presentan morfologías superficiales diferentes, a pesar de tener una composición similar, donde también el método de preparación juega un papel importante. La velocidad de migración del solvente durante la inversión de fases puede modificar la superficie de la película polimérica.
- La membrana de 0.4 PEI presenta una rugosidad mayor, lo cual se traduce en una mayor área superficial. Además de que presenta una estabilidad térmica mayor.
- La membrana de 0.4 PEI presenta mejores valores de CII, en comparación con la membrana de 0.4 Fumion; sin embargo, presenta valores menores de hinchamiento y de absorción de agua, lo cual puede ser una desventaja, pues necesario cierto contenido de agua para las pruebas en la celda.

Referencias

- Pan J., Lu S., Li Y., Huang A., Zhuang L., Lu J. (2010). *High-Performance alkaline polymer electrolyte for fuel cell applications*, Advanced Functional Materials **20**, 312–319.
- Wang Y.-J., Qiao J., Baker R., Zhang J. (2013). *Alkaline polymer electrolyte membranes for fuel cell applications*, Chemical Society Reviews **42**(13), 5768–5786.
- Zhang B., Li L., He G., Gai F., Zhang F. (2016). *Imidazolium functionalized polysulfone electrolyte membranes with varied chain structures: A comparative study*, RSC Advances **6**(37), 31336–31346.



Tratamiento de aguas residuales con presencia de compuestos farmacéuticos mediante un reactor biológico con membrana sumergida

I. Quiñones Rodríguez^{1,*}, P. Mijaylova Nacheva²

¹ Universidad Nacional Autónoma de México

² Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

*Autor de correspondencia: italivi.rodriguez@posgrado.imta.edu.mx, ita_qr@hotmail.com

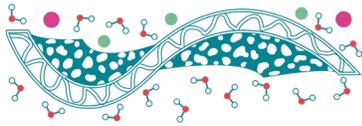
Palabras clave: Ácido mefenámico; Biorreactor con Membrana Sumergida; DQO_{soluble}; Fluoxetina; Metoprolol, Reactor Anóxico.

Introducción

El tratamiento de las aguas residuales mediante procesos biológicos convencionales permite la remoción de materia orgánica y nutrientes, obteniendo efluentes de calidad adecuada que no provocan efectos negativos en los cuerpos receptores y que permite implementar sistemas de reúso del agua. La investigación reciente ha detectado la presencia de contaminantes en pequeñas concentraciones (ng L^{-1} – $\mu\text{g L}^{-1}$) denominados microcontaminantes (MC) (Pal *et al.*, 2014), éstos incluyen una gran variedad de compuestos químicos (EPA, 2010); los compuestos farmacéuticos y los productos de cuidado personal son los MC más importantes (Alegre Galván, 2008) considerando que son ampliamente usados en la medicina veterinaria y en la salud humana (Daughton, 2004). Estos compuestos pueden causar diversos efectos en los organismos (toxicidad crónica, disrupción endocrina y bioacumulación) (Patiño *et al.*, 2014) y su remoción mediante procesos biológicos convencionales es parcial. Una propuesta para mitigar esta problemática es la aplicación de biorreactores con membranas (BRM), esta tecnología combina un proceso de degradación biológico usando biomasa suspendida, con una separación sólido-líquido a través de un proceso de ultrafiltración. Una característica importante de esta tecnología es que debido a la alta concentración de la biomasa en el reactor se puede trabajar con bajas cargas orgánicas y altos tiempos de retención de la biomasa (Judd, 2010) logrando una remoción de materia orgánica mayor de 90% y ausencia de sólidos suspendidos en el efluente, así como la remoción de compuestos difíciles de degradar (Gil *et al.*, 2012). Otras ventajas de los BRM son la baja producción de lodos y uso de menores espacios para su instalación. El objetivo del presente trabajo fue realizar el tratamiento de aguas residuales con presencia de tres compuestos farmacéuticos: ácido mefenámico (AMF), fluoxetina (FXT) y metoprolol (MTP) mediante un sistema conformado por dos reactores con biomasa suspendida, uno anóxico y un BRM, operados en serie.

Materiales y Métodos

El sistema experimental (Figura 1) estuvo conformado por dos reactores con biomasa suspendida operados en serie: un reactor anóxico y un BRM aerobio. El sistema experimental fue alimentado con



agua residual de tipo municipal, proveniente de una unidad habitacional a la cual se le agregaron los compuestos farmacéuticos ácido mefenámico, fluoxetina y metoprolol, seleccionados por su amplio consumo, sus efectos toxicológicos en organismos acuáticos y su presencia generalizada en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales y en los cuerpos de agua (Flores & Mijaylova, 2017).

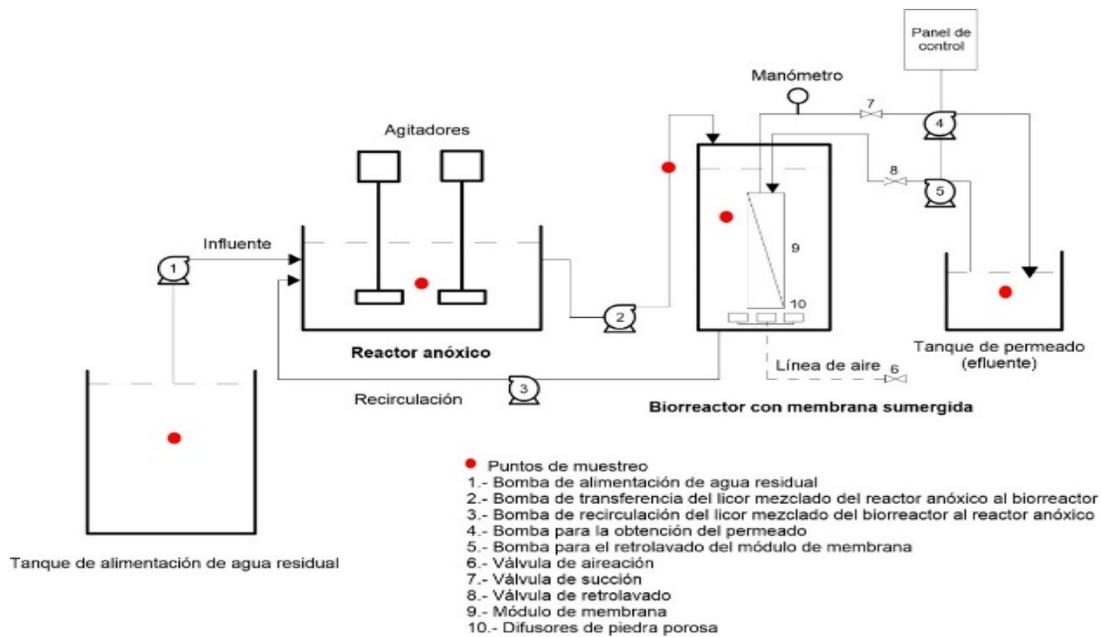
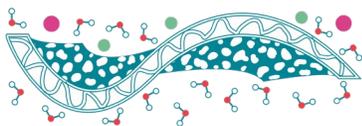


Figura 1. Sistema experimental.

El agua residual se transportaba al laboratorio y se introducía a un tanque de alimentación al sistema experimental, con una capacidad de 150 litros, donde se llevaba a cabo una previa sedimentación de los sólidos suspendidos. La inoculación de ambos reactores se realizó con licor mezclado proveniente del reactor de lodos activados de una planta de tratamiento de aguas residuales, con una concentración de sólidos suspendidos totales (SST) de $3,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El reactor anóxico contó con dos agitadores tipo propela para mantener la biomasa en estado suspendido y el volumen efectivo fue de 9 litros. El BRM aerobio tenía un volumen efectivo de 17 litros, en el interior del reactor fue sumergido un módulo de membrana de ultrafiltración (300 kDa) de fibra hueca de polisulfona (General Electric). Para proveer a los microorganismos de oxígeno se contó con difusores de piedra porosa ubicados en la parte inferior del módulo de membrana, garantizando una concentración de oxígeno disuelto (OD) mayor de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los ciclos de succión (10 minutos) y retrolavado (1 minuto) se realizaban mediante dos válvulas solenoides conectadas a un temporizador (panel de control). El permeado se obtuvo mediante una bomba de diafragma y el retrolavado se realizó con una bomba peristáltica.



El reactor anóxico fue alimentado de forma continua con el agua residual previamente sedimentada mediante una bomba peristáltica, posteriormente el licor mezclado fue transferido mediante otra bomba peristáltica al BRM. La biomasa del BRM se recirculaba al reactor anóxico mediante una bomba peristáltica aplicando una relación de recirculación (caudal de recirculación/caudal del influente) de 1.0.

El sistema experimental fue operado por 294 días, siendo evaluadas tres fases de operación como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de operación del sistema.

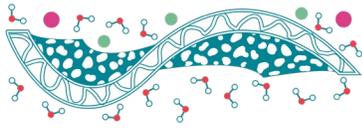
Fase	Anóxico			BRM		
	Q	SST	TRH	SST	TRH	TRS
experimental	[L·h ⁻¹]	[mg·L ⁻¹]	[h]	[mg·L ⁻¹]	[h]	[d]
Aclimatación	2.0	2,000	4.9	4,000	8.5	30
Fase 1	2.0	2,000	4.9	4,000	8.5	30
Fase 2	3.3	1,500	3.0	3,000	5.1	20
Fase 3	5.6	1,000	1.6	3,000	2.7	10

Se realizó el seguimiento de los parámetros de calidad del agua como fueron: Demanda Química de Oxígeno soluble (DQO_{soluble}), N-NH₄, N-NO₂, N-NO₃, Nitrógeno Total (NT), éstos se determinaron 2 veces por semana en los siguientes puntos de muestreo: agua del tanque de alimentación (agua residual cruda), efluente del reactor anóxico y efluente del BRM (permeado). En los dos reactores se midieron diariamente: oxígeno disuelto (OD), pH y temperatura (T). Una vez por semana se determinaban Sólidos Suspendidos Totales (SST) y Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) en el licor mezclado de los dos reactores.

Las concentraciones de los compuestos farmacéuticos fueron: 2 µg·L⁻¹ para FXT y 5 µg·L⁻¹ para el AMF y MTP. Los compuestos se adquirieron de Sigma-Aldrich y tuvieron un grado de pureza >98%, con ellos se prepararon soluciones concentradas, de las cuales se adicionaban cantidades previamente calculadas al agua residual. Para la detección de los compuestos en estudio se utilizó el método de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas para la detección simultánea de los tres compuestos en fase líquida; este método fue desarrollado y validado por Flores y Mijaylova 2015, obteniendo recuperaciones de los compuestos farmacéuticos mayores de 98%. Los límites de cuantificación de los tres compuestos en estudio fueron menores de 0.017 µg L⁻¹ y los límites de detección menores de 0.002 µg L⁻¹.

Resultados y Discusiones

Los valores de DQO_{soluble} en el influente y en los efluentes de cada reactor se muestran en la Figura 1 y como se puede observar hay una variación significativa con una tendencia de incremento de los



valores durante la primera fase experimental y estabilización de los valores durante fases 2 y 3. El promedio de la DQO soluble en el influente para todo el período de evaluación fue de $140 \pm 41 \text{ mg L}^{-1}$ y en el efluente (permeado) de $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Las remociones promedio de DQO soluble por fase experimental se muestran en Tabla 2. El efluente obtenido del BRM no contenía sólidos suspendidos.

Para la determinación de la carga orgánica másica o relación sustrato/microorganismos (A/M) en cada reactor y en cada fase experimental, se dio seguimiento a la determinación de SST y SSV como medida de la cantidad volumétrica de la biomasa en los reactores. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

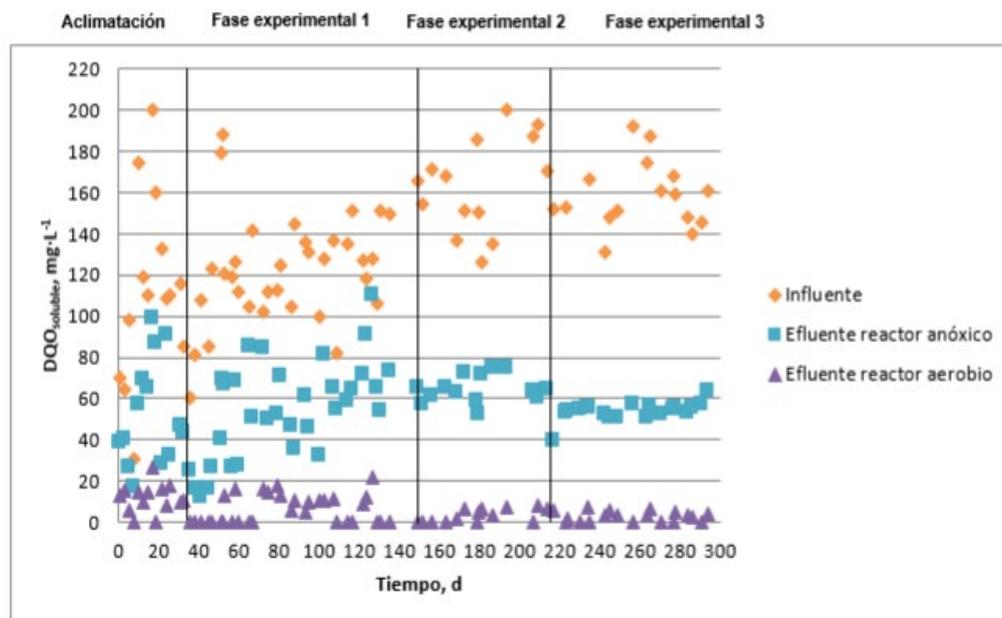


Figura 2. Valores de DQO soluble en el influente y efluente.

Tabla 2. Remociones promedio de DQO soluble en el sistema.

Fase experimental	Remoción de DQO soluble, [%]		
	Reactor anóxico	BRM aerobio	Global
Acclimatación	51.5 ± 16.6	75.2 ± 17.3	89.5 ± 6.6
Fase 1	55.1 ± 19.4	90.5 ± 11.6	95.2 ± 5.8
Fase 2	57.9 ± 8.9	95.8 ± 4.3	98.1 ± 1.9
Fase 3	67.5 ± 5.7	94.4 ± 5.1	98.2 ± 1.6

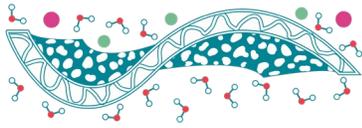


Tabla 3. Relación A/M másica promedio en el sistema.

Fase	TRS [d]	Reactor anóxico			BRM		
		Relación A/M [mgDQO·mgSSV ⁻¹ ·d ⁻¹]	SST [mg·L ⁻¹]	SSV [mg·L ⁻¹]	Relación A/M [mgDQO·mgSSV ⁻¹ ·d ⁻¹]	SST [mg·L ⁻¹]	SSV [mg·L ⁻¹]
Aclimatación	30	0.67	1,576±245	856±204	0.09	3,106±484	1,704±412
Fase 1	30	0.73	1,657±722	1,024±494	0.09	2,996±866	1,827±655
Fase 2	20	1.31	1,858±178	1,160±569	0.13	3,668±652	2,348±524
Fase 3	10	3.55	1,482±299	917±250	0.34	2,849±511	1,578±432

Las concentraciones nitrógeno amoniacal (N-NH₄) en el influente varían desde 9.5 hasta 38.0 mg·L⁻¹, con un promedio de 22.9±5.3 mg·L⁻¹. Las remociones promedio del N-NH₄ para cada reactor y cada fase experimental se presentan en la Tabla 4. Durante la etapa de aclimatación se obtuvo la remoción del N-NH₄ aumentó paulatinamente debido fundamentalmente al proceso de nitrificación en el BRM aerobio. Una vez estabilizado el proceso (remoción >90%), empezó la evaluación de la primera fase experimental. Como se puede observar en la Tabla 3 los resultados obtenidos indican que una alta remoción del N-NH₄ en el sistema, con promedios de 93% durante las fases 1 y 2 y un promedio de 98% durante la fase 3. Esto significa que El TRS de 10 d aplicados en la fase 3 fue suficiente para obtener una alta remoción N-NH₄.

Tabla 4. Remociones promedio de N-NH₄.

Fase experimental	Remoción de N-NH ₄ , [%]		
	Reactor anóxico	BRM	Global
Aclimatación	29.7±18.9	85.5±14.5	89.1±11.5
Fase 1	50.1±10.7	86.0±14.3	92.9±7.5
Fase 2	48.3±21.0	85.8±17.1	93.4±8.0
Fase 3	68.9±14.2	89.4±18.0	98.2±7.8

Las concentraciones de nitrógeno total (NT) en el agua residual variaron desde 14.1 hasta 51.6 mg L⁻¹, la mayor concentración de NT se presentó en la segunda fase experimental, lo cual fue atribuido a una mayor cantidad de N-orgánico en el agua ya que las concentraciones del N-NH₄ en las fases experimentales fueron similares. La remoción de NT durante la evaluación del sistema se muestra en la Tabla 5. De acuerdo con los resultados obtenidos sobre la remoción de NT en el sistema de tratamiento anóxico-aerobio en estudio, se puede afirmar que una vez estabilizado el proceso biológico se pueden lograr remociones de NT mayores de 80%, aplicando TRH y TRS menores de los reportados en estudios previos realizados por Coté *et al.* (1997), Ueda and Hata (1999), Rosenberger *et al.* (2002), Teck & How (2007) y Naghizadeh *et al.* (2008).

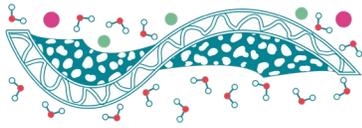


Tabla 5. Remociones promedio de NT en el sistema.

Fase experimental	Remoción de NT, [%]		
	Reactor anóxico	BRM	Global
Aclimatación	25.1±18.2	70.3±11.4	77.9±10.7
Fase 1	46.0±11.0	65.0±12.5	81.5±6.9
Fase 2	39.4±21.5	68.6±16.5	81.9±9.9
Fase 3	57.6±16.2	64.4±19.6	87.4±4.1

En el agua residual utilizada como modelo para este estudio se encontró presencia de nitratos en pequeñas concentraciones, de $1.3 \pm 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en promedio durante todo el período experimental. Las concentraciones de los nitritos en los efluentes fueron bajas, valores menores de $0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ durante todo el período experimental.

Las concentraciones de P-PO_4 en el influente variaron entre 5.3 y $14.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, con un promedio de $10.1 \pm 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ valor típico para aguas residuales municipales. En la Tabla 6 se muestran las remociones obtenidas de P-PO_4 durante todo el periodo experimental, en cada reactor y la remoción global para el sistema de tratamiento.

Tabla 6. Remociones promedio de P-PO_4 .

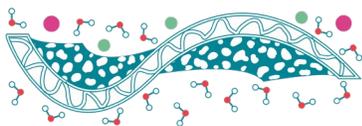
Fase experimental	Remoción de P-PO_4 , [%]		
	Reactor anóxico	BRM	Global
Fase 1	16.1±7.8	14.4±8.6	28.2±9.2
Fase 2	19.6±9.0	18.4±9.6	34.3±10.3
Fase 3	17.6±8.1	21.2±7.2	35.4±6.8

Los parámetros temperatura, pH y OD fueron monitoreados en las diferentes fases experimentales. Los valores promedio obtenidos para cada uno de ellos se encontraban dentro de los valores óptimos establecidos para cada uno de los reactores como se observa en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros de campo.

Parámetro	Reactor anóxico	BRM
Temperatura (°C)	23.41±2.20	23.16±2.14
pH	7.65±0.19	7.52±0.34
OD (mgL^{-1})	0.22±0.08	4.09±1.56

La evaluación de los compuestos farmacéuticos comenzó a partir de la segunda fase experimental (día de operación 152), agregando los compuestos al agua residual en concentraciones de 2 y $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. A partir del día 170 de operación se comenzó con el muestreo para la determinación y cuantificación de los compuestos mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Las



concentraciones de los compuestos emergentes en el agua residual (influyente) al sistema experimental, fueron mayores a las que se pretendía obtener adicionando los compuestos en estudio. La concentración del ácido mefenámico en el influente varió entre 5 y 280 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, la fluoxetina de 2 a 9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y el metoprolol de 14 a 56 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Esto se atribuye a la presencia de los fármacos en estudio en el agua residual cruda. Las remociones promedio obtenidas en las diferentes fases experimentales y en cada uno de los reactores se observa en la Figura 3.

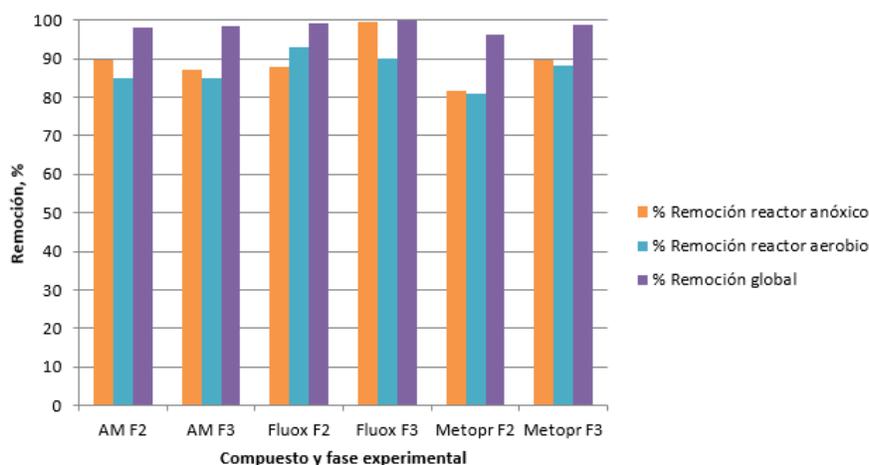


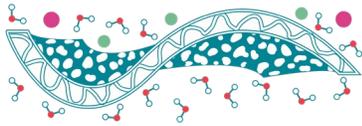
Figura 3. Remociones de los compuestos farmacéuticos obtenidas en las diferentes fases experimentales.

Para el ácido mefenámico las condiciones anóxicas contribuyeron a obtener una mayor remoción global del compuesto variando en los intervalos de 83-97% durante la fase 2 y de 71-98% durante la fase 3. La remoción de fluoxetina en el reactor anóxico varió en los intervalos de 81-97% durante la fase 2 y de 99.5-99.6% durante la fase 3; mientras que en el BRM variaron en los intervalos de 91-96% durante la fase 2 y de 90% durante la fase 3. La remoción del metoprolol en ambos reactores durante ambas fases experimentales no presentó diferencias significativas, en el reactor anóxico varió en los intervalos de 78-85% durante la fase 2 y de 83-97% durante la fase 3 y en el BRM variaron en los intervalos de 56-99.7% durante la fase 2 y de 67-99.2%.

Conclusiones

El sistema de tratamiento de aguas residuales conformado por dos reactores con biomasa suspendida, uno anóxico y un BRM aerobio, operados en serie tiene un gran potencial para la remoción de contaminantes emergentes farmacéuticos como el ácido mefenámico, la fluoxetina y el metoprolol, así como para la remoción de materia orgánica ($\text{DQO}_{\text{soluble}}$) y nitrógeno total, ofreciendo un efluente de alta calidad apto para reúso en servicios al público.

Las remociones globales de los fármacos en estudio, obtenidas en el sistema de tratamiento operado con TRS de 10 y 20 d fueron superiores al 90%, siendo la fluoxetina el compuesto que presentó mayor

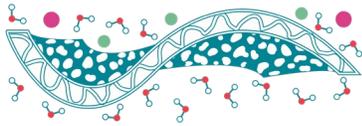


remoción ($99.5 \pm 1.7\%$). Para el ácido mefenámico la mayor remoción se obtuvo bajo condiciones anóxicas, mientras para la fluoxetine las condiciones aerobias favorecieron su remoción en el caso de TRS de 20 d y las anóxicas en el caso de TRS de 10 d. En el caso del metoprolol las remociones fueron similares en ambos reactores, anóxico y aerobio. Las concentraciones promedio de AMF, FXT y MTP en el efluente del sistema de tratamiento fueron de $0.86 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.016 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.723 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente.

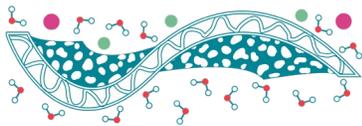
Las mejores condiciones de operación fueron durante la fase 3, con TRH de 1.6 y 2.7 h en el reactor anóxico y aerobio respectivamente, y un TRS de 10 d para ambos reactores, permitiendo obtener una remoción promedio de materia orgánica ($\text{DQO}_{\text{soluble}}$) y NT de 98.2% y 87.8% respectivamente. Se obtuvieron efluentes con concentraciones de N-NH_4 y NT menores de 2 y de $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente, valores de $\text{DQO}_{\text{soluble}}$ menores de $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Referencias

- APHA, AWWA, WEF (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C., USA.
- Alegre Galván E. (2008). *Preparación y caracterización de fases estacionarias para la determinación de contaminantes emergentes quirales mediante cromatografía de líquidos de alta eficacia*. Tesis de Licenciatura. Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología.
- Coté P., Buisson H., Pound C., Arakaki G. (1997). *Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater*, Desalination **113**, 189–196.
- Daughton C.G. (2004). *PPCPs in the Environment: Future Research-Beginning with the End Always in Mind*, Pharmaceuticals in the environment (2da ed.), Kümmerer. K. (ed.), Springer, 463-495.
- EPA (2010). *Treating Contaminants of Emerging Concern*. EEUU.
- Flores Y., Ramírez N., Sánchez M., Mijaylova P., González L.A. (2015). *Method Development for the Determination of Fluoxetine, Mefenamic Acid and Metoprolol concentrations in Wastewater and Suspended Biomass*, Proceedings 4th IWA Mexico YWP Conference. 27-29 April 2015, Guanajuato, México.
- Flores V.Y., Mijaylova N.P. (2017). *Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by aerated submerged attached growth reactors*, Journal of Environmental Management **192**, 243-253.
- Gil M.J., Soto A.M., Usma J.I., Gutiérrez D.O. (2012). *Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos*, Producción + Limpia **7**(2), 52-73.
- Judd S. (2010). *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*, Oxford, Butterworth-Heinemann.
- Naghizadeh A., Mahvi A.H., Vaezi F., Naddafi K. (2008). *Evaluation of hollow fiber membrane bioreactor efficiency for municipal wastewater treatment*, Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering **5**(4), 257-268.
-



- Pal A., He Y., Jekel M., Reinhard M., Gin Y.G.K. (2014). *Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle*, Environment International **71C**, 46-62.
- Patiño Y., Díaz E., Ordoñez S. (2014). *Microcontaminates emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento*, Avances en Ciencias e Ingeniería **5(2)**, 1-20.
- Rosenberger S., Krüger U., Witzig R., Manz W., Szewzyk U., Kraume M. (2002). *Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water*, Water Research **36**, 413-420.
- Tan T.W., Ng H.Y. (2007). *Influence of mixed liquor recycle ratio and dissolved oxygen on performance of pre-denitrification submerged membrane bioreactors*, Water Research **42**, 1122-1132.
- Ueda T., Hata K. (1999). *Domestic wastewater treatment by a submerged membrane bioreactor with gravitational filtration*, Water Research **33(12)**, 2888-2892.



Remoción de fármacos reguladores del colesterol utilizando reactores de membrana sumergida

T. Gutierrez Macias^{1*}, P. Mijaylova Nacheva²

¹ CONACYT-IMTA, Paseo Cuauhnáhuac 8532, Progreso, 62574 Jiutepec, Morelos

² IMTA, Paseo Cuauhnáhuac 8532, Progreso, 62574 Jiutepec, Morelos

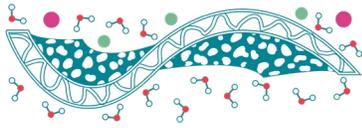
*Autor de correspondencia: tgutierrez@tlaloc.imta.mx

Palabras clave: Fármacos reguladores del colesterol; agua sintética; reactor de membrana sumergida.

Introducción

Actualmente está demostrada la presencia de productos farmacéuticos y sus metabolitos en las aguas residuales esto debido a su alto consumo, sus altas tasas de excreción y su baja o nula remoción cuando se utilizan sistemas de tratamiento convencionales (Arya *et al.*, 2016). Los fármacos son contaminantes emergentes debido a que son difíciles de biodegradar, están presentes en concentraciones pequeñas de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, no están regulados y se conoce poco del impacto en el medio ambiente. De los fármacos detectados con mayor incidencia en las aguas residuales son en primer lugar los antibióticos, seguido por los anti-inflamatorios y en tercer lugar los reguladores de lípidos (Santos *et al.*, 2010). Dentro de esta última clase de fármacos se encuentra el ácido clofibrico (ACL) y gemfibrozil (GFZ) los cuales son utilizados para tratar enfermedades del colesterol y triglicéridos en la sangre. En México, la hipertrigliceridemia es la dislipidemia más común (Aguilar *et al.*, 2005) y está asociada con la diabetes tipo 2 ya que el 74% de los casos tiene triglicéridos sanguíneos por arriba de $150 \text{ mg}\cdot\text{dL}^{-1}$. Posterior a su ingesta, los fármacos se excretan entre el 95% y el 99% en la orina como ACL libre y conjugado, (MD Consult, 2009; Davidson *et al.*, 2007). El GFZ se excreta aproximadamente un 70% por orina, principalmente como glucurónido, menos del 2% se excreta como GFZ sin cambios y un 6% de la dosis se encuentra en las heces (Sacks, 2008; Siemens *et al.*, 2008). Los fármacos están diseñados para ser muy activos e interactuar con en el hombre y los animales. Los efectos potencialmente acumulativos en el agua residual ya sea a mediano o largo plazo pueden ocasionar daños en el medio ambiente o en el hombre causando procesos psicológicos anormales, debilitación reproductiva (US Department of Health and human Services, 1998; EMEA, 2006), efectos crónicos y en incluso toxicidad (Radjenovic *et al.*, 2007; Verenitch *et al.*, 2006), además de crear una proliferación de microorganismos resistentes a los fármacos.

Se ha reportado la presencia de ambos fármacos en las aguas residuales en concentraciones de 2-15,000 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (D'Alessio *et al.*, 2018), incluso su presencia ha sido detectada también ríos a nivel mundial y en México en concentraciones de 20-5,900 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (Rivera-Jaimes *et al.*, 2018; Campos *et al.*, 2017). La presencia de estos fármacos en cuerpos de agua afecta al sistema endocrino en peces e inhiben el crecimiento de los moluscos (Parrott & Bennie 2009). Se ha demostrado que los fármacos



son removidos en sistemas convencionales en un 30 -50% (Radjenovic *et al.*, 2009). Por tal motivo se ha pensado en métodos avanzados que permitan la remoción y/o biodegradación de este tipo de contaminantes. Por lo que el objetivo de este trabajo es remover mediante un sistema de membrana sumergida los fármacos ACL y GFZ.

Materiales y Métodos

El sistema experimental estuvo compuesto por dos reactores de membrana sumergida (BRM) con un volumen de 6.5 L. Cada reactor contó con una bomba para la transferencia del agua, un arreglo de válvulas solenoides y temporizadores (reloj programable) con el fin de llevar a cabo ciclos de succión y retrolavado (con tiempos de 3 min succión y 45 s de retrolavado). La alimentación se llevó a cabo por medio de una bomba peristáltica tipo Masterflex de control variable en forma continua. El sistema contó con un medidor de nivel en cada reactor y tuberías de drenado de emergencia (Figura 1). La aireación se realizó por medio de difusores de piedra porosa colocados por debajo del módulo de membranas, para permitir un mezclado completo de la biomasa y reducir el efecto de taponamiento. La aireación se controló por medio de un rotámetro, asegurando concentraciones de oxígeno disuelto mayores de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para la succión del permeado se utilizó una bomba de diafragma. Cada reactor contó con 2 válvulas solenoides conectadas a un temporizador para controlar el paro y arranque de la bomba de succión y la de retrolavado.

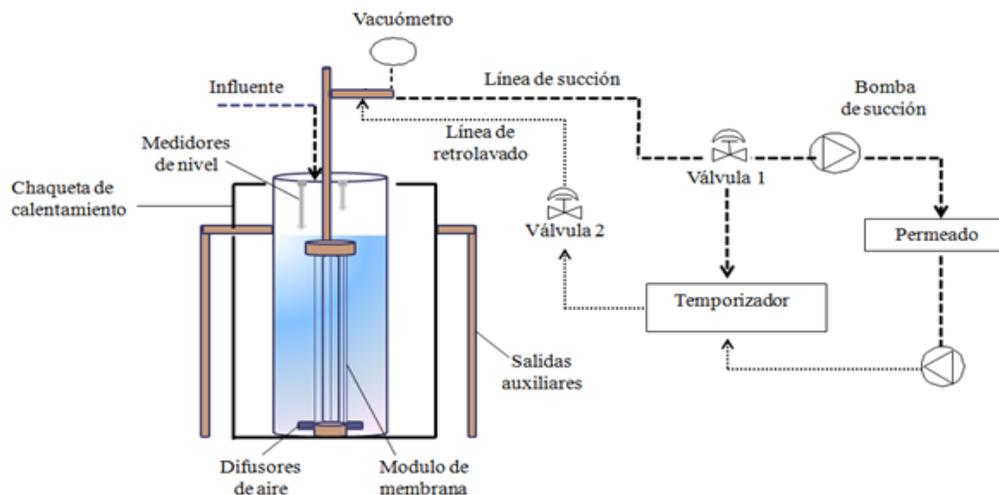
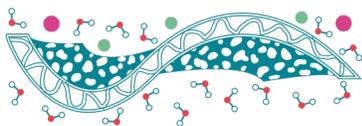


Figura 1. Sistema Experimental

El agua residual utilizada fue sintética a la cual se adicionaron como fuente de carbono 0.63 mL de metanol por cada litro de agua a preparar con el objeto de obtener una DQO de $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, así mismo se adicionaron nutrientes de nitrógeno y fósforo, así como nutrientes traza (K, Fe, Mo, Ca, Mg, Zn, Mn). Además, se fortificó con 5 y $6 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de ACL y GFZ durante la etapa de aclimatación y



con 400 y 600 ng·L⁻¹ de ACL y GFZ respectivamente para las tres fases experimentales con el objeto de simular un agua residual típica.

Cada sistema BRM operó con un módulo de membrana de ultrafiltración de polisulfona y fibra hueca con corte molecular de 100 kDa. Los reactores operaron de manera continua y automatizada durante un periodo de 400 días con diferentes parámetros de operación (Tabla 1). El ACL y GFZ fueron analizados mediante cromatografía de gases (Gutierrez-Macias & Mijaylova, 2015). Las Muestras de fármacos se tomaron en el líquido (influyente y permeado) y en sólido (licor mezclado).

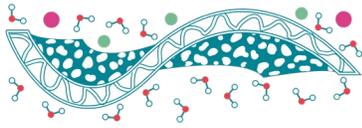
Tabla 1. Parámetros de operación.

BRM	Parámetros				
	F/M (kgDQO· kgLMSST ⁻¹ ·d ⁻¹)	TRC (d)	TRH (h)	LMSST (mg·L ⁻¹)	Q (L·h ⁻¹)
R1	0.48	11	4	10,000	1.6
	0.77	5	4	6,000	1.6
	0.43	10	7	6,000	0.9
R2	0.34	20	10	6,000	0.7
	0.26	16	7	10,000	0.9
	0.21	32	10	10,000	0.7

Resultados y Discusiones

La aclimatación del sistema se realizó con concentraciones de 5 y 6 µg·L⁻¹ de ACL y GFZ respectivamente en el agua sintética. El R1 se operó con TRC de 10 días y una F/M de 0.47 kgDQO·kgSST⁻¹·d⁻¹ durante la Fase 1. Como resultado se observó el crecimiento paulatino de la remoción de ambos fármacos hasta llegar a 97% de ACL y la completa remoción del GFZ en la etapa de aclimatación (Figura 2). Como ya se mencionó, a partir del día 174 se disminuyó la concentración del ACL y GFZ en el agua sintética a 800 y 400 ng·L⁻¹ respectivamente.

Durante los primeros días de la Fase 1 (en R1) se observó una disminución en la remoción de ACL (al 50%), sin embargo, con el paso de los días (50 días) la remoción aumentó en un 26% más. El GFZ no presentó diferencia en su remoción al disminuir la carga del fármaco y se logró su completa remoción en esta fase. En la Fase 2 se aumentó la F/M al doble y se disminuyó el TRC (5 días), al inicio de la fase se observó un ligero decremento en la remoción del GFZ hasta en un 84% y en un 56% para el ACL lo cual se puede atribuir al aumento de la F/M y al cambio de TRC, sin embargo, se observó la rápida recuperación de la remoción para el GFZ, sin embargo, esto no ocurrió con ACL. Al final de la Fase 2 se alcanzaron remociones de 100% para el GFZ, mientras que el ACL no presentó uniformidad su remoción ya que en el día 332 de operación se registró una remoción de 97% y al día 334 la remoción bajó en un 36% reportando una remoción del 61% cabe hacer notar que la



concentración del influente se mantuvo estable y que esto no ocurrió con el GFZ. al término de la Fase 2 la remoción reportada fue de 56% de ACL. En la Fase 3 se disminuyó la F/M a 0.43 kgDQO·kgSST⁻¹·d⁻¹ y se aumentó el TRC y TRH. Con estos cambios en los parámetros de operación el GFZ no presentó cambios en su remoción y se mantuvo en 100%. El ACL se observó favorecido en esta fase ya que se obtuvieron remociones entre 60% y 79%. Para mantener el TRC establecido para cada fase se realizaron purgas diarias en ambos reactores.

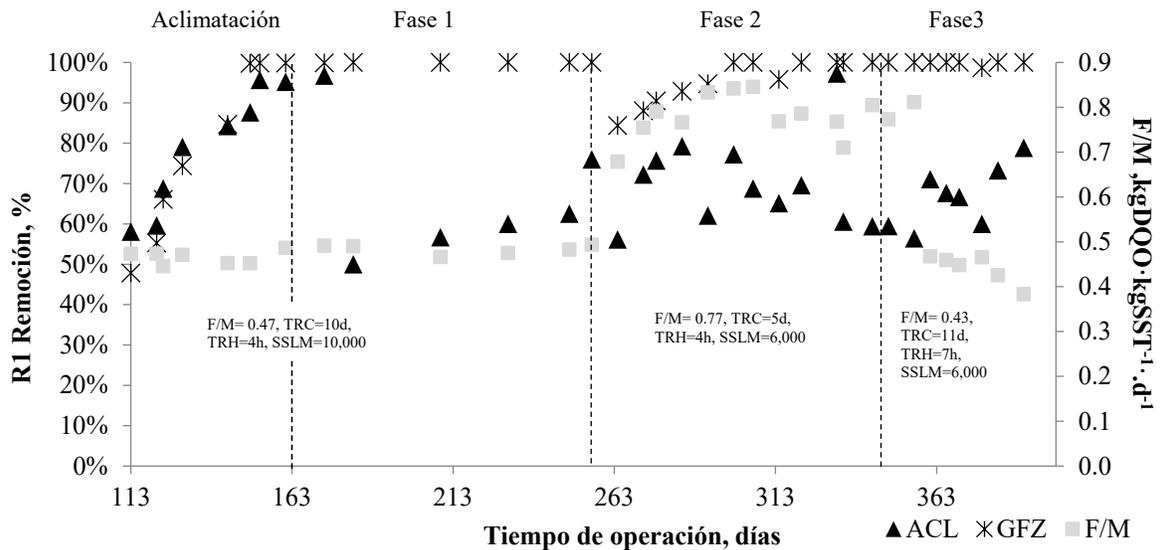
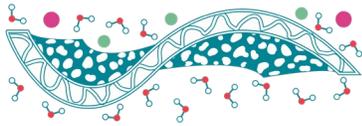


Figura 2. Remoción ACL y GFZ en R1.

En el R2 (Figura 3) se observaron remociones mayores al 89% de GFZ y ACL en la etapa de aclimatación utilizando una F/M de 0.21 kgDQO·kgSST⁻¹·d⁻¹, TRC de 30 días y TRH de 10 horas. Con la disminución de la concentración de los fármacos en el influente se observó el mismo fenómeno que en el R1; baja remoción del ACL durante los primeros días de la Fase 1 llegando a remociones mínimas de hasta un 67% y recuperándose al final de la fase con remociones máximas de 75%.

El GFZ durante la transición a la Fase 1 no presentó diferencias en su remoción (100%), las condiciones de operación en esta fase fueron iguales a las de la aclimatación, sin embargo, en la transición de Fase 1 a la Fase 2 se observó un ligero decremento en la remoción de un 25% de este mismo fármaco y de un 33% para el ACL este comportamiento puede atribuirse al incremento de la F/M (de 0.21 a 0.37 kgDQO·kgSST⁻¹·d⁻¹), el sistema se estabilizó en los 10 días posteriores de iniciada la fase logrando nuevamente una completa remoción de GFZ. durante esta fase la remoción del ACL se fue incrementando hasta lograr una remoción máxima de 98% en los últimos 20 días de operación de esta fase (336–256).



Al comienzo de la fase 3 con la disminución de carga orgánica nuevamente se vio afectada la remoción del ACL, sin embargo, el GFZ no presentó disminución en su remoción con este cambio y se mantuvo con una remoción de 100% durante el transcurso de esta última fase. Con respecto al ACL se observó una recuperación de su remoción a partir del día 382 hasta finalizar la fase con remociones del 84%.

Estudios anteriores han reportado remociones de ACL y GFZ menores a las obtenidas en este trabajo (20–50%) tanto en sistemas de lodos activados como de membrana (Radjenovick *et al.*, 2009).

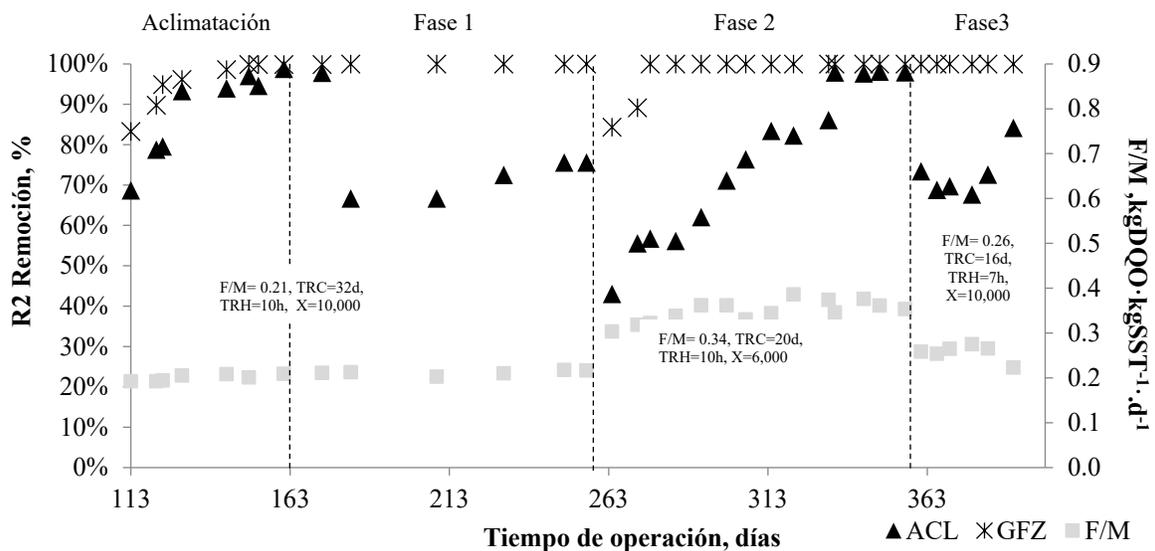


Figura 3. Remoción ACL y GFZ en R2

En la Tabla 2 se presentan los promedios de las remociones por fase, TRC, TRH y relación F/M. Con los resultados obtenidos se observa que la mayor remoción para el ACL (77%) se obtuvo con un TRC de 20 días y F/M de 0.34 kgDQO·kgSST⁻¹·d⁻¹. Con respecto al GFZ solo observó que con una F/M de 0.77 kgDQO·kgSST⁻¹·d⁻¹ y menor TRC utilizado (5 días) la remoción baja en un 2%, con las otras 5 cargas orgánicas se obtuvo una completa remoción de este compuesto. Considerando la remoción de ambos compuestos ACL y GFZ se podría considerar como los mejores parámetros de operación los corresponde a la Fase 2 del R2: F/M de 0.34 kgDQO·kgSST⁻¹·d⁻¹, TRC de 20 días, SSLM de 6,000 mg L⁻¹ y un TRH de 10 horas.

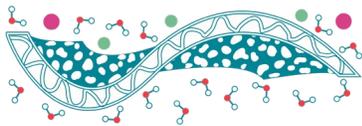


Tabla 2. Promedio de la remoción del ACL y GFZ por fase en los diferentes reactores.

Fase	R1				R2			
	ACL, %	GFZ, %	F/M, kgDQO· kgSST ⁻¹ ·d ⁻¹	TRC, d	ACL, %	GFZ, %	F/M, kgDQO· kgSST ⁻¹ d ⁻¹	TRC, d
Aclimatación	81±15	89±14	0.47±0.02	11	89±11	98±2	0.21±0.01	32
Fase1	65±10	100	0.47±0.02	11	75±2	100	0.21±0.01	32
Fase2	69±12	98±2	0.77±0.05	5	77±6	100	0.34±0.03	20
Fase 3	70±6	100	0.43±0.04	10	73±6	100	0.26±0.01	16

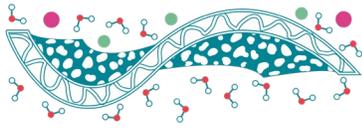
Conclusiones

De acuerdo a los objetivos planteados utilizando un sistema de biorreactores con membrana sumergida fue posible obtener la completa remoción del GFZ y altas remociones del ACL, obteniendo concentraciones en el efluente menores a 80 ng·L⁻¹. Igualmente se determinaron los principales parámetros que influyen sobre su remoción, así como el principal mecanismo de eliminación de ambos fármacos.

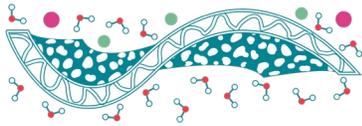
El mejor desempeño de los BRM en la remoción de los fármacos fue con un TRC de 20 días, F/M de 0.34 kgDQO·kgSST⁻¹·d⁻¹ el mayor TRH utilizado (10h) y una concentración de SSLM de 6,000 mg·L⁻¹, obteniendo eficiencias de eliminación con estas condiciones de 77±6% de ACL y 100% para el GFZ.

Referencias

- Aguilar C., Ramirez E., Gallegos J., Leyva O., Oseguera J., Lozano H., Gomez F. (2005). *La hipertrigliceridemia familiar no se asocia a mayor prevalencia de complicaciones macrovasculares en la diabetes mellitus tipo 2*, *Gaceta Médica de México* **141**(3), 201-205.
- Arya V., Philip L., Bhallamundi, S.M. (2016). *Performance of suspended and attached growth bioreactors for the removal of cationic and anionic pharmaceuticals*, *Chem. Eng. J.* **284**, 1295-1307.
- Campos C., Alvarado E., Becerril J. (2017). *Determinación de fármacos y metabolitos en muestras de agua, suelo y sedimento de la zona lacustre de la Ciudad de México, por extracción acelerada con disolventes y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas*, *Revista AIDIS* **10**, 285-302.
- D'Alessio M., Onanong S., Snow D., Ray C. (2018). *Occurrence and removal of pharmaceutical compounds and steroids at four wastewater treatment plants in Hawai'i and their environmental fate*, *Sci. Total Environ.* **631-632**, 1360-1370.
- Davidson H., Armani A., McKenney J., Jacobson T. (2007). *Safety Considerations with Fibrate Therapy*, *Am J Cardiol.* **99**(6A), 3C-18C.
- EMA (2006). *Guideline on the Environmental Risk assessment of medicinal products for human use*, European Agency for the Evaluation of Medicinal Products, EMA/CHSWP/4447/00. London.



- Gutierrez-Macias T., Mijaylova N.P. (2015). *Clofibric acid and Gemfibrozil removal in membrane bioreactors*, Water Sci. Technol. **71**(8), 1143-1150.
- MD Consult. Drug Information. (2009). *Clofibrate*
<http://home.mdconsult.com/das/drug/view/39126689-2/1/842/top?sid=284027359>.
- Parrott J., Bennie D. (2009). *Life-Cycle Exposure of fate minnows to a mixture of six common pharmaceuticals and triclosan*, J Toxicol Environ Health A **72**, 633-641.
- Radjenovic J., Petrovic M., Barcelo D. (2007). *Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor*, Anal Bioanal Chem **387**, 1365:1377.
- Radjenovic J., Petrovic M., Barceló D. (2009). *Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment*, Wat. Res. **43**, 831-841.
- Rivera-Jaimes J., Postigo C., Melgoza-Alemán R., Aceña J., Barceló D., López de Alda M. (2017). *Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment*, Sci.Tot. Envi. **613-614**, 1263-1274.
- Sacks M. (2008). *After the fenofibrate intervention and event lowering in Diabetes (FIELD) Study: Implications for fenofibrate*, Am J Cardiol. **102**(12A), 34L-40L.
- Santos L., Araújo A.N., Fachini A., Pena A., DelerueMatos C., Montenegro M. (2010). *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment*, J. Hazar. Mat. **175**, 45-95.
- Siemens J., Huschek G., Siebe C., Kaupenjohann M. (2008). *Concentration and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system. Mexico City-Mezquital valley*, Wat. Res. **42**, 2124-2134.
- US, Department of Health and Human Services, Food and Drugs Administration. Center for Drugs Evaluation and Research (CDER). Center for Biologics Evaluation and Research (CBER). (1998). *Guidance for industry Environmental Assessment of Human Drug and Biological Applications*. July CMC6, Revision 1.
- Verenitch S., Lowe C., Mazumbe A. (2006). *Determination of acid drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography- ion trap tandem mass spectrometry*, J Chromatogr A. **1116**, 193-203.



Validación de software libre para la simulación hidrodinámica con transporte de masa en canales de membranas

J. Moreno Huerta¹, G.A. Fimbres Weihs^{2,*}

¹ Instituto Tecnológico de Sonora, 5 de Febrero 818 Sur, Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85000, México

² CONACyT–Instituto Tecnológico de Sonora, 5 de Febrero 818 Sur, Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85000, México

*Autor de correspondencia: gustavo.fimbres@itson.edu.mx

Palabras clave: Ósmosis Inversa; CFD; OpenFOAM; CFX; Número de Reynolds.

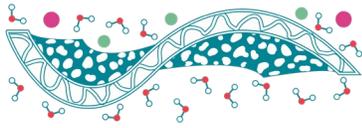
Resumen

La Dinámica de Fluidos Computacional (CFD, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite simular, y con ello analizar, el comportamiento de un fluido en un determinado sistema. Esto se logra resolviendo las ecuaciones de conservación de masa, momentum y energía utilizando métodos numéricos. Asimismo, CFD es una herramienta imprescindible en el diseño de sistemas de membranas de ósmosis inversa (OI), con cada vez más grupos de investigación utilizando esta técnica para optimizar y así mismo generar nuevo conocimiento sobre lo que sucede dentro de los módulos de desalinización por membranas. Sin embargo, actualmente el uso de software comercial para simulaciones tiene limitaciones con respecto a costos de licencias y programación de ecuaciones. Es por ello que la posibilidad de utilizar un software gratuito de código abierto se vuelve atractiva. Los resultados del presente estudio demuestran la practicidad del uso del programa OpenFOAM para realizar simulaciones de CFD y determinan la exactitud del mismo para resolver las ecuaciones de interés en canales de membranas con obstrucciones.

Introducción

Durante las últimas décadas los procesos de filtración por membranas han cobrado cada vez más interés en la industria de la desalinización del agua. Un gran número de estudios se han enfocado en la innovación del proceso de OI. Aunque el objetivo de mayor importancia es encontrar las condiciones óptimas de operación, existen diversos aspectos que han obstaculizado el desarrollo de esta tecnología. Uno de los obstáculos más importantes es el entendimiento del ensuciamiento de la membrana y el consecuente decaimiento del flux de permeado (Ghidossi *et al.* 2006).

Cabe destacar que uno de los principales fenómenos que ocasiona una disminución en la producción de agua limpia o pura es la acumulación de sales en la pared de la membrana, lo cual genera una resistencia extra al paso de moléculas de agua a través de la membrana. Esto es debido a que el transporte de masa convectivo dentro de los canales de membranas de OI tiende a acumular con mayor rapidez los solutos o sales contenidos en la solución en la superficie de la membrana. En contraparte el transporte de masa por difusión desde la pared de la membrana (donde existe mayor



concentración) hacia el seno del fluido es un proceso más lento. El fenómeno anteriormente descrito es conocido como “polarización de la concentración”, y conlleva al incremento de la presión osmótica en el sistema debido al aumento de la concentración. Este es un factor fundamental que impacta directamente en la operación de la planta, ya que al transcurrir el tiempo es necesario utilizar mayor presión para producir el mismo flujo de permeado.

Hoy en día existen diversas técnicas hidrodinámicas que ayudan a disminuir la polarización de la concentración, como lo son el uso de mallas espaciadoras y la promoción de vórtices o turbulencia dentro de los canales de membrana, entre otras. Así mismo la generación de conocimiento y la investigación científica desarrollan diversos modelos de nuevos materiales y geometrías de canales de membranas para con ello disminuir el impacto del ensuciamiento en los módulos de OI. Para llevar a cabo la tarea de diseñar u optimizar el proceso de OI existen diversas herramientas; una de ellas es la tecnología de simulación de Dinámica de Fluidos por Computadora (CFD, por sus siglas en inglés), cuyos resultados se han vuelto lo suficientemente precisos para permitir su aplicación en el área de ingeniería aeroespacial.

Actualmente CFD se ha vuelto una herramienta útil para la comprensión de lo que sucede dentro de los módulos de ósmosis inversa, ya que con ella es posible analizar los fenómenos que se manifiestan en pequeños canales delgados de membranas con obstrucciones, examinando los gradientes de velocidad y concentración en diferentes puntos (Fimbres-Weihs & Wiley 2010). A pesar de su utilidad, el costo de la licencia de paquetes de software para realizar CFD muchas veces resulta limitante. El presente trabajo tiene como objetivo determinar la viabilidad del software OpenFOAM (software de licencia gratuita) en la simulación de canales de membranas con paredes impermeables comparando resultados con el software ANSYS-CFX (licencia comercial) mediante diferentes técnicas numéricas reportadas en la literatura. Finalmente se analiza, con base en los resultados obtenidos, la utilidad del software gratuito para ofrecer resultados confiables para el usuario en el desarrollo de simulaciones relacionadas con el transporte hidrodinámico y de masa en sistemas de OI.

Materiales y Métodos

Las simulaciones de canales de membranas a diferentes valores del número de Reynolds (Re) fueron realizadas utilizando el sistema operativo de la distribución de Linux, Rocks 7.0 Manzanita, instalado en un servidor con 12 núcleos de procesamiento y 32 GB de RAM. Se utilizó la versión 6.0 de OpenFOAM, la cual cuenta con diversas aplicaciones que tienen como objetivo resolver las ecuaciones de transporte, mismas que son derivadas de balances de materia y energía. CFD es la tecnología utilizada en la actualidad que tiene como propósito resolver dichas ecuaciones mediante métodos numéricos en un determinado volumen de control. Para poder estudiar una solución a las ecuaciones de transporte mediante CFD, el usuario debe seguir una lista de pasos para primeramente plantear el problema matemático, seguido de la solución numérica, y finalmente llevar a cabo el análisis de la solución obtenida. En la Figura 1 se muestra el algoritmo para el uso de OpenFOAM.

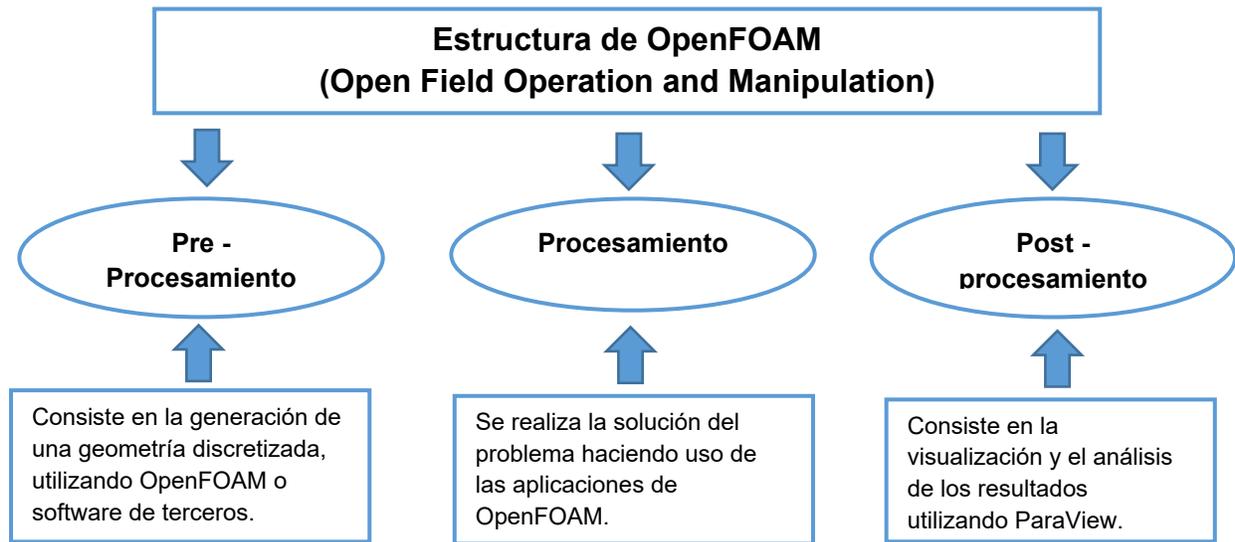
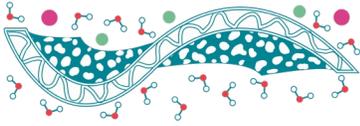


Figura 1. Estructura de OpenFOAM en simulaciones de CFD.

Para el caso del presente estudio se hizo uso de las herramientas que ofrece el programa OpenFOAM para generar una geometría de un canal de membranas con una obstrucción. La geometría utilizada cuenta con una longitud de 6 cm, 0.1 cm de altura y 0.05 cm de espesor y la obstrucción fue colocada a 1.7 cm de la entrada del canal. Así mismo, la discretización del dominio fue realizada haciendo uso de las utilidades del programa, obteniendo una malla de 75,000 elementos, basándose en el aprovechamiento de la simetría del canal y así realizando la simulación en 2D. En la Figura 2 se muestra la geometría del canal y en la Figura 3 se muestra la discretización realizada alrededor de la obstrucción.

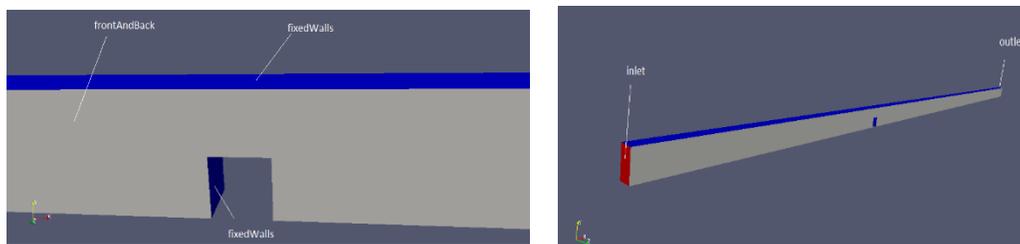


Figura 2. Geometría de canal de membranas.

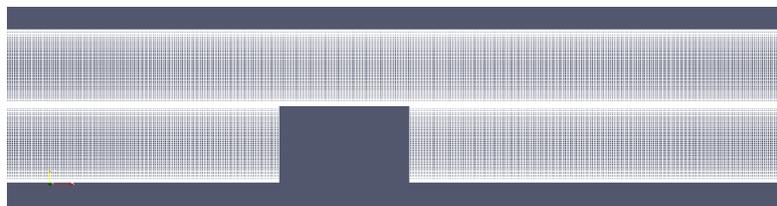
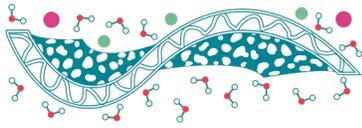


Figura 3. Geometría discretizada de 75,000 elementos.



Para el presente estudio se consideraron números de Reynolds (Re) en régimen laminar, y propiedades fisicoquímicas constantes, como lo son la densidad (ρ), la viscosidad dinámica (μ) y el coeficiente de difusión del soluto en el solvente (D_{im}) con el fin de simplificar el caso y optimizar el tiempo de cómputo. Las ecuaciones resueltas por OpenFOAM se describen a continuación.

Ecuación de Continuidad

$$\nabla \cdot \bar{v} = 0 \quad (1)$$

La ecuación de continuidad se basa en el principio de la conservación de la materia, y describe que la cantidad de masa que entra a un volumen de control menos la que sale será igual a la acumulación. En la ecuación (3) se muestra la forma Euleriana de la misma, en la cual se aplican las simplificaciones antes mencionadas.

Ecuación de Movimiento

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{v}) + \nabla \cdot (\rho \bar{v} \bar{v}) = \mu \nabla^2 \bar{v} - \nabla p + \rho \bar{F} \quad (2)$$

La ecuación de movimiento describe los fenómenos de transporte de momentum en un volumen de control en el tiempo. Ésta representa la distribución de esfuerzos cortantes de un fluido Newtoniano. Cabe destacar que en la ecuación (4) se encuentra escrita en su forma Euleriana.

Ecuación de Transporte de Masa

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho Y_i \bar{v}) = \nabla \cdot (\rho D_{im} \nabla Y_i) + S_i \quad (3)$$

La ecuación de transporte de masa describe el transporte una especie mediante difusión-convección a través del dominio de un fluido, en el caso del presente estudio se utilizó NaCl como soluto.

Las ecuaciones (3) y (4) representan al conjunto conocido como las ecuaciones de Navier-Stokes, mismas que no poseen una solución analítica. Es por ello que deben ser resueltas mediante métodos numéricos y algoritmos programados en los paquetes de software para CFD. Por otro lado, las ecuaciones (3), (4) y (5) pueden ser resueltas para condiciones iniciales y frontera específicas, determinadas por los requerimientos del usuario.

Con el fin de realizar la comparación en la hidrodinámica entre ambos paquetes de software, se caracterizó un vórtice aledaño a la obstrucción. Para ello se trazaron las líneas de flujo en OpenFOAM y ANSYS-CFX en el post-procesamiento de los resultados obtenidos. En la Figura 4 se muestra un esquema de la caracterización de vórtices en canales con una obstrucción.

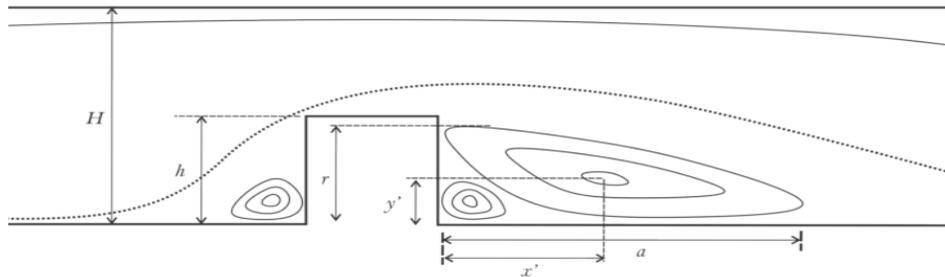
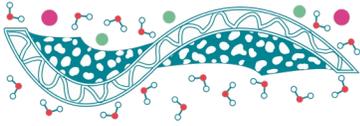


Figura 4. Nomenclatura utilizada para caracterizar vórtices en canales estrechos (Morales Contreras et al. 2009).

El análisis realizado con el fin de comparar la transferencia entre ambos paquetes de software se hizo calculando los gradientes de concentración en diferentes secciones de los canales de membranas. Estas se realizaron en la sección de la entrada del canal, la parte superior de la membrana y en la sección subsecuente a la obstrucción. En la Figura 5 se muestra un ejemplo del transporte de sal resultante de la simulación.

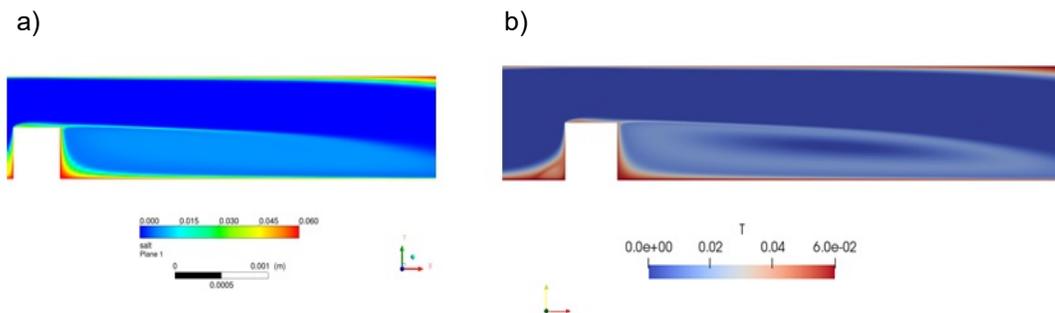


Figura 5. Resultados de transferencia de masa en canales de membranas utilizando a) ANSYS-CFX y b) OpenFOAM.

Resultados y Discusiones

La Tabla 1 muestra la comparación de resultados obtenidos de la hidrodinámica, en términos del error relativo de OpenFOAM en referencia a los resultados de ANSYS-CFX.

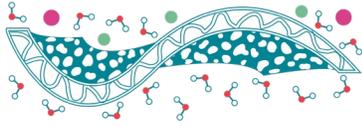


Tabla 1. Resultados en la comparación de parámetros en la caracterización de vórtices.

Variable	Software	Re=900	Re=550	Re=200
a	CFX	5.66	4.69	2.47
	OpenFOAM	5.67	4.85	2.49
	% Error	0.16%	3.43%	0.82%
x^2	CFX	3.54	2.19	0.909
	OpenFOAM	3.42	2.14	0.923
	% Error	-3.23%	-2.17%	1.56%
y'	CFX	0.287	0.285	0.284
	OpenFOAM	0.282	0.285	0.273
	% Error	-1.91%	0.23%	-3.86%
Media Cuadrática	% Error	2.17%	2.35%	2.45%

La Tabla 2 muestra la comparación de los resultados del error relativo de los gradientes de transferencia de masa de OpenFOAM en referencia a los resultados de ANSYS-CFX.

Tabla 2. Comparación de resultados de transferencia de masa.

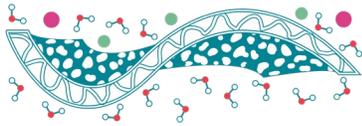
Error CFX-OF	Re=900	Re=550	Re=200
Membrana inferior, entrada	10.7%	21.6%	14.6%
Membrana inferior, salida	4.9%	7.9%	10.8%
Membrana superior	8.1%	6.0%	8.1%
Media Cuadrática	8.2%	13.7%	11.5%

Los resultados obtenidos demuestran la variación entre ambos paquetes en la resolución de las ecuaciones de transporte. Como es posible observar en la Tabla 1, el error en la hidrodinámica del canal tiende a aumentar conforme el número de Reynolds disminuye. Esto se puede deber al aumento del tiempo de residencia del fluido dentro del canal, a lo cual se considera que el número de sistemas de ecuaciones a resolver aumentará (mayor tiempo en alcanzar la estabilidad).

Por otro lado, el error en la Tabla 2 está relacionado con los métodos utilizados para obtener los valores de los gradientes de concentración en OpenFOAM, ya que dichos gradientes se estimaron tomando el valor de la concentración en la celda adyacente a la membrana, mientras que ANSYS-CFX ofrece al usuario la opción entre sus herramientas para calcular dicho valor. Sin embargo, la magnitud del error entre las diferentes mediciones se encuentra dentro del mismo orden.

Conclusiones

El presente trabajo muestra una metodología para evaluar la confiabilidad de OpenFOAM en simulaciones de CFD dentro de canales de membranas. Los datos sugieren que es necesario mayor



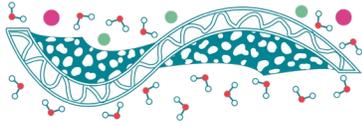
refinación para obtener una precisión similar a la de un software comercial. No obstante, la relevancia y el grado de exactitud del software libre y el software comercial tiene diversas implicaciones. Por ejemplo, OpenFOAM al ser un software de código abierto, permite al usuario editar las ecuaciones de transporte a su preferencia, incorporar modelos modificados, disminuir costos de simulaciones, etc. Por su parte el software ANSYS-CFX es un software comercial con el cual se han realizado simulaciones de canales de membranas en trabajos anteriores y se ha demostrado con datos experimentales que posee la capacidad de simular las condiciones de canales de membranas (Fimbres-Weihs y Wiley 2014); sin embargo, el requerimiento de una licencia y el código cerrado del programa, son limitantes que restringen su practicidad.

Cabe destacar que algunas de las implicaciones con las cuales el usuario de OpenFOAM debe enfrentarse al hacer uso del mismo están relacionadas con la curva de aprendizaje que este implica; ya que la utilización de OpenFOAM se basa en la modificación de librerías escritas en C++ (no existe una interfaz gráfica) al igual que por el hecho de ser un software de uso libre la documentación está limitada. Por su parte el programa es una herramienta con muchas capacidades dentro del campo de la simulación de dinámica de fluidos al igual que en otras ramas de la ingeniería. Por otro lado, la combinación de OpenFOAM con los diversos softwares gratuitos o softwares comerciales, es una estrategia que puede beneficiar significativamente en la facilidad en la realización de las etapas del proceso de simulación de CFD.

La información recopilada demuestra que OpenFOAM cuenta con las capacidades de ofrecer resultados similares a los que ANSYS-CFX, la variación entre los valores obtenidos demuestra que existe una diferencia entre ambos programas al resolver las ecuaciones de transporte en canales de membranas, no obstante, la magnitud del error se encuentra dentro de valores aceptables considerando que la metodología realizada para examinar la el transporte de masa se basó en la exportación de los gradientes de concentración en la celda adyacente a la pared de la membrana.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el Fondo Institucional de CONACYT (PDCPN 2015-1221 y Proyecto Cátedras no. 2338) y por el Instituto Tecnológico de Sonora a través de fondos PROFAPI (Proyecto 2019-0054). J Moreno Huerta agradece a CONACYT por apoyo económico recibido como becario.



Nomenclatura

Símbolos

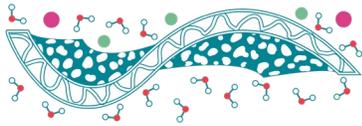
a	Longitud horizontal del vórtice (m)
D_{im}	Difusividad del componente i en el solvente (m^2/s)
F	Fuerza externa por unidad de masa de fluido (N/kg)
p	Presión (Pa)
Re	Número de Reynolds
S_i	Fuente del componente i en el fluido ($kg\ m^{-3}\ s^{-1}$)
t	Tiempo (s)
v	Velocidad (m/s)
x'	Longitud horizontal del centro del vórtice (m)
y'	Longitud vertical del centro del vórtice (m)
Y_i	Fracción másica del componente i

Caracteres Griegos

μ	Viscosidad dinámica (Pa s)
ρ	Densidad (kg/m^3)
$\nabla \cdot ()$	Divergencia
∇	Gradiente

Referencias

- Fimbres-Weihs G.A., Wiley D.E. (2010). *Review of 3D CFD modeling of flow and mass transfer in narrow spacer-filled channels in membrane modules*, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **49**, 759-781.
- Fimbres-Weihs G.A., Wiley D.E. (2014) *CFD analysis of tracer response technique under cake-enhanced osmotic pressure*, Journal of Membrane Science **449**, 38-49.
- Ghidossi R., Veyret D., Moulin P. (2006). *Computational fluid dynamics applied to membranes: State of the art and opportunities*, Chem. Eng. Process. **45**, 437-454.
- Morales Contreras O.A., Barbosa Saldaña J.G., Jiménez Bernal J.A., Gutiérrez Torres C.d.C. (2009). *Flujo laminar en conducto rectangular con contracción súbita*, Memorias del XV congreso internacional anual de la SOMIM.



Eficiencia de diálisis en membranas de mezclas poliméricas con impregnación superficial de copolímeros funcionalizados

C.C. Xix-Rodríguez¹, V. Martínez Cornejo¹, A.J. Montes Luna¹, M. Aguilar Vega¹,
M.O. González Díaz^{2,*}

¹ Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México

² CONACYT- Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México

*Autor de correspondencia: maria.gonzalez@cicy.mx

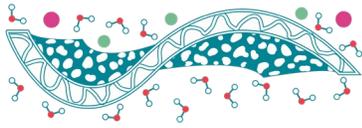
Palabras clave: Diálisis; PLA; Copolímeros funcionalizados, PAMPS-*b*-PMMA.

Resumen

Se reporta la fabricación de una serie de membranas de mezclas poliméricas de poliácido láctico con copolímeros en bloque anfífilos funcionalizados para su aplicación en procesos de diálisis. Los copolímeros en bloque se sintetizaron por la técnica ATRP usando catalizadores de Cu y Ru. Las membranas asimétricas se elaboraron por el método de inversión de fases. La membrana de mezcla PLA/PMMA-*b*-PAMPS (80/15 %p/p) presentó un mejor desempeño en la prueba de flujo (500 L/m²h) y retención de proteínas (69%), lo cual se le atribuye a su estructura altamente porosa y a la alta hidrofiliidad proporcionada por el copolímero. La membrana PLA/PMMA-*b*-PHEMA pulverizada presentó la menor adsorción de proteínas en su superficie con 1.21 µg/cm². Las membranas de mezclas presentaron un mejor desempeño en la limpieza de la urea y retención de proteína BSA en comparación con la membrana de PLA puro. La membrana PLA/PMMA-*b*-PDMAEMA obtuvo una limpieza de urea de 86.8% con una retención del 93% de BSA, la membrana PLA/PMMA-*b*-PHEMA presentó un mayor porcentaje de retención de proteína, alcanzado 98%, con una limpieza de urea ligeramente menor (84.3%) y la membrana PLA/PMMA-*b*-PAMPS mantuvo un buen desempeño en la retención de BSA con 95%.

Introducción

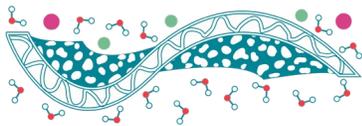
Los riñones son órganos vitales que realizan diversas funciones para mantener limpia la sangre del cuerpo. La disminución de la función renal ha sido reconocida como un grave problema de salud pública mundial, alrededor del 10% de la población mundial se ve afectada. Sin embargo, la cantidad de personas que tiene acceso a un tratamiento adecuado es escasa, por ejemplo, en 2013, tres millones de pacientes sobrevivieron a través de diálisis o trasplante renal (Yu *et al.*, 2017; Melo dos Santos *et al.*, 2017). En México la cantidad de pacientes en tratamiento de remplazo renal es de aproximadamente 52,000 personas al año. La diálisis es un tratamiento sustitutivo renal que se realiza en pacientes que sufren insuficiencia renal crónica o aguda, con el fin de evitar la uremia que pone en peligro la vida.



El proceso implica la eliminación de sustancias de desechos y líquidos de la sangre que normalmente son eliminados por los riñones. Las dos formas principales de diálisis son la hemodiálisis y la diálisis peritoneal. La hemodiálisis utiliza un filtro especial llamado dializador que funciona como un riñón artificial para depurar la sangre de una persona. El dializador es un recipiente cilíndrico que se conecta a la máquina de hemodiálisis, que contiene una membrana semipermeable separando dos compartimientos bien diferenciados, por donde circulan la sangre y el líquido de diálisis respectivamente (National Kidney Foundation, 2018; Ronco *et al.*, 2002). La membrana (componente principal del dializador) se caracteriza por ser hidrofóbica, con alta selectividad, biocompatible y resistente a altas presiones en el circuito sanguíneo.

Para la mejora del rendimiento del proceso de diálisis, el desarrollo de nuevas membranas es un desafío permanente. Los cambios en la composición, estructura y en las propiedades de transporte de la membrana, pueden tener un efecto positivo en la eliminación de solutos urémicos, con el equilibrio entre el rechazo de moléculas medias y la retención de importantes proteínas sanguíneas (Clark *et al.*, 1999). La compatibilidad sanguínea es otro objetivo en el desarrollo de membranas (Gautham *et al.*, 2013), ya que una baja biocompatibilidad produce reacciones adversas como la coagulación de la sangre debido a la adsorción de proteínas, agregación y adhesión de plaquetas, así como la activación de neutrófilos y monocitos, los cuales resultan en una mayor incidencia de infecciones y mortalidad en pacientes con hemodiálisis. Para mejorar la compatibilidad de las membranas, se pueden usar dos enfoques principales: 1) crear superficies que impidan o supriman las reacciones indeseables, como la activación de la cascada de coagulación y 2) sintetizar polímeros que no reaccionen con la sangre. La modificación adecuada de la superficie del material es la estrategia más comúnmente utilizada, porque las propiedades de la superficie del material dominan las interacciones entre el entorno biológico y los materiales artificiales. Además, la modificación de la superficie puede mejorar la hemocompatibilidad, sin cambiar las propiedades físicas del material. Diversos materiales han sido empleados para la fabricación de membranas para tratamiento de hemodiálisis como celulosa, poliacrilonitrilo, polisulfona, poliariletersulfona y poliimidas, con varios componentes hidrofílicos, así como mezclas poliméricas (Abidin *et al.*, 2017; Bowry *et al.*, 2011; Saito *et al.*, 2011). Sin embargo, aún se requiere desarrollar nuevos materiales que mejoren su biocompatibilidad, presenten mayor separación entre toxinas urémicas con alta permeabilidad líquida y disminuyan su capacidad de ensuciamiento en la superficie.

En este trabajo se presenta la elaboración de membranas a partir de poliácido láctico (PLA) mezclados con copolímeros en bloque anfífilos funcionalizados. Los copolímeros se seleccionaron considerando que contengan un bloque polimérico hidrofóbico (PMMA) que proporcione compatibilidad con la matriz polimérica de PLA y un segundo bloque con diferentes grupos funcionales que proporcionen hidrofiliidad y biocompatibilidad a la membrana. Las membranas obtenidas se modificaron superficialmente con la adición de diversas capas de copolímeros funcionalizados mediante la técnica de pulverización por spray. Se presenta la caracterización fisicoquímica y superficial de las membranas y su potencial desempeño en un proceso de diálisis.



Materiales y Métodos

Los copolímeros anfífilicos se sintetizaron usando la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP, por sus siglas en inglés). El polimetacrilato de metilo-*b*-poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PMMA-*b*-PHEMA) y polimetacrilato de metilo-*b*-poli(metacrilato de 2-dimetilamino etilo) (PMMA-*b*-PDMAEMA) se sintetizaron usando catalizadores de Cu. El polimetacrilato de metilo-*b*-poli(acrilamida-2-metilpropano ácido sulfónico) (PMMA-*b*-PAMPS) se llevó a cabo usando como catalizador el complejo de rutenio [Ru(o-C₆H₄-2-py)(bpy)(MeCN)₂]PF₆, siguiendo la metodología de copolimerización secuencial, en donde a una solución polimérica de PAMPS previamente polimerizada por 10 h se agregó el monómero MMA desgasificado y se dejó reaccionar por otras 24 horas a 80 °C.

Se realizaron mezclas de PLA con cada copolímero y se utilizó la técnica de inversión de fases para la obtención de las membranas (Figura 1) en un baño de mezcla de isopropanol/acetona/agua (I/A/A). La impregnación de superficie se llevó a cabo a partir de la técnica de pulverizado (Figura 1) (Vargas & Hernández, 2016). La caracterización de las membranas se realizó con pruebas de adsorción estática, de flujo de agua y proteínas, ángulo de contacto, microscopía electrónica de barrido (SEM) y diálisis.

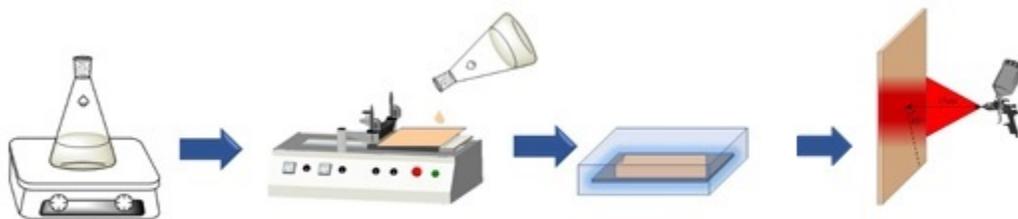


Figura 1. Proceso de elaboración de membranas por inversión de fases y pulverizado.

Para las pruebas de diálisis se utilizó una solución que contenía una mezcla de urea (1.5 g/L), lisozima (0.04 g/L) y proteína de suero bovino (BSA) (1 g/L) en una solución salina fisiológica (0.9 wt%) como simulación de sangre (con un flujo de 50 mL/min). Se usó agua destilada f líquido dializador (con un flujo de 100 mL/min). El área efectiva de la membrana fue de 3.2 cm². La prueba tuvo una duración de 4 horas y se fueron tomado muestras cada hora.

Resultados y Discusiones

La estructura química y la composición molar de cada uno de los copolímeros fue confirmada por ¹H-RMN. Como ejemplo en la Figura 2 se presenta el espectro del PMMA-*b*-PAMPS, con cada una de las señales de sus protones debidamente identificadas para cada bloque polimérico.

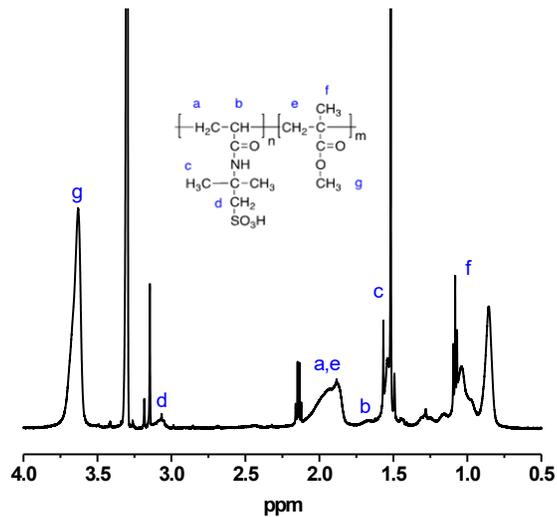
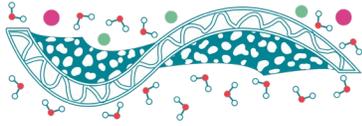


Figura 2. ^1H RMN del copolímero PMMA-b-PAMPS.

La morfología de las membranas preparadas por inversión de fase fue caracterizada por SEM para confirmar su estructura asimétrica. Como puede observarse en las Figuras 3 y 4, las membranas obtenidas resultaron altamente porosas en la sección transversal al añadir el copolímero (en una proporción de 15% en peso respecto al PLA) como aditivo, en comparación con la membrana de PLA puro. Además, se pudo observar la formación de una capa selectiva en la superficie de la membrana. Este baño de coagulación I/A/A disminuyó significativamente la formación de macroporos que comúnmente se forman en un baño de agua.

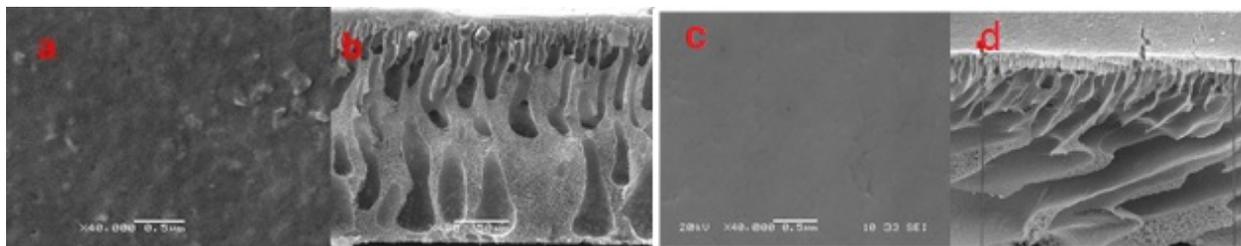


Figura 3. Membranas de PLA, a) superficial y b) Transversal; PLA/PMMA-b-PDMAEMA c) superficial y d) Transversal.

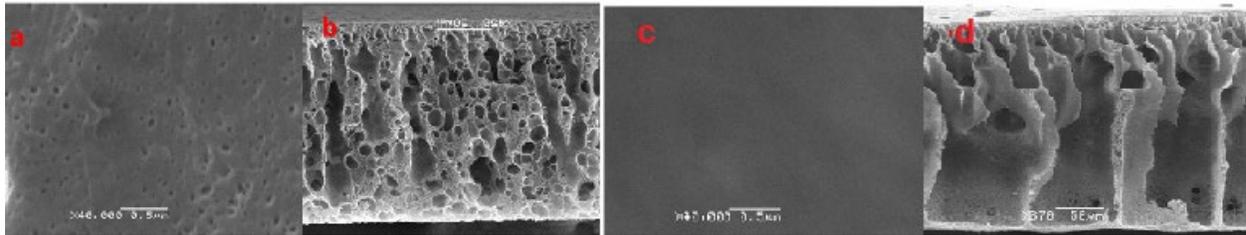
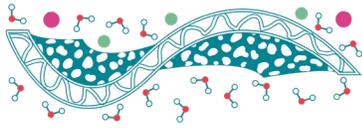


Figura 4. Membranas de PLA/PMMA-b-PHEMA a) superficial y b) Transversal; PLA/PMMA-b-PAMPS en vistas c) superficial y d) transversal.

La deposición por spray es un método sencillo y de bajo costo para aplicación de pinturas. Este método permite aplicar recubrimientos de baja rugosidad en superficies de diferentes sustratos. Al aplicarle 5 ciclos de pulverizado de cada copolímero en la superficie de la membrana, estas presentaron una morfología cerrada y sin presencia de poros.

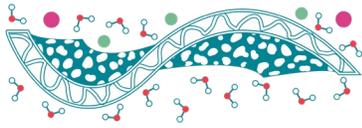
Prueba estática de proteínas

El anti-ensuciamiento en los procesos de purificación por membrana es una característica deseable ya que una baja adsorción de proteína puede informarnos positivamente de la resistencia superficial de la membrana ante el ensuciamiento. Las membranas realizadas con las mezclas demostraron una disminución en la adsorción de proteínas con respecto a la membrana de PLA. En la Tabla 1 se resumen los resultados obtenidos, en donde la membrana de PLA fue la que obtuvo mayor adsorción de proteínas con un total de $14.66 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ y la membrana que presenta una mínima adsorción en su superficie es la de PLA/PMMA-*b*-PHEMA con pulverizado, teniendo una adsorción de $1.21 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Esta membrana presenta una aglomeración menor en la superficie, lo que contribuye a una superficie más plana y con menos probabilidades de incrustaciones en la superficie. Todas las membranas pulverizadas demuestran ser menos adsorbentes de proteínas en comparación a su homóloga sin pulverizar, lo cual demuestra que la adición de copolímero a la superficie mejora las propiedades anti-incrustantes de la membrana. La finalidad de modificar superficialmente la membrana con el pulverizado es para mejorar esta propiedad, debido a que los copolímeros contienen una sección hidrofílica en su bloque, estos fácilmente impedirán la incrustación de proteínas en su superficie debido a la naturaleza hidrofóbica de estas mismas.

Tabla 1. Resultados de la prueba estática de proteínas.

Muestra	Concentración desorbida ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
PLA	14.66 ± 0.17
PLA/PMMA- <i>b</i> -PHEMA	9.31 ± 0.04
PLA/PMMA- <i>b</i> -PAMPS	11.31 ± 0.11
PLA/PMMA- <i>b</i> -PDMAEMA	6.60 ± 0.005
PLA/PMMA- <i>b</i> -PHEMA P*	1.21 ± 0.16
PLA/PMMA- <i>b</i> -PAMPS P*	11.08 ± 0.16
PLA/PMMA- <i>b</i> -PDMAEMA P*	3.33 ± 0.20

P*: Pulverizada



Prueba de flujo y retención de proteínas en baño de agua

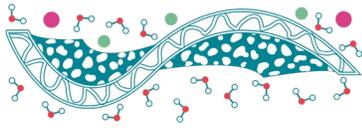
A continuación, se presentan los resultados de la prueba de flujo y retención de proteínas. La membrana que presentó mayor flujo fue la de PLA, esto se justifica con el SEM, ya que el tamaño de poro es más grande que el de las demás membranas. Como se puede apreciar en la Tabla 2, la membrana con mayor flujo inicial fue la realizada con el PMMA-*b*-PAMPS con un flujo de 500 L/m²h. Por la morfología adquirida, los macroporos en su interior permiten el paso del agua con mayor facilidad, además de que el bloque de PAMPS en el copolímero anfifílico es grande, adquiriendo mayor hidrofiliidad, lo que contribuye a un flujo mayor. De igual manera se observa una recuperación de flujo por reciclado del 69%, mayor que las otras membranas probadas, y con notable diferencia con respecto a la membrana de PLA. Por otra parte, la membrana de PLA/PMMA-*b*-PHEMA presenta un flujo inicial de 119.86 L/m²h, menor que la membrana de PLA, y su recuperación de flujo es igual a esta. Esto se relaciona a la estructura superficial de la membrana, ya que presenta tamaños de poros más pequeños, aunque abundantes. Es importante mencionar que las membranas pulverizadas no lograron permear, esto debido a la superficie densa obtenida después del pulverizado. La membrana con PLA/PMMA-*b*-PDMAEMA tuvo una recuperación de 66% con un flujo de 381.33 L/m²h. Por lo tanto, las diferencias en los flujos y recuperación están determinadas por la estructura y porosidad de cada membrana. El flujo inicial (J_{w1}), flujo de proteínas (J_p), flujo final (J_{w2}) y recuperación de flujo (RFR) por reciclado de las membranas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Flujos obtenidos para las membranas realizadas en baño Isopropanol/acetona/agua.

Membrana	Espesor de membrana (μm)	J_{w1} (L/m ² h)	J_p (L/m ² h)	J_{w2} (L/m ² h)	RFR (%)
PLA	350	136.98	35.95	82.19	60
PLA/PMMA- <i>b</i> -PHEMA	317	119.86	54.45	71.91	60
PLA/PMMA- <i>b</i> -PDMAEMA	334	381.33	146.42	251.60	66
PLA/PAMPS- <i>b</i> -PMMA	173	500	113.01	342.46	69

Prueba de diálisis de las membranas elaboradas en I/A/A

Se realizó con una solución que contenía urea (molécula pequeña), lisozima (molécula mediana) y BSA (molécula grande) para estudiar las propiedades de filtración de las membranas. La eliminación de las moléculas de urea es un aspecto importante al momento de realizar el tratamiento de diálisis debido a los problemas que origina su acumulación en la sangre. De igual manera, un aspecto importante de mantener es la retención de proteínas necesarias para el cuerpo humano. A continuación, en la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos en las membranas realizadas con el baño de I/A/A. Las membranas de mezclas presentaron un mejor desempeño en la limpieza de la urea y retención de proteína BSA en comparación con la membrana de PLA puro. La membrana PLA/PMMA-*b*-PDMAEMA obtuvo una limpieza de urea de 86.8% con una retención del 93% de BSA. La membrana PLA/PMMA-*b*-PHEMA presentó un mayor porcentaje de retención de proteína, alcanzado 98%, con



una limpieza de urea ligeramente menor (84.3%) y finalmente, la membrana PLA/ PMMA-*b*-PAMPS mantuvo un buen desempeño en la retención de BSA; sin embargo, la limpieza de la urea disminuyó a 61.6%.

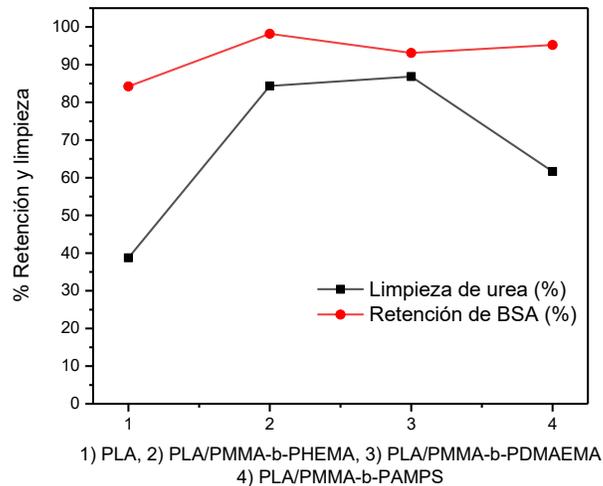


Figura 5. Desempeño de diálisis de las membranas estudiadas.

Conclusiones

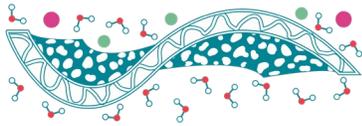
La síntesis de los copolímeros por el método de ATRP fueron realizadas con éxito. Por $^1\text{H-RMN}$ se confirmó la estructura química y el grado de copolimerización de cada uno de los copolímeros.

Las membranas elaboradas con PLA y con mezclas de PLA/copolímeros anfífilicos demostraron ser altamente porosas en la sección transversal y formaron una capa selectiva en la zona superior con tamaños de poros en el orden de nm.

Por otra parte, las membranas de mezclas de PLA/copolímeros anfífilicos mostraron un mejor desempeño en la eliminación de urea y retención de BSA a través del proceso de diálisis en comparación con la membrana de PLA puro, así como en las pruebas de flujo y adsorción de proteínas.

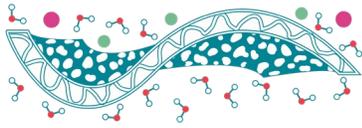
Agradecimientos

A CONACYT por la beca otorgada No. 634826, al proyecto Ciencia Básica 286973 por el financiamiento parcial del proyecto, al Laboratorio Nacional de Nano y Bio-materiales (LANNBIO) del CINVESTAV unidad Mérida y a Santiago Duarte por el análisis SEM.



Referencias

- Abidin M. N. Z., Goh P. S., Ismail A. F., Othman M. H. D., Hasbullah H., Said N., Kadir S. H. S. A., Kamal F., Abdullah M. S., Ng B. C. (2017). *Development of biocompatible and safe polyethersulfone hemodialysis membrane incorporated with functionalized multi-walled carbon nanotubes*. Materials Science and Engineering C. **77**, 572-582.
- Bowry S. K., Gatti E., Vienken, J. (2011). *Contribution of polysulfone membranes to the success of convective dialysis therapies*. Contributions to Nephrology. **173**, 110-118
- Clark W. R., Hamburger R. J., Lysaght M. J. (1999). *Effect of membrane composition and structure on solute removal and biocompatibility in hemodialysis*. Kidney International. **56**, 2005-2015.
- Gautham A., Muhammed Javad M., Murugan Manavalan, Mansoor Ani Najeeb (2013). *Hemodialysis membranes: Past, present and future trends*. International Research Journal of Pharmacy. **4**, 16-19.
- Melo dos Santos A., Habert A. C., Ferraz H. C. (2017). *Development of functionalized polyetherimide/polyvinylpyrrolidone membranes for application in hemodialysis*. Journal of Material Science: Materials in Medicine. **28**, 1-9.
- National Kidney Foundation. (2018). *Boletín: A Clinical Update on Dialyzer Membranes State-of-the-Art Considerations for Optimal Care in Hemodialysis*. New York. National Kidney Foundation.
- Ronco C., Brendolan A., Crepaldi C., Rodighiero M., Scabardi M. (2002). *Blood and Dialysate Flow Distributions in Hollow-Fiber Hemodialyzers Analyzed by Computerized Helical Scanning Technique*. Journal of the American Society of Nephrology. **13**, S53-S61.
- Saito A., Kawanishi H., Yamashita A. C., Mineshima M. (2011). *High-Performance Membrane Dialyzers*. Contributions of Nephrology. **173**, 156–163.
- Vargas Alfredo N., Rodríguez Hernández J. (2016). *Microstructured Polymer Blend Surfaces Produced by Spraying Functional Copolymers and Their Blends*. Materials. **9** (413), 1-12.
- Yu X., Shen L., Zhu Y., Li X., Yang Y., Wang X., Zhu M., Hsiao B. S. (2017). *High performance thin-film nanofibrous composite hemodialysis membranes with efficient middle-molecule uremic toxin removal*. Journal of Membrane Science. **523**, 173-184.



Síntesis de membranas de NF dopadas con óxido de grafeno

F.J. García-Picazo¹, S. Pérez-Sicairos^{1,2,*}, G. A. Fimbres-Weihs³

¹ Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Instituto Tecnológico de Tijuana,
Blvd. Industrial S/N, Tijuana, B.C., C.P. 22500, México

² Centro de graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana,
Blvd. Industrial S/N, Tijuana, B.C., C.P. 22500, México

³ Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente, CONACyT–Instituto Tecnológico de Sonora,
5 de Febrero 818 Sur, Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85000, México

*Autor de correspondencia: sperez@tectijuana.mx

Palabras clave: Nanofiltración; Polimerización interfacial; Óxido de grafeno; Nanomateriales.

Resumen

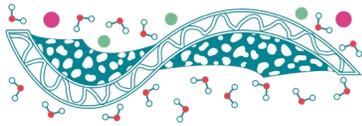
En este trabajo se investigó el efecto de incorporar óxido de grafeno funcionalizado durante la fabricación de membranas de nanofiltración (NF) mediante polimerización en interfase (PI). El óxido de grafeno (OG) fue preparado mediante el método de Tour-Marcano con algunas modificaciones. Además, se realizó la funcionalización del OG con grupos amina por método solvotérmico. Las membranas preparadas con OG funcionalizado mostraron un incremento en el permeado de agua pura, y en el rechazo de Na_2SO_4 y de NaCl (2000 ppm) de 140%, 3% y 15.4%, respectivamente, en comparación con membranas convencionales. Adicionalmente se realizó la caracterización de las membranas mediante SEM, IR y EDS.

Introducción

El incremento de la población y de la contaminación de cuerpos de agua, han provocado en los últimos años que la disponibilidad de este recurso se vea amenazada. Además de esto, solo un pequeño porcentaje del agua es aprovechable para el consumo humano. Por lo que el agua de mar o salobre se presenta como una opción viable para paliar el problema de escasez del recurso hídrico. Sin embargo, el principal reto es diseñar tecnologías que permitan cubrir la demanda de agua potable.

Las operaciones por membrana, en particular la nanofiltración (NF), surgen como una alternativa para producir agua apta para uso doméstico a costo bajo. En los últimos años se ha buscado reemplazar los procesos de ósmosis inversa por procesos de nanofiltración, ya que éstos permiten reducir la presión de operación en 70-90%, reflejándose en una reducción del costo de operación.

Con el propósito de mejorar el rendimiento de los procesos de NF se han realizado diversas investigaciones en las que se incorporan diversos materiales durante la fabricación de las membranas. Algunos ejemplos de materiales y nanomateriales empleados son: $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, TiO_2 (Emadzadeh *et al.*, 2013), nanotubos de carbono, óxido de grafeno (Wang, *et al.*, 2018), entre otros. Mediante el dopaje



con los materiales antes mencionados es posible mejorar algunas características de las membranas como son flujo de permeado, capacidad de rechazo de sales, resistencia al ensuciamiento y al bioensuciamiento, entre otras. No obstante, el papel de estos nanomateriales no ha sido ampliamente estudiado.

En este trabajo se estudia el efecto de la incorporación de óxido de grafeno (OG) modificado con grupos amina sobre las características y el desempeño de membranas de NF. El propósito de modificar dicho material es proveer sitios activos para la reacción de polimerización generándose un cambio en la estructura de la membrana. Por sus características bactericidas, el óxido de grafeno podría mitigar el problema de bioensuciamiento.

Materiales y Métodos

Para la síntesis de óxido de grafeno se utilizó el método propuesto por (Marcano *et al.*, 2018), en el cual se realiza una exfoliación sobre polvo de grafito utilizando un baño ácido, lo que da lugar a mayor incorporación de oxígeno en la estructura del grafeno. El dopaje de OG con nitrógeno (OG-N) se realizó con etilendiamina y un agente enlazante. Para esto, 400 mg de OG se dispersaron en 100 mL de etilendiamina y se agregaron 2 mg de HATU. La mezcla se ingresó a un autoclave a 200 °C por 2 h (Ramanathan *et al.*, 2005) con el propósito de que la etilendiamina se enlace con los grupos ácido en el OG, generándose grupos amina libres.

Las membranas de NF se prepararon mediante polimerización en interfase sobre una membrana porosa de polisulfona. La fase orgánica consistió en una solución de TMC 0.5% p/v en iso-octano y la fase acuosa en una solución de piperazina 0.25%, NaOH 0.50% y alcohol polivinílico 0.25% p/v. Esta técnica ya ha sido ampliamente estudiada por ejemplo por (Ghosh *et al.*, 2008). La incorporación del OG-N se hizo en la fase acuosa de acuerdo con (Zarrabi *et al.*, 2016). La caracterización de las membranas se realizó mediante espectroscopia IR y microscopia de barrido electrónico y pruebas de permeado de solutos en un sistema de flujo cruzado presurizado.

Resultados y Discusiones

El óxido de grafeno preparado fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS) y espectroscopía Raman. Las micrografías correspondientes a la Figura 1 (a y b) muestran la morfología de las potenciales láminas de óxido de grafeno, mientras que en c) y d) se muestran las micrografías del óxido de grafeno modificado (OG-N), presentándose cúmulos con diámetros de alrededor de 1,000 nm. Asimismo, se observan los resultados del análisis EDS del material OG-N, donde se observa una señal de intensidad débil cerca de 0.39 keV, atribuida a la señal K- α del nitrógeno (Figura 2).

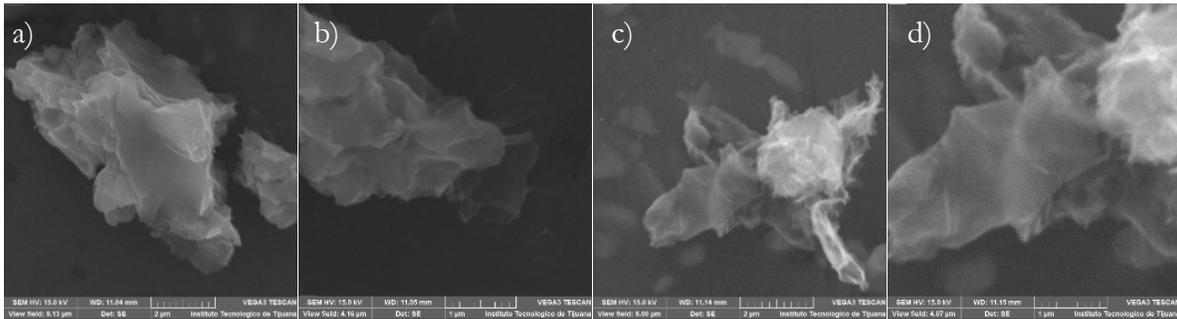
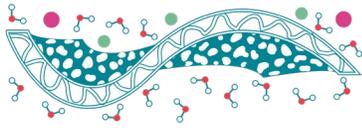


Figura 1. Micrografías del OG preparado: a) OG a 2 μm , b) OG a 1 μm , c) OG-N a 2 μm , d) OG-N a 1 μm .

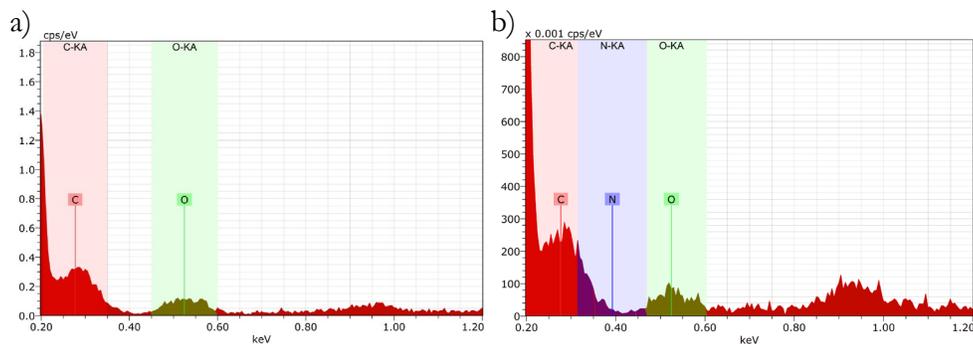


Figura 2. Espectro de emisión de rayos X de los materiales preparados: a) OG y b) OG-N.

La Figura 3 muestra la composición elemental del OG preparado, corroborándose la incorporación de oxígeno en la estructura, en forma congruente con lo reportado por otros autores (Yoo & Park, 2019). La incorporación de nitrógeno en la estructura de grafeno se puede observar en la Figura 4 donde se muestra mapeo elemental del OG-N, en esta imagen se puede ver como se concentra el nitrógeno en ciertas regiones. Sin embargo, el mecanismo de incorporación de nitrógeno no ha sido estudiado.

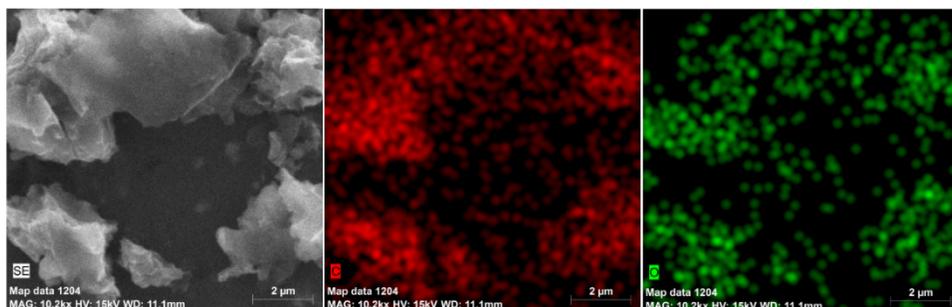


Figura 3. Mapeo elemental por espectroscopía de dispersión de rayos X del material OG.

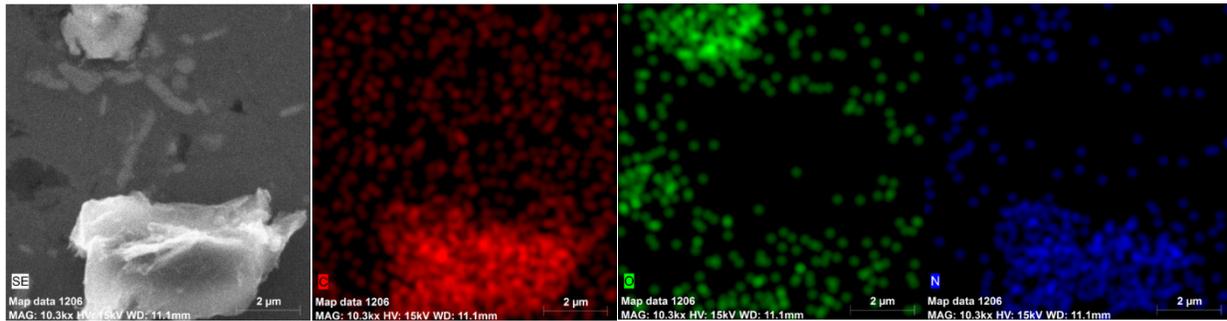
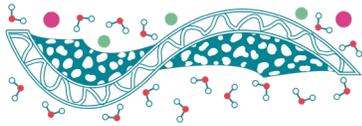


Figura 4. Mapeo elemental por espectroscopía de dispersión de rayos X del material OG-N.

En la Figura 5 los espectros de IR de las membranas. Se pueden observar diferencias en la intensidad de la señal a $1,620\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al enlace amida de la poliamida. En general se puede decir que hubo una disminución en el número de enlaces tipo amida al adicionar OG durante la PI, dado que la señal mencionada disminuyó su intensidad. Asimismo, la intensidad de dicha señal mostró un aumento al adicionar OG-N, esto se puede atribuir a la participación de los grupos amina durante la PI. También en la Figura 5 se puede observar un descenso en la intensidad de la señal a $3,440\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a los grupos alcohol (-OH) en la membrana. Este fenómeno puede atribuirse a que al adicionarse OG-N, la cantidad de TMC en exceso disminuye, reduciéndose la cantidad de grupos pertenecientes a TMC parcialmente hidrolizado. De forma general, la inclusión de óxido de grafeno reduce el espesor de la capa activa de poliamida (Wen *et al.*, 2017).

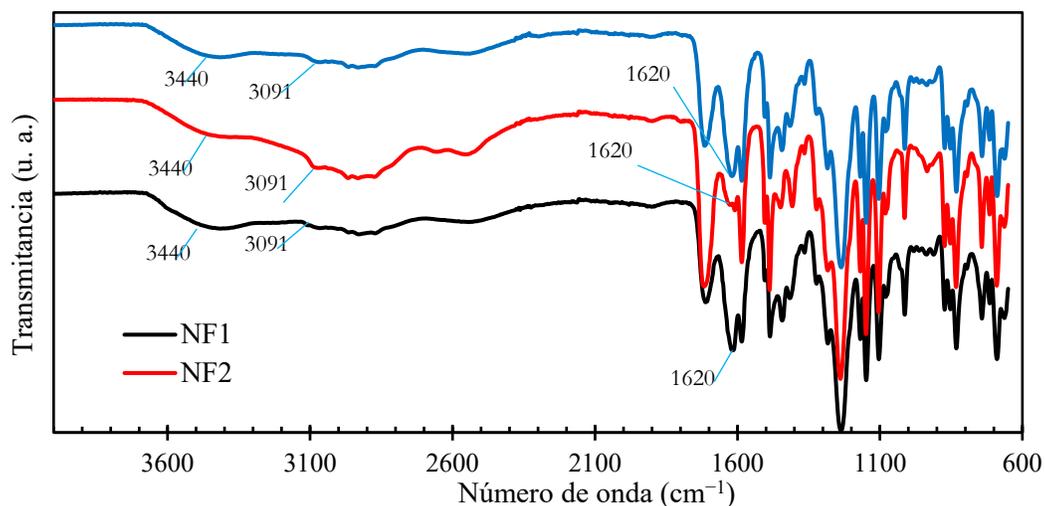
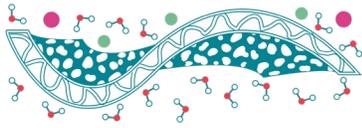


Figura 5. Espectro de IR de las membranas sintetizadas.

Las membranas preparadas fueron evaluadas para flujo de agua pura, rechazo de Na_2SO_4 y NaCl a 2,000 ppm y rechazo de fructosa (180 Da) y xilosa (150 Da) a 1% p/v. Los resultados se muestran en la Tabla 1. En general, la incorporación de OG mejora el desempeño de las membranas de



nanofiltración, lo que sugiere una interacción funcional a nivel estructural entre la PA y el OG más que solamente una incorporación física.

Tabla 1. Desempeño de las membranas poliméricas: PA (NF01), PA-OG (NF02) y PA OG-N (NF03).

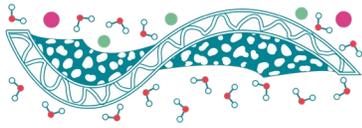
Característica	NF1	NF2	NF3
Valor A ($L \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	1.30	2.88	3.10
Rechazo de Na_2SO_4 (%)	95.9	97.7	98.9
Rechazo de NaCl (%)	46.2	60.3	61.6
Rechazo de Fructosa (%)	65	80	80
Rechazo de Xilosa (%)	65	80	70

Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis de OG y se evaluó un método para el dopaje de OG con nitrógeno (OG-N) y su inclusión en membranas de NF. Los resultados muestran que las membranas preparadas son capaces de remover hasta casi 99% de Na_2SO_4 y 62% de NaCl con flujo de permeado máximo de $3.10 L \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. En general, la adición de nanoláminas de OG incrementó la permeabilidad de las membranas en un 120% y un 140% en el caso del OG-N. La capacidad de rechazo de sales también incrementó ligeramente al incorporar nanomateriales durante la PI. El rechazo de fructosa y xilosa incrementó en un 25% para las membranas modificadas. Este comportamiento sugiere la participación de los nanomateriales en la formación de la película de poliamida. Sin embargo, se debe estudiar el efecto de la concentración de OG adicionado sobre el desempeño de las membranas.

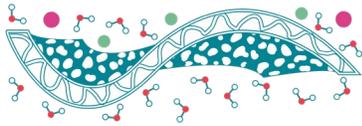
Referencias

- Emadzadeh D., Lau W. J., Ismail A.F. (2013). *Synthesis of thin film nanocomposite forward osmosis membrane with enhancement in water flux without sacrificing salt rejection*, Desalination **330**, 90-99.
- Ghosh A.K., Jeong B.H., Huang X., Hoek E.M.V. (2008). *Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties*, Journal of Membrane Science **311**(1-2), 34-45.
- Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A.S., ... Tour J.M. (2018). *Correction to Improved Synthesis of Graphene Oxide*, ACS Nano **12**(2), 2078-2078.
- Ramanathan T., Fisher F.T., Ruoff R.S., Brinson L.C. (2005). *Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems*, Chem. Mater. **3**(8), 1290-1295.
- Wang C., Li Z., Chen J., Yin Y., Wu H. (2018). *Structurally stable graphene oxide-based nanofiltration membranes with bioadhesive polydopamine coating*, Applied Surface Science **427**, 1092-1098.
- Wen P., Chen Y., Hu X., Cheng B., Liu D., Zhang Y., Nair S. (2017). *Polyamide thin film composite nanofiltration membrane modified with acyl chlorided graphene oxide*, Journal of Membrane Science, **535**, 208-220.



Yoo M. J., Park H. B. (2019). *Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method*, Carbon **141**, 515-522.

Zarrabi H., Yekavalangi M.E., Vatanpour V., Shockravi A., Safarpour, M. (2016). *Improvement in desalination performance of thin film nanocomposite nanofiltration membrane using amine-functionalized multiwalled carbon nanotube*, Desalination **394**, 83-90.



Síntesis de membranas de PVDF/ (SPEES/PES)/Nafion NR50[®] para dispositivos de conversión de energía.

B. Y. García-Limón¹, L. J. Salazar-Gastélum², S. Pérez-Sicairos^{1,2,*}, M. I. Salazar-Gastélum¹, S.W. Lin², A. Zizumbo-López²

¹ Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Industrial S/N Tijuana, B.C. México, C.P. 22500

² Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Industrial S/N Tijuana, B.C. México, C.P. 22500

*Autor de correspondencia: sperez@tectijuana.mx

Palabras clave: Membranas de intercambio catiónico; PVDF; SPEES; PES; Nafion NR50[®].

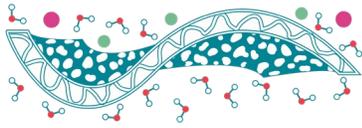
Introducción

La demanda energética es un marcador sensible para el bienestar y prosperidad de una población, las fuentes de energías primarias dominantes son los combustibles fósiles, más específicamente, petróleo, carbón y gas, que suministran aproximadamente el 80% de la energía primaria a nivel mundial (Del Carmen, 2012). Debido a que las fuentes de energías fósiles son limitadas y contribuyen a la contaminación ambiental, surge como solución el uso de energías alternativas, las cuales tienen una capacidad de generación ilimitada (Guney & Tepe, 2017). Debido a que la energía eléctrica producida no puede ser almacenada a gran escala surge la necesidad de emplear el uso de dispositivos de conversión de energía, entre los que se encuentran; baterías de flujo, supercapacitores, celdas de combustibles, entre otras (Dehghani-Sanij et. al., 2019), estos dispositivos tienen en común el uso de un separador, el cual es una membrana selectiva al paso de iones. La membrana es uno de los componentes más importantes dentro de los dispositivos de conversión de energía, mejorar las propiedades de la membrana permitiría obtener una mayor eficiencia de estos dispositivos. En este trabajo se reporta la preparación de membranas densas a base de PVDF/(SPEES/PES)/Nafion NR50[®] utilizando inversión de fases y el método de *doctor blade*, para su uso potencial en baterías de flujo y celdas de combustible. Las mezclas poliméricas propuestas en el presente además de buscar mejorar las propiedades que ofrece la membrana comercial de Nafion 117[®] busca reducir costos en la elaboración de membranas selectivas al paso de iones.

Materiales y Métodos

Síntesis de membranas.

En este trabajo se reporta la preparación de membranas densas aplicando los polímeros con el método de *doctor blade*. Se eligió una mezcla polimérica de polifluoruro de vinilideno (PVDF), (poliéter éter



sulfona sulfonada (SPEES) / poliéter sulfona (PES)) y Nafion NR50[®], para preparar membranas de intercambio catiónico (Gao *et al.*, 2009).

Se prepararon soluciones poliméricas con 16% p/p, utilizando como solvente *N*-metil-2-pirrolidona (NMP). En una primera fase se disolvió el porcentaje de los polímeros SPEES, PES y PVDF en el solvente, agitando en un sistema de rodillos durante 24 h.

Posteriormente se disolvió el Nafion NR50[®] en una mezcla de alcohol y agua en un reactor hidrotérmico a 200 °C por 2 h. Una vez disuelto, se añade a la mezcla polimérica anteriormente descrita, llevándola a una temperatura de 70 °C para lograr su completa incorporación (Kumar *et al.*, 2016).

La solución obtenida se moldeó sobre una placa de vidrio mediante la técnica de *doctor blade*. El proceso de secado y curado de la membrana se realizó bajo el método de inversión de fase en una atmósfera de aire controlada a 60 °C durante 24 h. Después del tratamiento térmico, las membranas fueron removidas de la placa de vidrio y conservadas en agua desionizada.

Para la comparación del efecto de la concentración de polímeros en la membrana, se prepararon diferentes soluciones poliméricas, mediante la técnica descrita anteriormente, variando el porcentaje de sólidos de los polímeros. Todos los datos obtenidos de las caracterizaciones se compararon contra la membrana comercial de Nafion 117[®].

Caracterización fisicoquímica de las membranas.

Absorción de agua y grado de hinchamiento.

La absorción de agua en las membranas de intercambio iónico es muy importante, dado que la reacción de intercambio protónico requiere cierta cantidad de agua para coordinarse con el protón, según se va moviendo a través de la membrana. La absorción de agua se realizó según el siguiente procedimiento. Se cortaron muestras de membranas y se retiró el exceso de agua para pesarlas y se registró el peso. Posteriormente se dejaron secar a una temperatura constante de 100 °C durante 4 h y se pesaron. El contenido de agua finalmente se calculó mediante la ecuación (1):

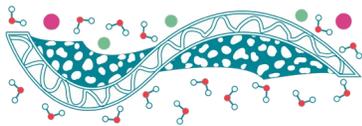
$$\text{Absorción de agua (\%)} = \frac{W_{\text{húmedo}} - W_{\text{seco}}}{W_{\text{seco}}} \times 100 \quad (1)$$

Donde W es el peso de la membrana expresado en gramos.

El grado de hinchamiento fue medido por el espesor de la membrana de acuerdo con la ecuación (2):

$$\text{Grado de hinchamiento (\%)} = \frac{L_{\text{húmedo}} - L_{\text{seco}}}{L_{\text{seco}}} \times 100 \quad (2)$$

Donde L es el espesor de la membrana expresado en mm.



Determinación de carga superficial (SCD).

La determinación de la carga superficial se llevó a cabo por medio de una titulación ácido-base. La superficie de la membrana se trató inicialmente con HCl (1 M), con el objeto de reemplazar los contra iones móviles por H^+ . Las membranas fueron lavadas con agua desionizada hasta alcanzar el pH del agua desionizada. La membrana en forma ácida (H^+ como contraión) se colocó en una placa con un área de trabajo de 120 cm^2 . Una vez montada la membrana en la placa, se vertió sobre la superficie de la membrana 25 mL de una solución acuosa de NaOH (0.1 M). Esta solución se dejó en contacto con la muestra por 2 min. Una vez cumplido el tiempo, se tomaron 20 mL de muestra y se transfirieron a un matraz para su titulación con una solución acuosa diluida de HCl (0.1 M), utilizando como indicador fenolftaleína (1%). La densidad de carga negativa en la superficie de la membrana se reporta en ($\text{meq Na}^+/\text{m}^2$) y se determinó por la diferencia del número de miliequivalentes (meq) de la solución de NaOH antes y después de ser neutralizada.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Se empleó la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) para corroborar las interacciones vibracionales de las especies poliméricas. Los espectros se obtuvieron empleando un *espectrómetro FT-IR/FT-NIR Spectrum 400 PerkinElmer*.

Análisis mecánico – dinámico (DMA).

Se realizó un análisis mecánico para determinar las diferencias en sus características mecánicas en deformación y su resistencia dada por el comportamiento viscoelástico. Se utilizó un equipo Analizador Mecánico Dinámico *TA Instruments Q800*.

Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Las imágenes de AFM fueron obtenidas con un microscopio de fuerza atómica *Nanosurf easyScan2 Flex AFM*. Los valores de rugosidad obtenidos proporcionan información adicional sobre la superficie de las membranas. Tomando en consideración que el área de análisis es extremadamente pequeña con respecto al total, se realizaron numerosos barridos en modo *no tapping* en la superficie de la membrana. *Tasa de intercambio protónico.*

La tasa de intercambio protónica se calculó con un dispositivo diseñado en el laboratorio, el cual se muestra en la Figura 1.

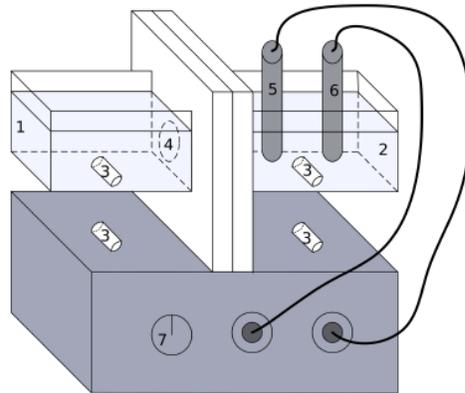
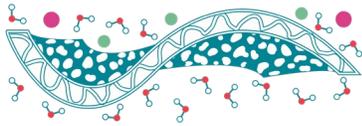


Figura 6. Sistema de dos celdas para evaluar la tasa de intercambio protónica (1 H₂SO₄, 2 NaSO₄, 3 Agitadores magnéticos, 4 Membrana, 5 Sensor de pH, 6 Sensor de temperatura)

Donde el depósito del lado derecho fue llenado con 200 mL de NaSO₄ 2 M, mientras que en el compartimento izquierdo fue llenado con 200 mL de H₂SO₄ 2 M. Durante toda la prueba el compartimento derecho fue monitorizado con ayuda de un sensor de pH conectado, mediante una interfaz, con un ordenador, el cual registró valores cada 30 segundos durante 24 h.

Se instaló un sistema para el control de temperatura, para evitar variaciones durante las mediciones. El área de la membrana expuesta a las soluciones fue de 28.27 cm². Dependiendo de la membrana, se registraron variaciones de tiempo en alcanzar el pH de equilibrio de las dos soluciones. Los resultados se calcularon de acuerdo a la ecuación:

$$\text{Tasa de intercambio protónica} = \frac{\Delta pH_{\text{inicial}} - \Delta pH_{\text{final}}}{A \cdot t \cdot L} \times \text{Número de Avogadro}$$

Donde: $\Delta pH_{\text{inicial}}$: pH registrado al inicio, ΔpH_{final} : pH registrado al final, A : área de la membrana, t : tiempo, L : espesor de la membrana.

Resultados y Discusiones

El porcentaje de absorción de agua, grado de hinchamiento, densidad de carga superficial y composición de las membranas sintetizadas se muestran en la Tabla 1, se caracterizó una membrana comercial de Nafion 117[®] para comparar los resultados de las membranas sintetizadas.

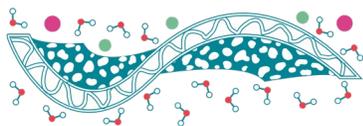


Tabla 2. Resultados de la absorción de agua, grado de hinchamiento y SCD de las membranas sintetizadas.

Membrana	Nombre	Concentración (% peso)	Absorción de agua (%)	Grado de hinchamiento (%)	SCD (meq Na ⁺ /m ²)
PVDF/SPEES/Nafion	M1	12%/2%/2%	39.62	32	66.58
NR50 [®]	M2	10%/3%/3%	36.11	24	91.66
PVDF/PES/Nafion	M3	12%/2%/2%	24.16	22	45.83
NR50 [®]	M4	10%/3%/3%	18.62	10	48.33
Nafion [®]	Nafion [®]	Membrana comercial	15.82	4	77.50

De las membranas sintetizadas, las membranas M1 y M2 presentaron una mayor absorción de agua, al igual que un mayor grado de hinchamiento. Dichas membranas poseen en su composición SPEES, mientras que las membranas M3 y M4 tienen una menor capacidad y contiene en su composición PES, lo cual indica que la integración del SPEES aporta a la membrana una mejor capacidad de absorción de agua, este parámetro está relacionado con la porosidad del material, así como con la composición química en la superficie, que a su vez determina la hidrofiliicidad/hidrofobicidad de la película, debido a los grupos -SO₃H capaces de disociarse interaccionando con las moléculas de agua. Los resultados obtenidos de la densidad de carga superficial muestran que valores las membranas M1 y M2, tienen mayor capacidad de carga negativa en la superficie, en comparación a la membrana comercial, esta característica favorece para un mayor intercambio protónico.

Espectros FT-IR

Para corroborar las diferencias en la composición química superficial de las membranas se utilizó FT-IR, los resultados se muestran en la Figura 2. De acuerdo con los espectros de IR, las señales que aparecen hacia 1,490 cm⁻¹, 1,500 cm⁻¹ y 1,580 cm⁻¹ corresponden a los polímeros sulfonados, el resto de las señales hacia la región de 600 a 900 cm⁻¹ corresponden a los polímeros de las membranas compuestas.

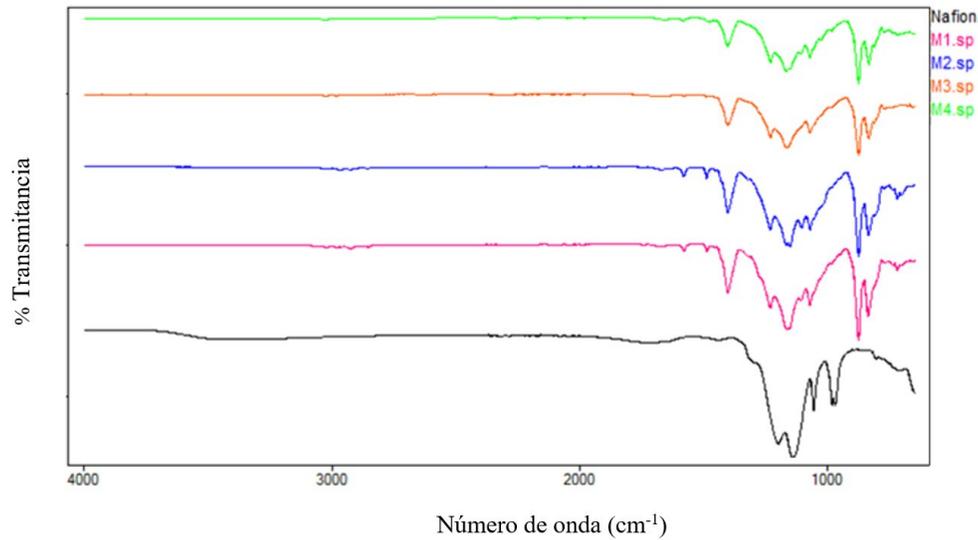
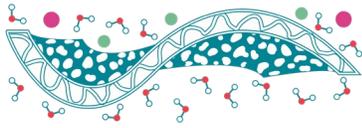


Figura 7: Espectros IR de las membranas sintetizadas.

Tasa de intercambio protónico

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la tasa de intercambio protónico de las membranas compuestas con Nafion NR50[®], los cuales muestran valores superiores en comparación con la membrana comercial de Nafion, lo cual indica un buen transporte del protón entre la membrana, estos resultados dan un indicio de la resistividad de las membranas sintetizadas.

Tabla 2. Resultados de tasa de intercambio protónico.

Nombre	Tasa de intercambio protónico
	$\left(\frac{\text{H}^+}{\text{cm}^2 \text{ s } \mu\text{m}}\right)$
M1	5.49×10^{15}
M2	6.24×10^{15}
M3	1.59×10^{15}
M4	3.38×10^{16}
Nafion [®]	4.39×10^{15}

Análisis mecánico-dinámico.

El análisis mecánico dinámico de las membranas sintetizadas se muestra en la Figura 3, en la gráfica se puede observar que las membranas que contienen en su composición SPEES (M1 y M2) resisten un mayor esfuerzo en comparación con la membrana de Nafion comercial; no obstante, su capacidad de deformación ante el esfuerzo es muy baja, esta propiedad es importante considerando la aplicación, ya que tiene que ver con las condiciones de operación.

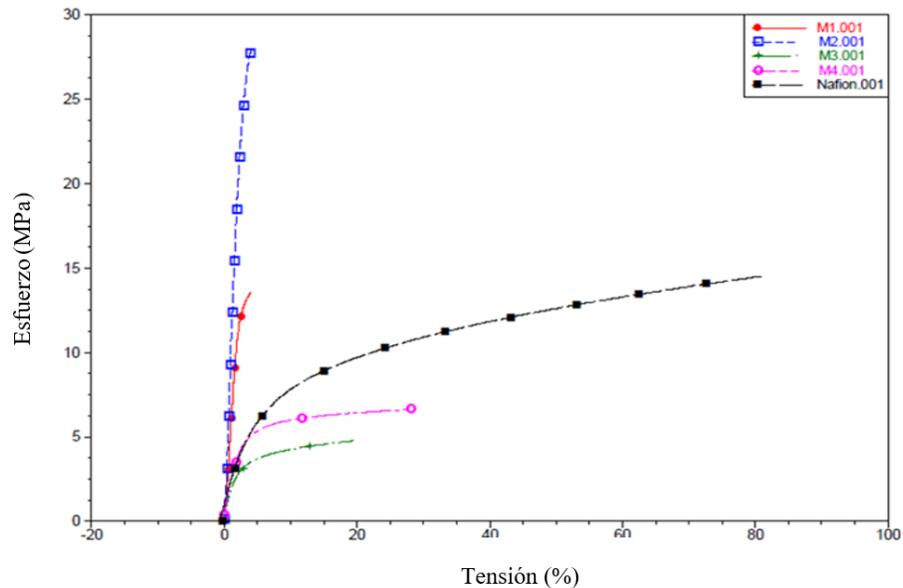
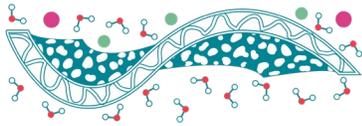


Figura 8. Gráfica del análisis mecánico- dinámico de las membranas sintetizadas.

Microscopia de fuerza atómica.

En la Figura 4 se muestran las imágenes de AFM obtenidas, se observa que las membranas sintetizadas muestran un valor de rugosidad más alto en comparación con la membrana comercial de Nafion, atribuido al método de preparación por *casting knife*, además de que durante la inversión de fase se empleó atmósfera de aire. Esta rugosidad puede afectar la disponibilidad de sitios en la superficie, así como la hidrofiliicidad de la misma. En la Tabla 3 se reportan los valores de la rugosidad media de las membranas sintetizadas.

Tabla 3. Rugosidad promedio de las membranas sintetizadas

Nombre	Rugosidad media RMS (nm)
M1	495.98
M2	287.27
M3	197.04
M4	291.07
Nafion	72.10

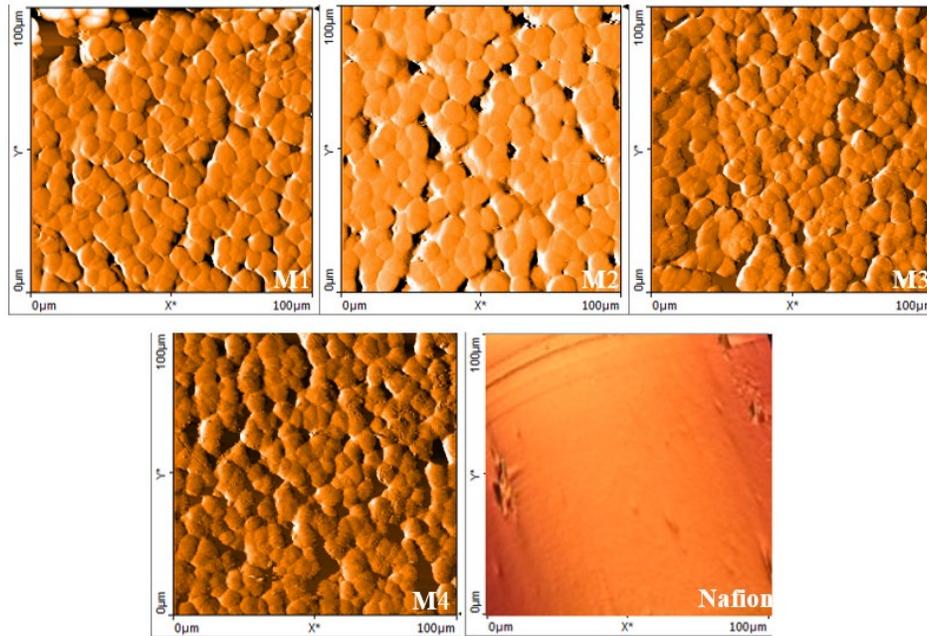
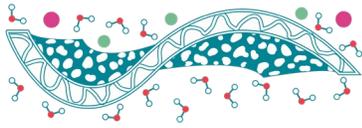


Figura 9. Imágenes AFM de las membranas sintetizadas.

Conclusiones

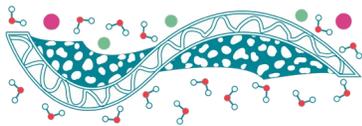
Se lograron sintetizar 4 membranas con diferentes composiciones químicas, a partir de PVDF, SPEES, PES y Nafion NR50[®]. La densidad de carga en la superficie depende de diferentes factores, siendo uno de los más importantes la composición química de la misma (presencia de grupos funcionales/sitios activos), lo cual fue corroborado mediante espectroscopía FT-IR, observándose señales características de los más importantes relacionados con los polímeros utilizados.

La morfología de la superficie varió con la composición química de la membrana, presentándose membranas aparentemente más porosas y otras más densas.

Los resultados de la tasa de intercambio protónico sugieren una buena capacidad de transporte de protones a través de las membranas sintetizadas, de las cuales la M1, M2 y M4 presentan una menor resistencia en comparación con la membrana comercial.

Las propiedades que presentan las membranas sintetizadas resultan de la combinación de efectos fisicoquímicos logrados mediante la mezcla de diferentes polímeros, donde unos confieren mayor capacidad de intercambio de iones (por ejemplo SPEES), otros mayor estabilidad química (por ejemplo PES) y mayor hidrofobicidad con excelente estabilidad térmica y resistencia mecánica.

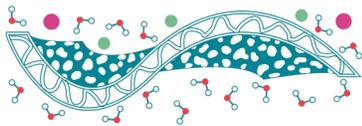
Los resultados de la tasa de intercambio protónico muestran que las membranas sintetizadas pueden tener un desempeño igual o mejor en algún dispositivo de conversión de energía, sin embargo los resultados del análisis mecánico-dinámico muestran que las membranas M1 y M2 son adecuadas para



utilizarse en baterías de flujo, mientras que las membranas M3 y M4 son recomendadas para uso en celdas de combustible, esto debido a las condiciones de presiones que se emplean en ambos sistemas.

Referencias

- Dehghani-Sani A., Tharumalingam E., Dusseault M., Fraser R. (2019). *Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries*, Renewable And Sustainable Energy Reviews **104**, 192-208.
- Del Carmen Clemente Jul M. (2012). *Comparación de tecnologías de almacenamiento energético provenientes de energías renovables*, Anuales de la Real Academia de Doctores de España, **16(1)**:29-49.
- Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M. (2011). *Electrical energy storage for the grid: A battery of choices*, Energy Systems **334**, 928-935.
- Gao Q., Wang Y., Xu L., Wei G., Wang Z. (2009). *Studies on SPEEK/PES-C and SPEEK/SPES-C blend proton-exchange membranes*, Acta Polymerica Sinica **9**, 45-52.
- Guney M., Tepe Y. (2017). *Classification and assessment of energy storage system*, Renewable and Sustainable Energy Reviews **75**, 1187-1197.
- Kumar P., Jagwani S., Kundu P. (2016). *A study on the heat behaviour of PEM, prepared by incorporation of crosslinked sulfonated polystyrene in the blend of PVdF-co-HFP/Nafion, for its high temperature application in DMFC*, Materials Today Communications **2**, e1-e8.



Separación de fluoruros del agua potable en el municipio de Ojocaliente Zacatecas, empleando perlas de gel de quitosano

M.V. Sandoval Alvarado¹, R. Conejo Flores¹, J. Guzmán Pantoja², J.M. García González^{1,*}

¹ Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Zacatecas, Zac.

² Gerencia de Refinación de Hidrocarburos, Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos, Instituto Mexicano del Petróleo, Ciudad de México, México

*Autor de correspondencia: jmgarcia@uaz.edu.mx

Palabras clave: perlas de gel de quitosano, sorción, fluoruros, isothermas de adsorción.

Resumen

En México, millones de personas padecen efectos en salud provocados por agua de consumo de mala calidad; contaminada principalmente por elementos químicos tóxicos, como es el caso del flúor y sus compuestos (Ortiz, 2015).

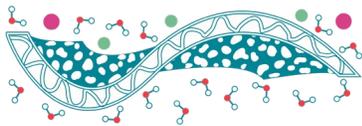
La normatividad mexicana establece como concentración máxima permisible 1.5 mg/L de flúor en el agua de abastecimiento público (NOM -127-SSA1-1994) y 0.7 mg/L como máximo permisible para agua embotellada (NOM041-SSA1-1993) (Alarcón *et. al*, 2002).

Para poder prevenir los daños que puede causar el flúor mencionados con antelación, existen diversos métodos para la remoción de los fluoruros en diversos efluentes de agua, los cuales se pueden dividir en dos grupos: métodos de remoción de alto costo y métodos de remoción de bajo costo (Trejo & Hernández, 2004).

El quitosano, sorbente elegido para esta investigación, es uno de los pocos polisacáridos catiónicos naturales que dentro de sus principales ventajas se encuentra que es un polímero biodegradable, no tóxico, semipermeable y biocompatible, debido a que se extrae de la quitina que se encuentra en el exoesqueleto de algunos crustáceos o insectos y en paredes celulares de ciertos hongos como los ascomicetos y en algas como las diatomeas (Martínez, 2009). La estructura del quitosano cuenta con grupos aminos que hacen que sea un material versátil que permite realizar la sorción de los fluoruros.

El objetivo de este estudio es analizar la viabilidad de remoción de fluoruros del agua potable del municipio de Ojocaliente en el estado de Zacatecas utilizando perlas de gel de quitosano.

El material utilizado en el proceso experimental consiste en perlas de gel de quitosano elaboradas en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Agua potable de la ciudad de Ojocaliente, Zac., y kits para las pruebas fisicoquímicas de caracterización. La metodología empleada se divide en diferentes etapas como: recolección de muestras de agua potable y su caracterización, posteriormente se realiza la determinación de la capacidad de sorción de las perlas de gel de quitosano.



En la Tabla que se presenta a continuación (Tabla 1), se describen los principales parámetros en torno a la caracterización fisicoquímica realizada a las muestras del agua que se obtuvieron en la ciudad de Ojocaliente, Zac.; se observa que la cantidad de compuestos de flúor y el pH se encuentran fuera de los límites permisibles que demarca la norma para el consumo humano.

Tabla 1. Resultados de la caracterización inicial del agua potable de la ciudad de Ojocaliente, Zac.

Evaluación	Valor
Dureza (ppm)	136.80 ± 4.500
pH	9.766 ± 0.030
Conductividad (Ms)	0.35 ± 0.036
Cloruros (ppm)	30.0 ± 0.000
Temperatura (°C)	19.10 ± 0.191
Fluoruros (ppm)	3.90 ± 0.735

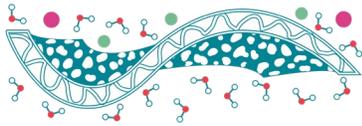
Para determinar la capacidad de sorción de las perlas de gel de quitosano, se tomó una alícuota de 150 mL la cual se dividió en tres matraces de 50 mL, se les agregó 0.3 gramos de perlas a cada uno. Se agitaron a 100 rpm durante ocho horas. La capacidad obtenida fue de 0.067 mg de compuestos de flúor/g de perla. El porcentaje de compuestos de flúor retirado en una etapa de separación mediante las perlas de gel de quitosano fue del 11.11%.

Con base en los resultados obtenidos se requieren como mínimo seis etapas para alcanzar el límite permisible. Por lo tanto, se debe realizar un análisis de viabilidad económica por la cantidad del efluente que se tiene que tratar por día para el consumo de la población en el municipio de Ojocaliente, Zac.; además de la determinación de ciclos de sorción-desorción, así como el tiempo de vida media del material en la operación.

Introducción

El agua es uno de los recursos más importantes para la vida en el planeta; nosotros, como seres humanos dependemos de ella no solo para consumo doméstico, también para poder dar funcionamiento y continuidad a actividades agrícolas e industriales (SEMARNAT, 2012).

Al hablar de contaminación de agua, podemos mencionar que esta puede ser tanto de origen natural o provocada por el hombre; la primera problemática, se debe a que los diversos lugares donde se puede encontrar almacenada (presas, ductos, pozos, etc.) pueden estar contaminados con diferentes elementos químicos, sin olvidar el arrastre de partículas que se presentan con las gotas de lluvia u otros residuos vegetales; otro posible elemento para la contaminación del recurso natural, es la provocada por el hombre esta a su vez se puede llamar puntual; ya que se origina en un foco emisor determinado afectando una zona concreta (Sánchez, 2000).



El flúor es uno de los elementos que a altas concentraciones puede dañar la calidad del agua de consumo humano, hecho por el que en la presente investigación se abordará más a fondo. De forma natural, puede ser encontrado en minerales como la fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) y fosforita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Es uno de los más comunes en la corteza terrestre y por eso su presencia en el agua se debe principalmente a la infiltración y disolución del suelo y rocas que lo contienen.

El agua superficial se encuentra contaminada con diferentes tipos de microorganismos y compuestos químicos, mientras que el agua subterránea (Núñez, 1999), está en contacto con minerales de los que se disuelven elementos como arsénico y flúor. Estos dos elementos se encuentran dentro de las diez sustancias más estudiadas por sus efectos en salud en el mundo (Ortiz, 2015, p.3).

La calidad del agua en México es un tema que poco se discute ante un problema mayor como lo es la escasez del vital líquido; sin embargo, al no exigir abasto del recurso natural con la calidad adecuada para su ingesta, se ha permitido que millones de habitantes sufran efectos que ponen en peligro la salud, lo anterior derivado del consumo de agua contaminada; como es el caso del municipio de Ojocaliente, Zacatecas.

Aunque el contexto del presente estudio se centra en dicho municipio, no es el único Estado con problemática con relación a la contaminación de recursos naturales como el agua; en Estados como: Baja California Norte, Durango, Aguascalientes, Guanajuato, Sonora, Chihuahua, Chiapas, Coahuila, Nuevo León, Sinaloa, San Luis Potosí, Jalisco, Michoacán, Querétaro, México, Hidalgo, Chiapas y Puebla, han sido reportadas concentraciones arriba de las establecidas en la norma NOM-127-SSA, misma que presenta los límites permisibles de algunos elementos presentes en el efluente.

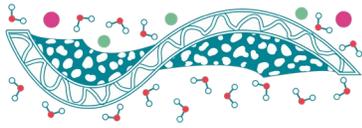
La ingesta de flúor a bajas concentraciones (≤ 1 mg/L), se considera benéfica por su capacidad de prevenir la caries dental; sin embargo, el consumo prolongado de agua con altos contenidos de flúor puede dar lugar a la fluorosis dental y de huesos y si la concentración es muy alta, puede originar serios daños a la salud, tales como fragilidad de los huesos, e incluso rigidez total y deformación ósea (ONU, 1990).

Las enfermedades o padecimientos mencionados tendrán que tomar en cuenta factores que tengan influencia en el grado de absorción de los fluoruros en las personas, como la edad, el tiempo de exposición, dosis, estado nutricional, entre otros.

El objetivo del presente estudio es analizar la viabilidad de la remoción de fluoruros del agua potable del municipio de Ojocaliente en el estado de Zacatecas utilizando perlas de gel de quitosano.

Antecedentes

Hernández *et al.* (2007), utilizan carbón de hueso para remover los fluoruros del agua. Ayoob *et al.* (2008); Mohapatra *et al.* (2009); Bhatnagar *et al.* (2011) y Zúñiga (2017) realizaron estudios similares.



Aliota *et al.* (2008), utilizan alumbre para disminuir los niveles de fluoruros en agua, por precipitación. La eficiencia del método es de un 90% en la disminución del halógeno. En este mismo trabajo se propone otro método de precipitación utilizando $Mg(OH)_2$; en este método se forma un precipitado insoluble, lo cual genera altas cantidades de lodos. La eficacia del método es mayor al 90%.

Camacho *et al.* (2013) utilizan adsorbentes sintéticos y naturales para la remoción de flúor y arsénico del agua, el método que utilizan es el de Yoldas (usado para sintetizar alúmina activada granular tipo sol-gel). Los resultados mostraron que al utilizar las isoterma de Freundlich y Langmuir, el coeficiente de correlación para el flúor fue 0.979 y para el arsénico de 0.981.

Marco Teórico

La sorción es el proceso en el cual se realiza la captura de sustancias solubles presentes en una solución por una interfase adecuada. Metcalf & Eddy (2003) define la interfase como el espacio que puede encontrarse entre un líquido y un gas, un sólido u otro líquido. La medida de la posición de equilibrio en el proceso de sorción está en función de la concentración del soluto, la naturaleza de los solutos competitivos, la concentración y la naturaleza de la solución. La forma preferida de expresar esta distribución consiste en expresar la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente sólido como una función de la concentración del soluto que permanece en solución en equilibrio; a una temperatura fija. Una expresión de este tipo son las isoterma de adsorción (Weber, 2003). La variación de la cantidad de adsorción por unidad de masa con la concentración puede representarse por los modelos desarrollados por Henry, Langmuir y Freundlich y otros, las cuales son las expresiones matemáticas más empleadas para describir los datos experimentales de una isoterma (Félez, 2009).

El modelo teórico más simple para la adsorción en monocapa es el de Langmuir:

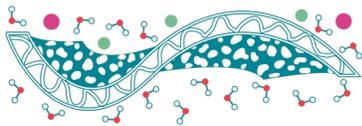
$$\frac{M_A}{M_0} = \frac{K C_A}{1 + K C_A} \quad (1)$$

Donde; C_A es la concentración de A en la fase fluida, M_0 es la concentración máxima de A retenido por el adsorbente, M_A es la concentración de A retenido por el adsorbente y K es la constante de adsorción (Douglas, 1984).

Otro modelo es el propuesto por Freundlich:

$$M_A = k C_A^{1/n} \quad (2)$$

Donde; M_A es la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente para la concentración C_A , k es la constante de Freundlich que depende de la temperatura para cada pareja de adsorbente/adsorbato y n es la constante de origen empírico sin ningún nombre específico (Ibarz, 2003).



Por último, el modelo de Henry en el cual la fase adsorbida se comporta como un gas ideal en una fase bidimensional:

$$M_A = k C_A \quad (3)$$

Donde; M_A es la cantidad de soluto adsorbido, por unidad de masa de adsorbente para la concentración C_A ; k es la constante de Henry (López *et. al.*, 2008).

Con lo que respecta a la cinética de la adsorción y principalmente de metales esta es influenciada por las reacciones de sorción y los pasos de transferencia de masa que gobiernan la transmisión de iones metálicos de la masa de la solución a los sitios activos en la superficie del sorbente; es decir, la difusión externa e interna. Para identificar el paso controlante en el mecanismo de la cinética de la adsorción se pueden considerar tres pasos principales:

1. Transferencia de masa de los iones metálicos desde la solución a la superficie del adsorbente.
2. Sorción de los iones metálicos en los sitios activos.
3. Difusión interna del ion en la partícula adsorbente.

Para el análisis de la cinética se ha utiliza el modelo cinético de pseudo primer orden propuesto por Lagergren (Bauman, 1994), el cual se define mediante la siguiente ecuación:

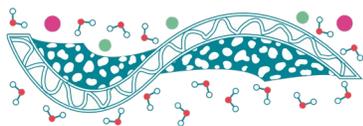
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden; q_t es la cantidad adsorbida a tiempo t ; t es el tiempo y q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio.

Materiales y Métodos

En una primera etapa y con la finalidad de identificar la viabilidad del proceso de separación a utilizar y corroborar la problemática latente que existe en el municipio de Ojocaliente, Zac.; se siguió la siguiente serie de elementos metodológicos, que serán la guía para el análisis, experimentación y obtención e interpretación de resultados, con la premisa principal de identificar con ello, la factibilidad o rechazo del proceso a aplicar.

- I. Recolección de muestras de agua potable en el municipio de Ojocaliente, Zacatecas.
- II. Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua. Se tomaron en cuenta los límites permisibles establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.
- III. Determinación de la capacidad de adsorción de las perlas de gel de quitosano.
- IV. Obtención del modelo de isoterma de adsorción
- V. Obtención de la cinética de adsorción.



El material empleado fue: perlas de gel de quitosano elaboradas en el Instituto Mexicano del Petróleo. Agua potable de la ciudad de Ojocaliente, Zac., y kits para las pruebas fisicoquímicas de caracterización.

Resultados y Discusiones

En un primer momento (Tabla 2), se presenta la caracterización fisicoquímica realizada a las muestras del agua que se obtuvieron en la ciudad de Ojocaliente, Zac.; se observa que la cantidad de compuestos de flúor y el pH están arriba de la norma para el consumo humano.

Tabla 2. Resultados de la caracterización inicial del agua potable de la ciudad de Ojocaliente, Zac.

Evaluación	Valor
Dureza (ppm)	136.80 ± 4.500
pH	9.766 ± 0.030
Conductividad (Ms)	0.35 ± 0.036
Cloruros (ppm)	30.0 ± 0.000
Temperatura (°C)	19.10 ± 0.191
Fluoruros (ppm)	3.90 ± 0.735

Para determinar la capacidad de sorción de las perlas de gel de quitosano, se tomó una alícuota de 150 mL, la cual se dividió en tres matraces de 50 mL, se les agregó 0.3 gramos de perlas a cada uno. Se agitaron a 100 rpm durante ocho horas. La capacidad obtenida fue de 0.067 mg de compuestos de flúor/g de perla. El porcentaje de compuestos de flúor retirados en una etapa de separación mediante las perlas de gel de quitosano fue del 11.11%.

Para las isotermas de adsorción se definieron mezclas de agua, previamente muestreada en el municipio de Ojocaliente, Zac. con agua desionizada. La concentración de las alícuotas en ppm de compuestos fluorados fueron: 0.2, 0.4, 1.1, 2.1, 4.7, 4.9 respectivamente. Se colocaron en agitación a una temperatura promedio de 19°C y 100 rpm y con 0.5g de perlas de gel de quitosano. Los ajustes a los modelos de isotermas se presentan a continuación (Figura 1).

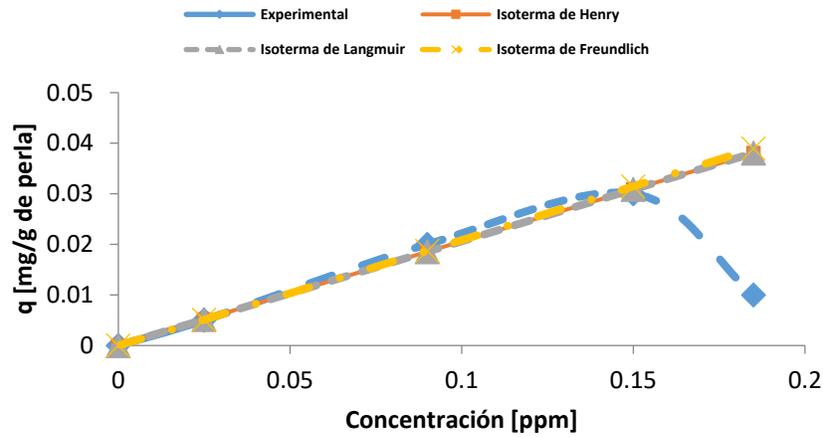
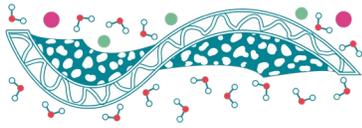


Figura 1. Ajuste de los datos experimentales a los modelos de isoterma.

Seguido del gráfico anterior (Figura 1), se presentan los parámetros para cada uno de los modelos ajustados, así como, los coeficientes de Pearson para cada uno de ellos (Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros de los modelos de isoterma utilizados en este trabajo

Isoterma	K	q_m	n	Coficiente de Pearson	Error Típico [%]
Henry	0.2035			0.995	0.46
Langmuir	0.0220	9.3809		0.975	0.49
Freunlich	0.2161		0.9843	0.961	0.56

De acuerdo al Coeficiente de Pearson el mejor modelo que representa a los datos experimentales es el presentado por Henry.

Para la cinética se prepararon tres alícuotas de 100 mL con 1 g de perlas de gel de quitosano cada una, la concentración inicial fue la del agua muestreada y se pusieron en agitación. Se tomaron muestras cada 15 minutos, hasta que la concentración no cambio. En la Figura 2, se presentan los resultados obtenidos en estas pruebas.

El modelo cinético de pseudoprimer orden ajusta los datos experimentales en un 96.05%, considerando para este estudio un buen ajuste.

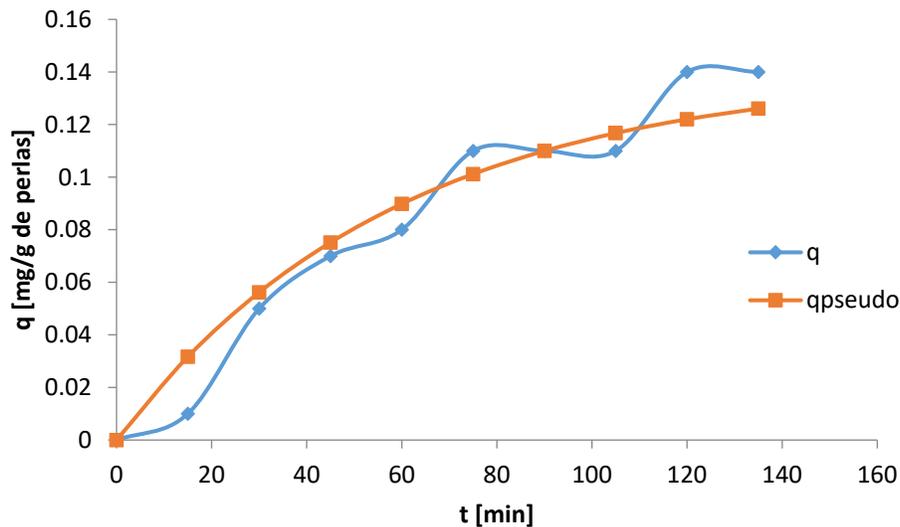


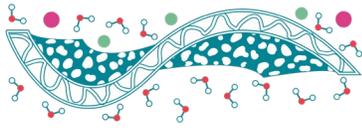
Figura 2. Ajuste de los datos experimentales a un modelo de Pseudo-primero Orden.

Conclusiones

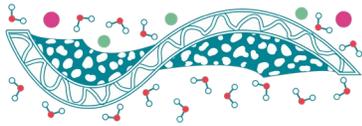
De acuerdo con los resultados obtenidos, se requieren como mínimo seis etapas para alcanzar el límite permisible. Por lo tanto, se deberá realizar un análisis de viabilidad económica por la cantidad de agua que se tiene que tratar por día, con el objetivo principal de obtener agua para el consumo de la población en la ciudad de Ojocaliente, Zac.; además de la determinación de ciclos de sorción-desorción, así como el tiempo de vida media del material durante el proceso de separación aplicado.

Referencias

- Alarcón Herrera M.T., Martín Domínguez A., Martín Domínguez I.R. (2002). *Concentración de flúor en el agua potable: su relación en la fluorosis dental*, XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México.
- Atkins P.W. (1999). *Química Física* (6ta edición). Barcelona, Ediciones Omega S.A.
- Burillo J.C., Cardona A., Castro-Larragoitia J., Montes I. (2017) *Caracterización y modelación hidrogeoquímica de lixiviados mineros de San Luis Potosí, S.L.P. México*, Bol. Soc. Geol. Mex. **69**(3), 637-654.
- Conejo F.R., (2012). *Estudio Técnico de la Factibilidad del agua de la mina "El Edén", para uso industrial o doméstico en el Estado de Zacatecas*. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, México.
- Díaz de A.D.E., Villarán V.M.C., Río P.F., Ramírez L.C.A., Lorenzo I.L. (2007). *Adsorbentes Basados en Quitosano y Alginato Sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu⁺², Pb⁺², Cr⁺³, y Co⁺²*, Revista Iberoamericana de Polímeros **8**(1).



- Félez Santafé, M. (2009). *Situación actual del estado de la depuración biológica. Explicación de los métodos y sus fundamentos*, Tesis de Maestría, Universitat Politècnica de Catalunya, España.
- Jothiramalingam R., Lien L.S. (2011). *Alumina and chitosan type bio-additive modified electronic wastes ludge for heavy metal stabilization by microwave heating*. Special issue on frontiers in industrial and environment biotechnology **2**(3), 13-18.
- Lagergren S., Bauman (1994) *Zur theorie der sogenannten adsorptiongelösterstoffe*. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. **24**(4), 1-39.
- Martínez Camacho A. P. (2009). *Propiedades estructurales y fungistáticas de biopelículas de quitosano obtenido de ensilados de desecho de camarón*, Tesis de Maestría, Universidad de Sonora, México.
- Metcalf & Eddy. (2003). *Ingeniería Sanitaria: Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales* (2da edición), Barcelona, Editorial Labor S.A.
- Miguel Arias J., Paternina E., Barragán D., (2009) *Adsorción física sobre sólidos: aspectos termodinámicos*, Química Nova **32**(5), 1350-1355,
- Murillo Y.S., Giraldo L., Moreno J.C. (2011) *Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-Vis.*, Revista Colombiana de Química **40**(1), 91-103
- Nguyen C. (2001) *The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description*, Carbon **39**(9), 1327-1336.
- Ortiz P. D. M. (2015). *El agua potable para el consumo humano*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Laboratorio de Bioquímica, Facultad de Medicina, México.
- Pinzón-Bedoya M.L., Vera Villamizar L.E. (2009). *Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja*, Dyna. **76**(160), 95-106.
- Sánchez, L.E. (2000). *Control de la contaminación de las aguas. II Curso internacional de aspectos geológicos de protección ambiental*, UNESCO. Campinas, SP. Brasil, 265-281.
- SEMARNAT. (2012). *Informe de la Situación de la situación del Medio Ambiente en México*. Cd de México, Semarnat.
- Ruthven D.M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Canadá, John Wiley & Sons.
- Trejo V.R., Hernández M.V. (2004). *Estado del arte de la remoción de fluoruros del agua*, Conciencia Tecnológica **25**, 2-3.
- Weber, W.J. (2003). *Control de la calidad del agua: Procesos Físicoquímicos*. España, Reverté.



Estudio comparativo de tres membranas utilizadas en un sistema de filtración para potabilizar agua de pozo

I.E. Villegas Mendoza*, M. Piña Soberanis, J.A. Bañuelos Díaz

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Paseo Cuauhnáhuac 8532, Colonia Progreso, Jiutepec, Morelos. C.P. 62550

*Autor de correspondencia: ivan_villegas@tlaloc.imta.mx

Palabras clave: Membranas; Nano-filtración; Ósmosis inversa; Potabilización.

Introducción

El agua potable es la necesidad más grande para la vida humana. El desarrollo de la sociedad reclama cada vez más agua, pero no solo a veces el vital líquido escasea, sino que su calidad en los puntos donde se encuentra y capta, desgraciadamente se ha ido deteriorando día a día con el propio desarrollo, esto obliga a un tratamiento cada vez amplio y complejo técnicamente (Eaton & Franson, 2015). El tratamiento mediante membranas presurizadas se perfila como el más apropiado para potabilizar agua de pozo contaminada con sólidos disueltos totales. Dicho proceso es eficiente para la remoción de sulfatos, dureza total, sólidos disueltos totales, sodio, arsénico, entre otros contaminantes disueltos, dependiendo del nivel de rechazo iónico de las membranas utilizadas y de la presión aplicada en el proceso. En la Figura 1 se muestra un diagrama de filtración según procesos, el cual muestra que, a diferencia de la filtración convencional, los procesos de membrana presurizada, específicamente la nanofiltración y la ósmosis inversa, remueven sólidos disueltos (Letterman, 1999).

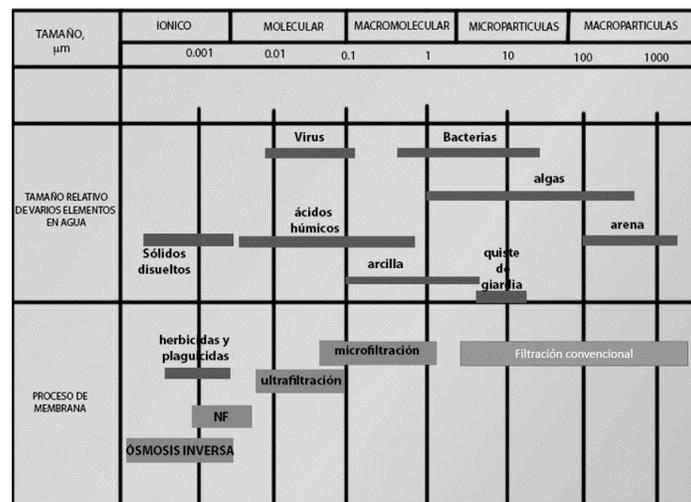
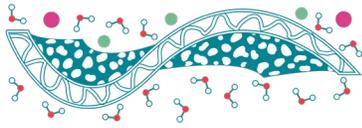


Figura 1. Diagrama de filtración según procesos.



El objetivo de este estudio es evaluar tres tipos de membranas (dos de nanofiltración y una de ósmosis inversa) para potabilizar agua de un pozo contaminado con turbiedad, sulfatos, dureza total, sólidos disueltos totales, hierro y manganeso.

Materiales y Métodos

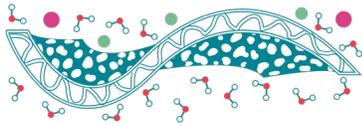
Para llevar a cabo la evaluación de las membranas con diferente capacidad de rechazo nominal de sales, a fin de determinar la eficiencia de remoción de los contaminantes clave (sulfatos, dureza, y sólidos disueltos totales) y calcular los costos de operación asociados (energía y reactivos), primeramente, se recolectó agua del pozo contaminado y se trasladó al laboratorio de filtración por membranas del IMTA. Para realizar las pruebas experimentales, se determinó la calidad del agua mediante el análisis de los parámetros que marca la Modificación del año 2000 de la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (NOM-127). Enseguida se realizó la evaluación de tres tipos de membranas (2 de nanofiltración y 1 de ósmosis inversa), de diferente capacidad de remoción de sales y consumo energético descritas en la Tabla 1, utilizando un equipo piloto de filtración por membranas.

Tabla 1. Membranas evaluadas.

Núm.	Proceso	Membranas evaluadas Tipo	Rechazo de sales (%)
1	Ósmosis inversa	Composito de poliamida (CPA5-LD-4040 HYDRANAUTICS)	99.7
2	Nanofiltración de alta presión	Composito de película delgada de poliamida (NE 4040-90 LENNTECH)	85-95
3	Nanofiltración de baja presión	Composito de película delgada de poliamida (NE 4040-70 LENNTECH)	40-70

La planta piloto de filtración por membranas utilizada para realizar la evaluación (Figura 2) tiene capacidad para tratar un caudal de ~ 1 L/s. El equipo utiliza 18 membranas de 4" de diámetro por 18" de longitud que se colocan dentro de seis vasijas de alta presión (tres membranas en cada vasija). El arreglo de membranas (2:2:1:1) permite obtener factores de recuperación $\geq 70\%$, que corresponde a los niveles de recuperación típica de operación de sistemas a gran escala. La planta está equipada con medidores de caudal, medidores de presión, sistema de limpieza en sitio, lámpara ultravioleta para protección biológica, filtro cartucho para protección de las membranas por sólidos suspendidos, bomba dosificadora de reactivo antiincrustante y variador de frecuencia para regular la presión del sistema.

El tren fue el siguiente (Figura 2): el agua cruda primeramente pasó a través de un filtro de arena para remover la turbiedad y el hierro que se encontraba particulado, posteriormente el agua se desinfectó mediante una lámpara de luz UV, esto para evitar la entrada de microorganismos que pudieran colonizar y dañar las membranas. Una vez que el agua pasó por la lámpara UV, se le adicionó un reactivo antiincrustante para evitar la presencia de depósitos/ incrustaciones en las membranas.



Posteriormente el agua se filtró mediante cartuchos de polipropileno con diámetro de poro de 5 micras antes de ingresar al sistema de membranas.

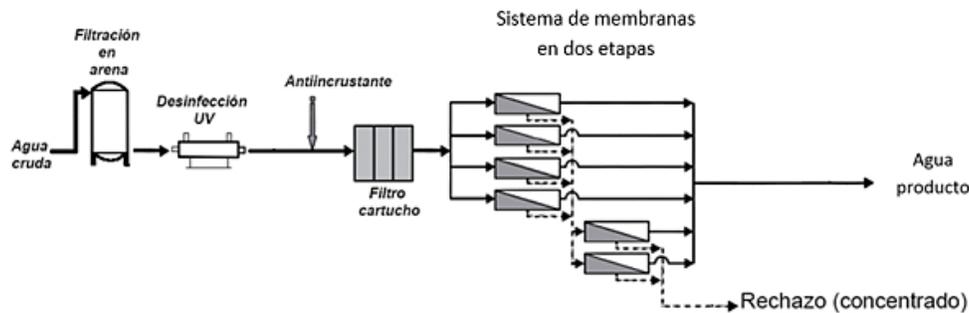


Figura 2. Diagrama del tren de tratamiento utilizado

Resultados y Discusiones

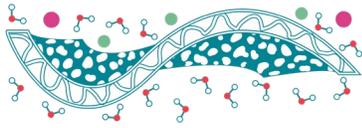
El agua cruda presentó contaminación por turbiedad, sulfatos, dureza total, sólidos disueltos totales, hierro y manganeso. La Tabla 1 muestra los parámetros de calidad del agua que excedieron los límites establecidos en la NOM-127.

Tabla 2. Parámetros de calidad del agua cruda

Parámetro	Unidades	Límite permisible según NOM 127
Turbiedad	7.73	5
Sulfatos	1670.5 mg/L	400
Dureza total	2093.1 mg/L CaCO ₃	500
Sólidos disueltos totales	3496 mg/L	1000
Manganeso	0.29	0.15
Hierro	1.5 mg/L	0.3

El empleo de cualquiera de los tres tipos de membranas evaluadas en el estudio permitió obtener agua potable de conformidad con la modificación del año 2000 a la NOM-127-SSA1-1994, sin embargo, se encontraron ventajas técnicas y económicas de utilizar membranas de nanofiltración de baja presión y baja capacidad de rechazo de sales (~70 psi y ~40-70% de rechazo de iones monovalentes respectivamente).

El empleo de la membrana de nanofiltración de baja presión permitió obtener el menor costo de operación del sistema de tratamiento (que fue de \$3.47/m³ (ver Tabla 3), el cual integra los costos asociados a energía, reactivos químicos y otros consumibles (membranas).



Otra de las ventajas que se obtuvo al utilizar membranas de nanofiltración de baja presión fue que, a diferencia de las otras dos membranas evaluadas, el agua producto contuvo concentraciones de bicarbonatos, sólidos disueltos, dureza y pH tales que permitieron obtener un agua químicamente estable, sin tendencia a provocar corrosión en el sistema de distribución, ni problemas de salud por la ausencia de iones. Esto evita la necesidad de adicionar sistemas de remineralización, los cuales hacen más complejo el sistema, además de incidir en el costo de operación.

Finalmente, a partir de los resultados de las pruebas piloto, se obtuvieron los datos para en un trabajo posterior elaborar un diseño conceptual de un sistema de tratamiento.

Tabla 3. Costo de operación obtenido al utilizar diversos tipos de membrana

Tipo de membrana	Costo de operación (\$/m ³)
1	5.24
2	4.55
3	3.47

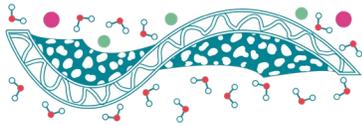
Conclusiones

La membrana que presentó mejores resultados fue la de nanofiltración de baja presión, ya que presentó dos ventajas:

- Menor costo de operación del sistema de tratamiento (\$3.47/m³)
- El agua que produce no requiere post-tratamiento (remineralización), debido a que el agua contuvo concentraciones de bicarbonatos, sólidos disueltos, dureza y pH tales que permitieron obtener un agua químicamente estable, sin tendencia a provocar corrosión en el sistema de distribución, ni problemas de salud por la ausencia de iones.

Referencias

- Eaton, A.D., Franson, M.A.H. (2015). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (21 ed.), American Public Health Association.
- Letterman R.D. (1999). *Water Quality and Treatment Handbook* (5th ed), New York, American Water Works Association and McGraw-Hill.



Diseño conceptual de una planta potabilizadora a partir de resultados de pruebas de tratabilidad empleando membranas

I.E. Villegas Mendoza, M. Piña Soberanis*

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Paseo Cuauhnáhuac 8532, Colonia Progreso, Jiutepec, Morelos. C.P. 62550

*Autor de correspondencia: mpina@tlaloc.imta.mx

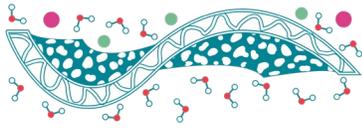
Palabras clave: Diseño; Potabilización; Membranas.

Introducción

En los últimos años, el tratamiento mediante membranas presurizadas se perfila como el más apropiado para potabilizar agua de pozo. Dicho proceso es eficiente para la remoción de sulfatos, dureza total, sólidos disueltos totales, sodio, arsénico, entre otros contaminantes disueltos, dependiendo del nivel de rechazo iónico de las membranas utilizadas y de la presión aplicada en el proceso. A diferencia de la filtración convencional, los procesos de membrana presurizada, específicamente la nanofiltración y la ósmosis inversa, remueven sólidos disueltos, que generalmente se encuentran presentes en los pozos de abastecimiento de nuestro país (Letterman, 1999). Existen distintos procesos de tratamiento que emplean membranas, lo que hace necesario realizar pruebas de tratabilidad con el agua de pozo y determinar la viabilidad técnica y económica del sistema de membranas, para posteriormente en base a los resultados obtenidos poder realizar un diseño conceptual de un sistema de potabilización que sea eficiente (Hoslett *et al.*, 2018).

Materiales y Métodos

En la primera parte del presente estudio, se evaluaron tres tipos de membranas (dos de nanofiltración y una de ósmosis inversa) para potabilizar agua de pozo utilizando un equipo de tratamiento de agua piloto observado en la Figura 1 variando los parámetros de operación (Tabla 1). Se analizó la calidad del agua del pozo antes y después del tratamiento para los parámetros identificados fuera de norma mediante métodos de campo. Posteriormente estos resultados fueron corroborados en un laboratorio acreditado ante la entidad mexicana de acreditación (ema). El empleo de cualquiera de los tres tipos de membranas evaluadas en el estudio permitió obtener agua potable de conformidad con la modificación del año 2000 a la NOM-127-SSA1-1994, sin embargo, se encontraron ventajas técnicas y económicas de utilizar membranas de nanofiltración de baja presión y baja capacidad de rechazo de sales (~70 psi y ~40-70% de rechazo de iones monovalentes respectivamente). Otra de las ventajas que se obtuvo al utilizar membranas de nanofiltración de baja presión fue que, a diferencia de las otras dos membranas evaluadas, el agua producto contuvo concentraciones de bicarbonatos, sólidos disueltos, dureza y pH tales que permitieron obtener un agua químicamente estable, sin tendencia a provocar corrosión en el sistema de distribución, ni problemas de salud por la ausencia de iones. Esto



evita la necesidad de adicionar sistemas de remineralización, los cuales hacen más complejo el sistema, además de incidir en el costo de operación.

En la segunda parte del estudio, una vez determinado el tipo de membrana más adecuado, se elaboraron diseños conceptuales para dos alternativas: una planta potabilizadora con capacidad para tratar un caudal de 3 L/s y otra con capacidad para tratar 0.16 L/s.



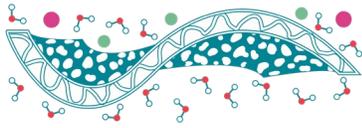
Figura 1. Equipo piloto

Tabla 1. Condiciones de operación del sistema piloto

Tipo de proceso	Presión de alimentación (psi)	Presión de línea de rechazo (psi)	Diferencia de presión (psi)	Caudal de alimentación (L/s)	Caudal de permeado (L/s)	Caudal de rechazo (L/s)	Recuperación (%)
Ósmosis Inversa	130	100	30	1	0.7	0.3	70
Nanofiltración de alta presión	80	58	22	1	0.7	0.3	70
Nanofiltración de baja presión	60	40	20	1	0.7	0.3	70

Resultados y Discusiones

Los resultados de las pruebas de tratabilidad permitieron elaborar el diseño conceptual para dos escenarios, determinando los criterios de diseño. Se determinó que se puede tratar un caudal de 3 L/s o 0.16 L/s del pozo que, como pretratamiento, deberá ser enviado a un filtro rápido empacado con arena de sílice/antracita, en el cual se removerá la turbiedad presente hasta obtener un valor ≤ 1 UTN y se retendrá el hierro que se encuentra particulado. Posteriormente se adicionará al agua un reactivo antiincrustante e ingresará a un sistema de nanofiltración en dos etapas, el cual contará con un filtro cartucho de 5 micras y una lámpara ultravioleta que protegerá a las membranas de microorganismos y



partículas suspendidas. Después, una bomba de alta presión presurizará y enviará el agua a las membranas de nanofiltración, donde ocurrirá un proceso de separación de sales. El permeado (agua producto) de la planta de 3L/s de capacidad de alimentación tendrá un caudal de 2.1 L/s, y se le dosificará hipoclorito de sodio como agente desinfectante antes de ser enviado al sistema de distribución. El rechazo (agua de deshecho) tendrá un caudal de 0.9 L/s, y se podrá disponer en el alcantarillado, como se observa el diagrama de proceso en la Figura 2.

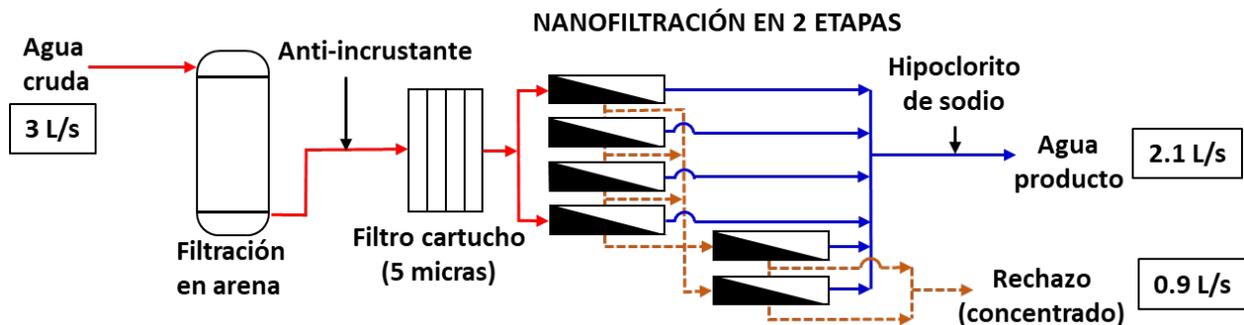


Figura 2. Diagrama de proceso para planta de 3 L/s de capacidad de alimentación.

El permeado (agua producto) de la planta de 0.16 L/s de capacidad de alimentación tendrá un caudal de 0.11 L/s, y se le dosificará hipoclorito de sodio como agente desinfectante antes de ser enviado al sistema de distribución (Figura 3). El rechazo (agua de deshecho) tendrá un caudal de 0.05 L/s, y se podrá disponer en el alcantarillado. Los porcentajes de los costos asociados al costo de operación se presentan en la Figura 4.

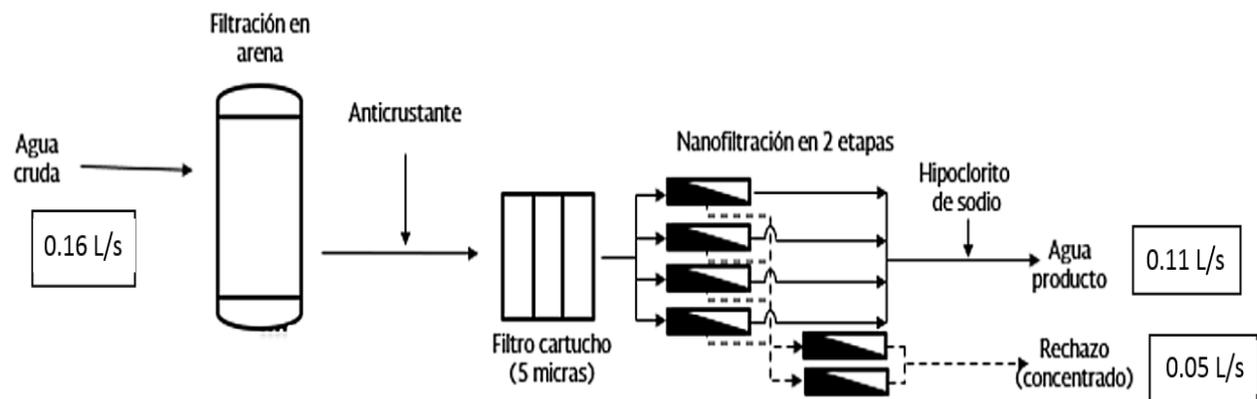


Figura 3. Diagrama de proceso para planta de 0.16 L/s de capacidad de alimentación.

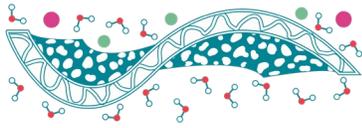


Figura 4. Porcentajes de los costos asociados al costo de operación (nanofiltración baja presión).

Tabla 2. Criterios de diseño para sistema de nanofiltración de 3 L/s.

Número de bancos	1
Producción de permeado por banco	2.1 L/s
Caudal de alimentación por banco	3 L/s
Caudal de rechazo por banco	0.9 L/s
Recuperación de agua producto	70%
Marca de membrana	DOW FILMTEC o CSM
Diámetro de membranas	8 "
Modelo de membrana	NF-270-400 o NE-804070
Rechazo mínimo de MgSO ₄ de membrana	97%
Rechazo nominal de NaCl de membrana	40-70%
Número de vasijas de presión por banco	3
Número de etapas por banco	2
Número de vasijas en etapa 1	2
Número de vasijas en etapa 2	1
Número de membranas por vasija de presión	6
Número de membranas por banco	18
Dosis de antiincrustante	3.13 mg/L
Modelo de antiincrustante	VITEC4000
Marca de antiincrustante	AVISTA
Marca y modelo de reactivo ácido usado para limpieza (cada 3 meses o cuando se detecte incrustación de las membranas)	AVISTA P-303
Concentración del reactivo ácido a utilizar	2% w/w
Marca y modelo de reactivo básico usado para limpieza (cada 3 meses o cuando se detecte incrustación de las membranas)	AVISTA P-112
Concentración del reactivo básico a utilizar	2% w/w
Presión de alimentación	62 psi
Contrapresión en etapa 1	30 psi
Flujo específico medio	6.66 gfd
Potencia	1.6 kW

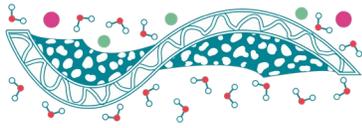


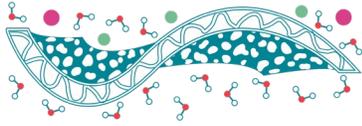
Tabla 3. Criterios de diseño para sistema de nanofiltración de 0.16 L/s.

Número de bancos	1
Producción de permeado por banco	0.11 L/s
Caudal de alimentación por banco	0.16 L/s
Caudal de rechazo por banco	0.05 L/s
Recuperación de agua producto	70%
Marca de membrana	DOW FILMTEC o CSM
Diámetro de membranas	2.5 “
Modelo de membrana	NF-270-2540 o NE-254070
Rechazo mínimo de MgSO ₄ de membrana	97%
Rechazo nominal de NaCl de membrana	40-70%
Número de vasijas de presión por banco	3
Número de etapas por banco	2
Número de vasijas en etapa 1	2
Número de vasijas en etapa 2	1
Número de membranas por vasija de presión	6
Número de membranas por banco	18
Dosis de antiincrustante	3.13 mg/L
Modelo de antiincrustante	VITEC4000
Marca de antiincrustante	AVISTA
Marca y modelo de reactivo ácido usado para limpieza (cada 3 meses o cuando se detecte incrustación de las membranas)	AVISTA P-303
Concentración del reactivo ácido a utilizar	2% w/w
Marca y modelo de reactivo básico usado para limpieza (cada 3 meses o cuando se detecte incrustación de las membranas)	AVISTA P-112
Concentración del reactivo básico a utilizar	2% w/w
Presión de alimentación	52 psi
Contrapresión en etapa 1	24.6 psi
Flujo específico medio	9 LMH

Finalmente, los datos de diseño de ambas plantas potabilizadoras se muestran en la Tabla 2 (3 L/s) y Tabla 3 (0.16 L/s). Para calcular los sistemas se utilizaron los resultados obtenidos en la primera parte del estudio, así mismo se utilizaron los softwares especializados Rosa 9.1 y Advisor Ci. Estos paquetes informáticos permitieron simular el proceso de nanofiltración y calcular el índice de saturación de sales en las membranas.

Conclusiones

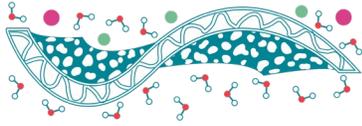
La evaluación realizada a diferentes tipos de membranas con diferente capacidad nominal de rechazo de sales permitió determinar que la membrana de nanofiltración de baja presión y moderada remoción de iones monovalentes 40-70% es la más adecuada para potabilizar agua de pozo, ya que permite obtener un agua producto (permeado) con una calidad de agua que cumple con la Norma vigente de agua potable Mexicana, sin necesidad de remineralizar el agua producto, lo que genera ahorros en el costo de inversión y operación de la planta potabilizadora. El costo de operación al utilizar esta membrana se calculó en \$3.47 pesos + IVA /m³ de agua tratada, el cual fue el más bajo obtenido en las evaluaciones.



Los resultados de este estudio permitieron elaborar el diseño conceptual para dos alternativas: plantas potabilizadoras de 3 L/s y 0.16 L/s de capacidad de alimentación.

Referencias

- Hoslett J., Massara T.M., Malamis S., Ahmad D., van den Boogaert I., Katsou E., ... Jouhara H. (2018). *Surface water filtration using granular media and membranes: A review*, Science of the Total Environment **639**, 1268-1282.
- Letterman R.D. (1999). *Water Quality and Treatment Handbook* (5th ed), New York, American Water Works Association and McGraw-Hill.



Evaluación de un sistema móvil de potabilización basado en el proceso de ultrafiltración

C.D. Silva Luna*, I.E. Villegas Mendoza, J.A. Bañuelos Díaz

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Paseo Cuauhnáhuac 8532, Colonia Progreso, Jiutepec, Morelos. C.P. 62550

*Autor de correspondencia: carlos_silva@tlaloc.imta.mx

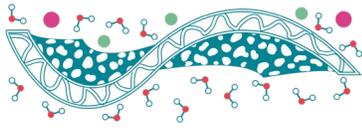
Palabras clave: Membranas; Ultra-filtración; Sólidos Suspendedos; Potabilización.

Introducción

La necesidad de contar con sistemas eficientes de potabilización de agua que coadyuven en el tratamiento de fuentes superficiales es apremiante considerando que especialmente en países en desarrollo los cuerpos de agua se ven contaminados cada vez más por actividades antropogénicas. En el mundo, del total de la población que carece de servicio de agua potable, el 84% vive en zonas rurales y de hecho, la carencia de un suministro continuo de agua potable en calidad y cantidad adecuada puede contribuir en el incremento de la morbilidad y mortalidad, en especial en menores de 5 años (Tadesse *et al.*, 2013; Fisher *et al.*, 2015). Si esta población rural se ubica en la cercanía de cuerpos de agua como lagunas, ríos, manantiales o pozos excavados a mano, las personas tienen que lidiar con el problema de que estas potenciales fuentes de abastecimiento de agua no están protegidas y por lo tanto expuestas a contaminación causada por seres humanos, ganadería, vida salvaje, etc.

Por lo anterior, los sistemas de potabilización enfocados en comunidades rurales deben estar pensados en privilegiar el ahorro de energía y reducir enfermedades causadas por la ingesta de agua de mala calidad. El concepto de "auto-suministro" de agua potable tiene un gran potencial y beneficios, por el hecho de que grupos pequeños de personas (familia o vecinos) pueden hacer asequible el suministro de agua potable a un bajo costo, favorecer la cooperación entre comunidades, además de acrecentar la sostenibilidad (Harvey & Reed, 2007). No obstante, de las ventajas del "auto-suministro", este enfrenta varios retos como la elección de sistemas potabilizadores apropiados y durables a un bajo costo de mantenimiento. En ese sentido es importante que la comunidad rural escoja la tecnología adecuada para su tipo de agua de abastecimiento, siempre pensando en alcanzar la sustentabilidad.

Los sistemas de membrana para el tratamiento de agua originalmente se usaron únicamente en proyectos de desalinización. Pero las mejoras en la tecnología de membranas los ha convertido en una opción cada vez más popular para la eliminación de microorganismos, particulados y materiales orgánicos naturales que afectan el sabor del agua y enturbian su claridad. Las bombas-manuales asociadas a un sistema de filtración por membranas son una opción viable para coadyuvar en el abastecimiento de agua en zonas rurales ya que no requieren de una fuente externa de energía y dependiendo de su proceso, pueden otorgar agua de calidad suficiente para evitar enfermedades causas



por patógenos. La filtración por membranas consiste en una barrera física que consta de una única capa de un material que permite el paso del agua y la potencial retención de material suspendido o disuelto (Hoslett *et al.*, 2018). Específicamente la ultrafiltración (UF) puede filtrar partículas en un intervalo de tamaño de $0.005 - 0.5 \mu\text{m}$. Debido a lo anterior, se evaluó un sistema de potabilización que tiene como parte fundamental el proceso de UF con el objetivo de lograr la disminución de la turbiedad de agua de abastecimiento superficial así como la eliminación de microorganismos como bacterias (tamaño $0.5-1.0 \mu\text{m}$), virus ($0.02-0.08 \mu\text{m}$) y protozoarios ($3.0-15.0 \mu\text{m}$) según lo menciona la literatura (Li & Visvanathan, 2017).

Sin embargo, en este tipo de tecnología ha habido poca innovación en las últimas tres décadas, asimismo y a pesar de que los equipos pasan rigurosos exámenes de laboratorio, pocos estudios se han hecho en campo para poner a prueba los sistemas móviles y tener información para poder comparar entre diversos modelos (Foster *et al.*, 2019). Algunos trabajos realizados principalmente en África han señalado disparidades respecto al desempeño y durabilidad de los distintos modelos en campo (Tadesse *et al.*, 2013; Fisher *et al.*, 2015) y por lo tanto surge la necesidad de contar con información actualizada de este tipo de equipos, particularmente de aquellos que tienen a intención de entrar al mercado mexicano.

El presente estudio tuvo como objetivo evaluar el desempeño de un equipo de potabilización móvil (EPM) con bomba manual y filtración por carbón activado y UF. El equipo está dirigido a comunidades rurales de hasta 400 personas que tengan acceso a una fuente superficial de abastecimiento de agua. Se evaluó el EPM con agua real de dos fuentes superficiales respecto a la remoción de turbiedad, color y organismos coliformes totales y fecales conforme a los criterios establecidos en la NOM-127-SSA1-1994 Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización modificación del año 2000 (Diario Oficial de la Federación 22 de noviembre del 2000).

Materiales y Métodos

Para la evaluación se trasladó el EPM a dos sitios que representan fuentes superficiales de agua: el río Amacuzac (Morelos) y la presa Madín (Estado de México). Los sitios se eligieron con base en que se conoce que el río Amacuzac presenta elevados niveles de turbiedad, mientras que el agua de la presa Madín presenta elevados niveles de color. Aunado a esto, al tratarse de fuentes de agua superficiales, están mayormente expuestos a contaminación bacteriológica.

La prueba se llevó a cabo en las coordenadas latitud 18.599694 y longitud -99.375129 , donde se instaló el equipo (Figura 1). Este sitio fue elegido debido a su accesibilidad y a que el río Amacuzac es utilizado como fuente de abastecimiento de agua potable para las poblaciones de Xicatlacotla y Pueblo Viejo del municipio de Tlaquiltenango, Morelos.

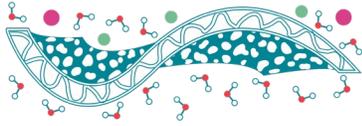
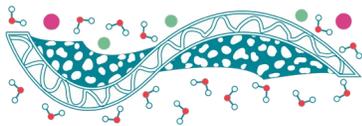


Figura 1. Sitio de prueba e instalación del EPM a la orilla del río Amacuzac.



Figura 2. Traslado e instalación del EPM dentro de la planta potabilizadora Madín.

Adicionalmente se realizó una evaluación más en la presa Madín ubicada en el municipio de Atizapán de Zaragoza, Estado de México. La presa Madín forma parte del acueducto sistema Madín que abastece de agua potable a ocho sitios de entrega con un caudal de 203 L/s. En coordinación con personal de la CONAGUA se instaló el EPM dentro de las instalaciones de la planta potabilizadora Madín (Figura 2) con coordenadas latitud 19.522600 y longitud -99.375129 . El equipo fue colocado en el tanque cisterna elevada donde se recibe el agua cruda antes del inicio del proceso de potabilización.



La evaluación de la planta de potabilización móvil consistió en realizar pruebas de campo donde se analizó el desempeño del equipo comparando la calidad del agua que alimenta al equipo (agua cruda o influente) con respecto a la calidad de agua que produce (agua tratada). Se realizaron los mismos análisis de calidad del agua y seguimiento de la operación para ambos sitios de muestreo. Los parámetros fueron analizados en el laboratorio de Calidad del Agua (LCA) del IMTA, el cual se encuentra acreditado ante la Entidad Mexicana de Acreditación, y fueron los siguientes: turbiedad, color aparente, color verdadero, coliformes fecales y coliformes totales (Tabla 1). Las muestras de agua fueron preservadas y trasladadas de acuerdo con los procedimientos internos de calidad del IMTA. Adicionalmente se analizaron los parámetros de pH y conductividad eléctrica (CE) en campo.

Tabla 1. Parámetros de calidad evaluados como parte del desempeño del EPM.

Parámetro (unidad)	Límite permisible ¹	Método de análisis
Turbiedad (NTU)	5	Método interno CAQAF6-38
Color aparente (UPt-Co)	NA ²	Método interno CAQAF6-11
Color verdadero (UPt-Co)	20	NMX-AA-045-SCFI-2001
Coliformes totales	Ausencia o no detectable	NMX-AA042-SCFI-2015
Coliformes fecales	Ausencia o no detectable	NMX-AA042-SCFI-2
pH (U de pH)	6.5 – 8.5	NMX-AA-008-SCFI-2016
Conductividad eléctrica (μS/m)	NA ²	NMX-AA-093-SCFI-2000

Se tomaron muestras de agua de salida de proceso al terminar el primer, segundo, tercero, cuarto y quinto retrolavado. Asimismo, se efectuaron los análisis en campo correspondientes. Al finalizar el vigésimo retrolavado se tomó la última muestra. Cabe señalar que durante toda la prueba se midió el caudal de agua producido por el equipo.

Resultados y Discusiones

Río Amacuzac

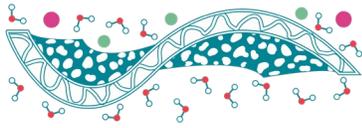
Se tomaron un total de seis muestras de agua filtrada (efluente) después de que el EPM realizó los retrolavados 1, 2, 3, 4, 5 y 20, y dos muestras del agua del río (influyente) para determinar los siguientes parámetros de calidad del agua mencionados anteriormente.

Turbiedad

El EPM tuvo una eficiencia elevada (99.7%) para remover la turbiedad presente en el río Amacuzac. La Figura 3 muestra que la turbiedad promedio del influente (agua del río Amacuzac) fue de 6.35 UNT, el cual es un valor que excede el límite establecido en la actualización del año 2000 de la NOM-127-SSA1-1994 (5 UTN). La turbiedad del efluente del EPM a evaluar después de haber realizado los

¹ De acuerdo con la NOM-127-SSA1-1994 modificación año 2000.

² NA = No aplica o No regulado



retrolavados No. 1 y No. 2 fue de 0.05 UNT, mientras que no se detectó turbiedad después de realizar los retrolavados 3, 4, 5 y 20. Es decir, el EPM permitió obtener un agua producto con muy baja o nula presencia de turbiedad.

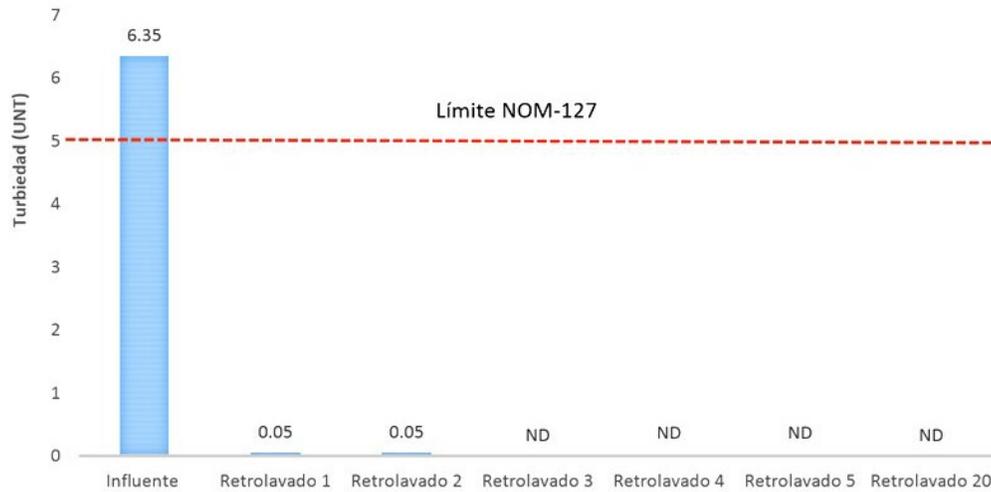


Figura 3. Monitoreo de la turbiedad durante la evaluación.

Coliformes fecales y totales

El EPM fue eficiente para remover coliformes totales y fecales. La Tabla 2 muestra que el agua cruda (influyente) presentó presencia de coliformes totales y fecales, sin embargo, ya no se detectaron en las muestras de agua tratada.

Tabla 2. Organismos coliformes totales y fecales en el influente y fluyente del EMP.

	Organismos Coliformes totales	Organismos Coliformes fecales
Agua cruda	Presencia	Presencia
Retrolavado 1	Ausencia	Ausencia
Retrolavado 4	Ausencia	Ausencia
Retrolavado 5	Ausencia	Ausencia
Retrolavado 20	Ausencia	Ausencia

Color Verdadero

El nivel de color verdadero del influente fue menor al límite establecido en la NOM-127 (20 UPt-Co). El nivel de color en el influente fue de 16.5 y se redujo al pasar por el tratamiento, obteniéndose un valor promedio de 7.83 ± 2.69 UPt-Co (Figura 4). El nivel de color verdadero cumplió con el límite establecido en la NOM-127 durante la evaluación.

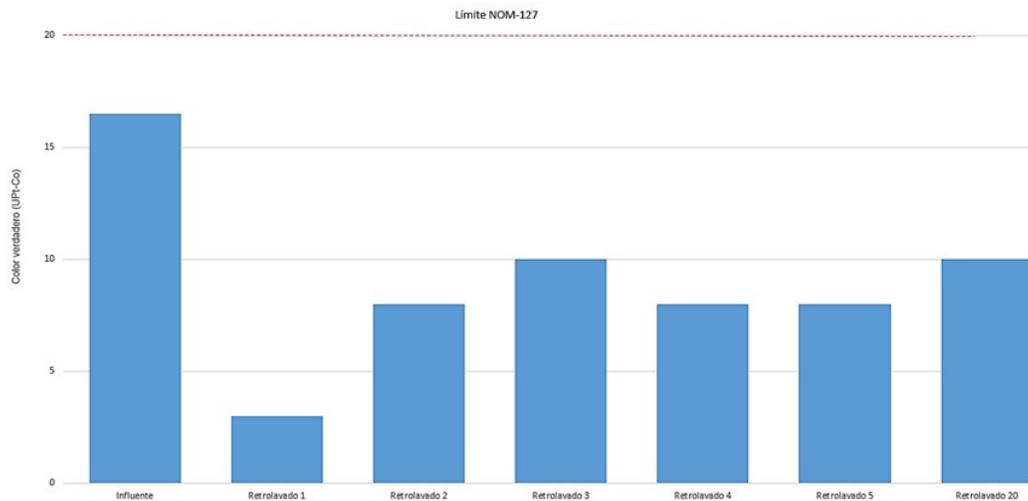
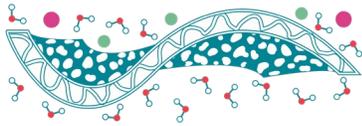


Figura 4. Monitoreo del color verdadero durante la evaluación en el sitio 1.

Conductividad y pH

Con respecto al pH y a la conductividad, el pH del influente fue de 8.8 y la conductividad de 26.4 mS/m. No se apreciaron cambios o efectos significativos al realizarse el tratamiento. Sin embargo, es importante mencionar que el límite de pH establecido en la NOM-127 es de 8.5, por lo que es necesario que cuando se trate agua con elevado pH se instale un sistema para bajar el nivel de pH con el objetivo de cumplir con intervalo establecido en la citada norma, el cual es de 6.5-8.5.

Presas Madín

De igual manera que la prueba en el río Amacuzac, para la presa Madín se tomaron seis muestras del efluente cuando el equipo finalizó los retrolavados 1, 2, 3, 4, 5 y 20, así como dos muestras de agua cruda de la presa (influyente). Fueron determinados los siguientes parámetros de calidad del agua: turbiedad, color, coliformes totales y fecales; adicionalmente se determinó el pH, y la conductividad eléctrica.

Turbiedad

De acuerdo con la NOM-127-SSA1-1994 modificación año 2000, el parámetro de turbiedad tiene un límite permisible de 5 UTN y se observó que el agua cruda proveniente de la presa Madín presentó una turbiedad de 2.25 UTN, la cual está dentro del límite establecido por la norma. Sin embargo, la potabilizadora móvil mostró una eficiencia de remoción de turbiedad promedio del 94.6% (Figura 5). De hecho, a partir del retrolavado No 1 la turbiedad del efluente del equipo se mantuvo constante en valores inferiores a los 0.05 UTN.

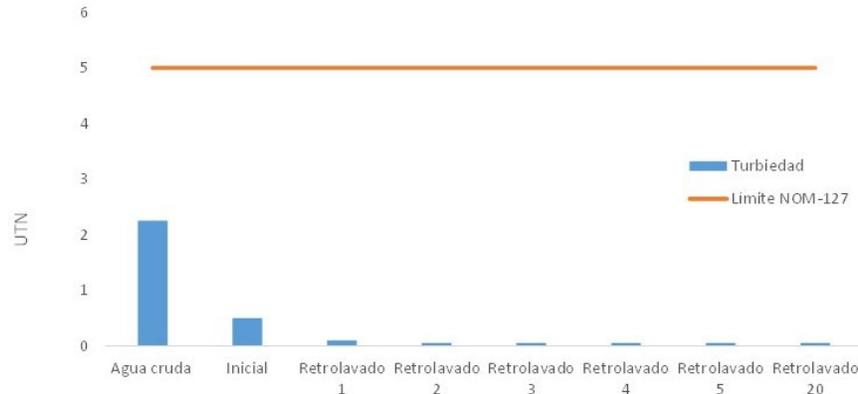
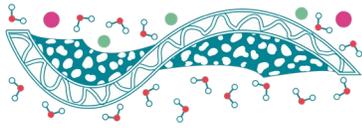


Figura 5. Desempeño del equipo de potabilización móvil respecto a la remoción de turbiedad a lo largo de varios ciclos de operación.

Coliformes totales y fecales

Uno de los parámetros críticos en el cumplimiento de la normatividad de agua para consumo humano es el contenido de organismos patógenos en las muestras simples de agua. Para este parámetro el EPM fue eficiente para remover coliformes totales y fecales como se observa en la Tabla 3 ya que el agua cruda (influyente) presentó presencia de coliformes totales y fecales, no obstante, en el efluente del equipo no se detectó ni coliformes fecales ni totales.

Tabla 3. Resultados del análisis microbiológico del influente y efluente del equipo potabilizador móvil

	Organismos Coliformes totales	Organismos Coliformes fecales
Agua cruda	Presencia	Presencia
Retrolavado 1	Ausencia	Ausencia
Retrolavado 2	Ausencia	Ausencia
Retrolavado 3	Ausencia	Ausencia
Retrolavado 4	Ausencia	Ausencia
Retrolavado 20	Ausencia	Ausencia

Color verdadero

El color verdadero no contempla las partículas suspendidas sino únicamente las sustancias disueltas que generan un color. La normatividad (NOM-127) señala un límite de 20 unidades de Pt-Co (U de Pt-Co) para este rubro. Las muestras de agua cruda presentaron un promedio de 60 U de Pt-Co lo cual supera tres veces el límite permitido, sin embargo, las muestras tomadas a la salida del proceso de potabilización presentaron un color verdadero menor a 5 U de Pt-C en todos los ciclos de operación. Lo anterior se traduce en una eficiencia promedio de remoción de color del 93.8%. Los resultados se observan en la Figura 6.

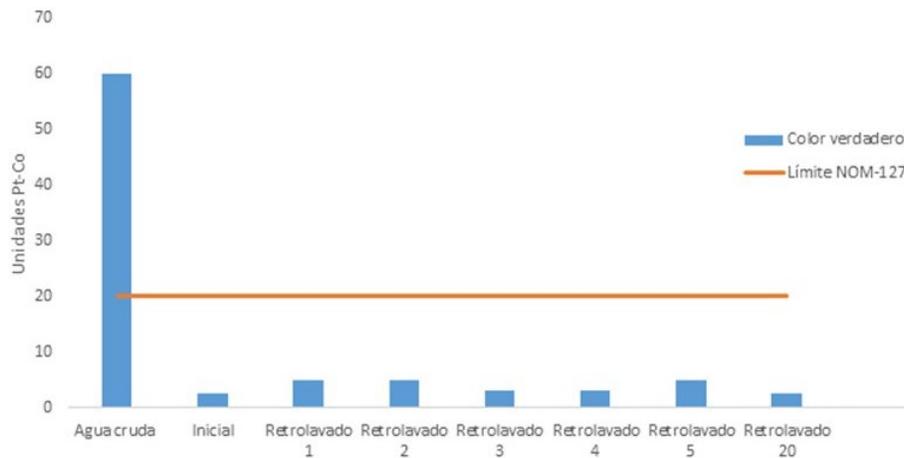
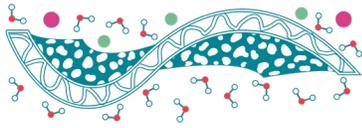


Figura 6. Desempeño del equipo de potabilización móvil respecto a la remoción de color a lo largo de varios ciclos de operación.

Conductividad y pH

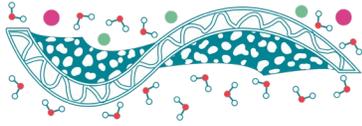
Respecto pH y a la conductividad los valores promedios durante la prueba fueron 7.3 ± 0.2 y $17.4 \pm 2.3 \mu\text{S}/\text{m}$, respectivamente. El valor de pH cumple con lo establecido por la NOM-127 (la conductividad eléctrica no está regulada). Por lo anterior, durante esta etapa de la evaluación del equipo no se apreciaron cambios importantes en estos parámetros.

Conclusiones

El EPM demostró ser eficiente para potabilizar agua contaminada con turbiedad, color, organismos coliformes totales y fecales presentes en dos fuentes superficiales de abastecimiento de agua: Río Amacuzac (Estado de Morelos) y Presa Madín (Estado de México).

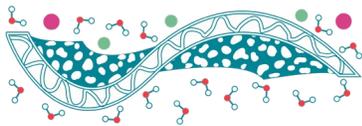
El agua del Río Amacuzac presentó un valor de turbiedad superior al límite establecido en la NOM-127, el cual fue removido en un 99.7% en el efluente de la planta potabilizadora. Por otra parte, el agua de la presa Madín presentó valores de color superiores al límite establecido en la NOM-127, el cual fue removido en un 93.8%. En ambos casos, el agua cruda presentó contaminación por organismos coliformes totales y fecales. Una vez que se realizó el tratamiento el agua cumplió con los criterios establecidos en la normatividad vigente de los parámetros evaluados para los dos tipos de agua problema.

Se recomienda que cuando se trate agua con un valor de pH fuera de norma (<6.5 ó >8.5) se instale un sistema para ajustar el pH con el objetivo de cumplir con intervalo establecido en la citada norma.



Referencias

- Fisher M.B., Shields K.F., Chan T.U., Christenson E., Cronk R.D., Leker H., Samani D., Apoya P., Lutz A., Bartram J. (2015). *Understanding handpump sustainability: Determinants of rural water source functionality in the Greater Afram Plains region of Ghana*, Water Resources Research **51**, 8431-8449.
- Foster T., McSorley B., Wilets J. (2019). *Comparative performance evaluation of handpump water-supply technologies in northern Kenya and The Gambia*, Hydrogeology Journal **27**, 535-551.
- Harvey P.A., Reed R.A. (2007). *Community-managed water supplies in Africa: sustainable or dispensable?* Community Development Journal **42**, 365-378.
- Hoslett J., Massara T. M., Malamis S., Ahmad D., van den Boogaert I., Katsou E., Jouhara H. (2018). *Surface water filtration using granular media and membranes: A review*, Science of the Total Environment **639**, 1268-1282.
- Li L., Visvanathan C. (2017). *Membrane technology for surface water treatment: advancement from microfiltration to membrane bioreactor*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology **16**, 737-760.
- McCarthy M.F., Carpenter J.D., Mihelcic J.R. (2017). *Low-cost water-lifting from groundwater sources: a comparison of the EMAS Pump with the Rope Pump*, Hydrogeology Journal **25**, 1477-1490.
- Norma oficial mexicana, NOM-127-SSA1-1994, Modificación del año 2000, Salud Ambiental. *Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización* (Diario Oficial de la Federación 22/noviembre/2000).
- Tadesse A., Bosona T., Gebresenbet G. (2013). *Rural Water Supply Management and Sustainability: The Case of Adama Area, Ethiopia*, Journal of Water Resource and Protection **5**, 208-221.



Uso de una Membrana Catalítica para la Reducción de Nitratos en Agua Residual

E. Velázquez López¹, M. Gutiérrez Arzaluz^{2*}, V. Mugica Álvarez², M. Torres Rodríguez²

¹ Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CDMX

² Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, CDMX

*Autor de correspondencia: gam@azc.uam.mx

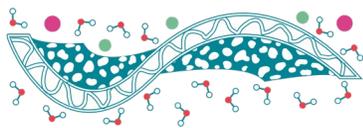
Palabras clave: Membrana Catalítica; Membrana Pd-Sn; Remoción; ion nitrato.

Resumen

En el presente trabajo se presentan resultados de la reducción catalítica del ion nitrato presente en agua en diferentes configuraciones reactor de membrana catalítica y en un reactor convencional, la membrana utilizada es de geometría tubular de alúmina, asimétrica con la película interna de gama alúmina donde se depositaron nanopartículas bimetálicas de paladio y estaño como fases activas. Los resultados mostraron que la configuración de reactor de membrana tipo contactor, es la mejor, dado el tipo de contacto que se da entre las fases, aunque los mejores resultados de eliminación se obtuvieron con el reactor convencional a 40 °C y después de 10 horas de reacción, obteniendo una conversión del 54%, mientras que en el reactor de membrana fue del 32% e incrementando la temperatura a 60 °C, se alcanzó una conversión del 41%, es importante resaltar que durante los experimentos no se detectó desactivación de la membrana catalítica.

Introducción

En años recientes se ha incrementado la concentración de nitratos en aguas subterráneas originada principalmente por el uso excesivo de fertilizantes nitrogenados, causando un desequilibrio natural de este ion en los mantos acuíferos. La contaminación por nitratos de cuerpos de aguas superficiales y subterráneas es un problema real en México, demostrado por estudios realizados por diversas instituciones en diferentes estados del país (Muñoz *et al.*, 2004, Martínez 2006, Brenes *et al.*, 2011), en donde la cantidad de nitratos presentes en el agua subterránea exceden los límites establecidos en la Norma Oficial Mexicana: NOM-127-SSA1-1994. Las técnicas clásicas para el tratamiento de aguas contaminadas cuando las concentraciones de NO_3^- sobrepasan los límites de concentración permitidos en el agua, se recomienda el uso de: intercambio iónico, coagulación, floculación, sedimentación o filtración o la combinación de ellos (Jaworski, 2012). Es importante mencionar que estas técnicas son utilizadas para la remoción de materia orgánica en aguas residuales, el ion nitrato es un anión estable y altamente soluble en agua, lo que conduce a que tratamientos convencionales de aguas, como los mencionados, no sean adecuados para su eliminación.

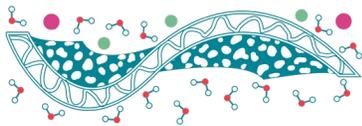


Esta situación ha motivado en los últimos años, numerosas investigaciones en la búsqueda de otras alternativas, como es, la reducción catalítica de NO_3^- , mediante catalizadores que presenten una buena actividad en la hidrogenación de nitratos en fase líquida (Hörold *et al.*, 1993, Gao *et al.*, 2003, Palomares *et al.*, 2010). Las primeras referencias, relacionadas con la eliminación por hidrogenación catalítica de nitratos, datan del año 1989 (Vörlop & Tacke, 1989). Estos autores, en su primer trabajo publicado, sugieren que la actividad del catalizador de Pd-Cu es satisfactoria pero aún es inadecuada su selectividad hacia la producción de N_2 . Investigaciones que han sido publicadas recientemente en las que se ha utilizado este tipo de catalizadores bimetalicos, se ha encontrado que el problema ha sido la formación al mismo tiempo de amoníaco NH_4^+ ; una alternativa propuesta por Wada *et al.*, (2012), es el tratamiento posterior del efluente de la reacción con un catalizador monometálico de paladio. En la actualidad se continúa con la búsqueda de un proceso catalítico y del catalizador adecuado que permita eliminar el contenido de nitratos de aguas destinadas al consumo humano.

Con el fin de contribuir a la eliminación de este contaminante, que ya genera problemas de salud en México, en la presente investigación, se propone el uso de la reacción de hidrogenación selectiva del ion nitrato en muestras de agua modelo (concentraciones de NO_3^- , encontradas en los cuerpos de agua de diferentes lugares del Valle de México) utilizando una tecnología novedosa como lo es el reactor de membrana catalítica tipo contactor, éste sistema de tratamiento (Reacción de hidrogenación selectiva con el uso de una membrana catalítica) está encaminado a mejorar la tasa de remoción o degradación de contaminantes, la eficiencia del proceso permitirá la disminución de los costos del proceso, para que éste sea más rentable, la reacción de hidrogenación mediante el uso de una membrana catalítica (Pd-Sn/ Al_2O_3) permitirá mejorar la remoción de NO_3^- y disminuir los costos de operación del proceso de remoción de este contaminante.

Materiales y Métodos

La eliminación de iones nitrato en agua se llevó a cabo mediante la reacción de hidrogenación catalítica usando una membrana catalítica asimétrica, constituida por un soporte de alúmina de geometría tubular, con una fase activa de Pd y Sn sobre la superficie de la última película porosa del soporte de alúmina, reportada en trabajos previos (Velázquez, 2017). Para el estudio de la eliminación de los iones nitrato, se probaron tres diferentes configuraciones de reactor: reactor de membrana tipo contactor (RMC), reactor de membrana tipo flujo forzado (RMF) y reactor de tanque agitado con membrana como difusor (RMD); además para fines de comparación, se usó un reactor convencional de tanque agitado (RC). La reacción de eliminación de NO_3^- se estudió empleando una solución de iones nitrato de concentración de 50 o 100 ppm, la cual se sometió a un pretratamiento para ajustar el pH en un intervalo de 4 a 5, previo a los ensayos de eliminación, el pretratamiento consistió en burbujear N_2 con un flujo de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por 15 minutos, seguido de burbujeo de H_2 con un flujo de $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por 30 minutos y finalmente, un flujo de CO_2 a $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durante 15 min. Las pruebas de eliminación se realizaron a temperatura ambiente, 40 y 60 °C y, la fase líquida se alimentó al reactor con flujo volumétrico de $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y como gas reductor, se alimentó H_2 a $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a la presión



de 40 psi. También se probó la reacción de hidrogenación con catalizador en polvo (Pd-Sn/Al₂O₃) relación molar 2:1 (Pd-Sn), únicamente a las temperaturas de 25 y 40 °C, presión de 40 psi de H₂ y pH de la solución de 4.5.

La concentración de NO₃⁻ residual se determinó por medio de un electrodo selectivo a nitratos de la marca Horiba Scientific modelo B-74X, también fue monitoreado el pH de la solución.

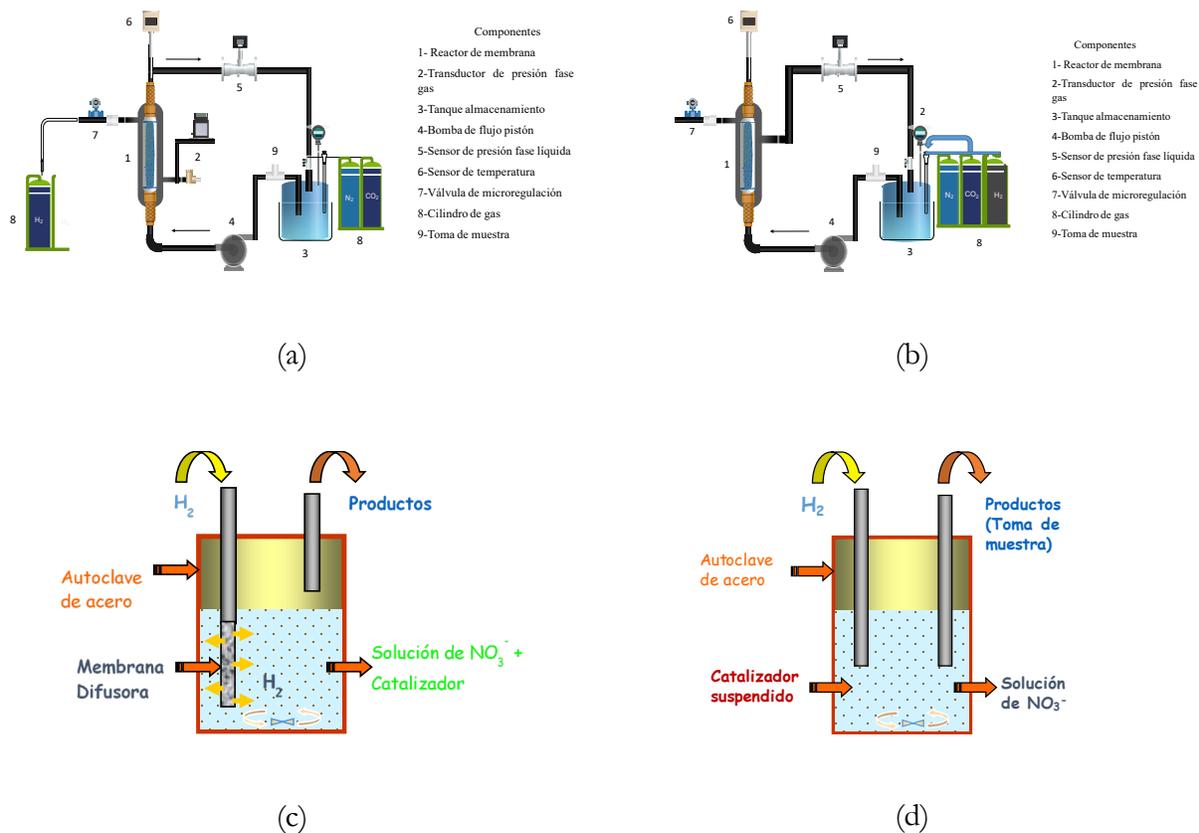
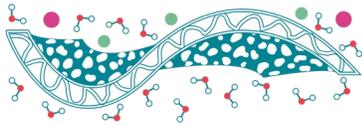


Figura 1. Diagramas de los sistemas de reacción con reactor de membrana, a) tipo contactor (RMC), b) tipo flujo a través (RMF), c) tanque agitado con membrana como difusor (RMD), d) reactor de tanque agitado marca Parr (RC).

Resultados y Discusiones

En la Figura 2, se reporta los resultados en una gráfica de concentración de NO₃⁻ vs tiempo, de la eliminación de iones nitrato probando diferentes configuraciones de reactor de membrana: reactor tipo contactor (RMC), reactor de flujo forzado (RMF) y reactor de tanque agitado con membrana (RMD). Todos los ensayos de reacción se realizaron con una concentración inicial de 50 ppm de NO₃⁻, pH de 4.5 y flujo continuo de H₂ como gas reductor a temperatura de 60 °C, los resultados muestran que la mejor configuración remoción es el RMC. En el reactor de tanque agitado con membrana (RMD) solo se alcanzó un 10% (5 ppm), mientras que con el RMF se obtuvo un 20% de conversión



con respecto de la concentración inicial. Este resultado evidencia que el contacto entre las fases presentes en el proceso de eliminación de nitratos es muy importante, aspecto que de alguna forma ya se veía en los resultados obtenidos en el reactor convencional, dado que se tuvieron que estudiar tiempos de reacción muy largos para vencer las resistencias a la transferencia de masa y poder alcanzar un porcentaje mayor de conversión. Este comportamiento ya fue reportado por Chen *et al.* (2003), quienes estudiaron la remoción de nitratos en aguas residuales, tanto con catalizadores en polvo como en membrana catalítica de Pd-Cu soportado en alúmina.

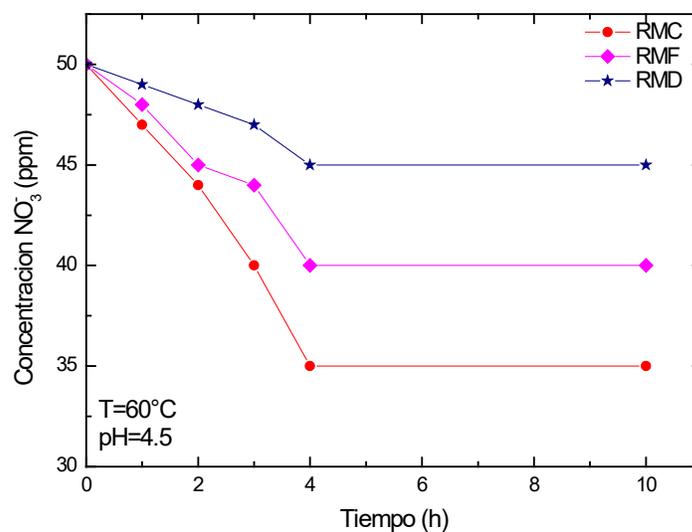
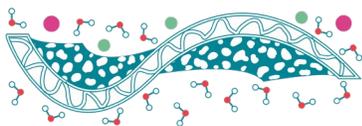


Figura 2. Eliminación de nitratos con membrana bimetálica Pd-Sn/ γ -Al₂O₃, con diferentes tipos de sistema con reactor de membrana.

Dados los bajos resultados conversión obtenidos con las diferentes configuraciones del reactor de membrana y aunado a que diferentes autores reportan altos porcentajes de eliminación de contaminantes usando la configuración de membrana tipo contactor (Chen *et al.*, 2003) y tipo flujo a través o difusor (Zhao *et al.*, 2015) se decidió probar la reacción de hidrogenación de iones nitrato solo con el sistema de reactor de membrana tipo contactor a diferentes temperaturas con una concentración inicial de 100 ppm de NO₃⁻, pH de 4 y flujo continuo de H₂ como gas reductor, sin darle un tratamiento previo a la membrana entre cada uno de los ensayos.

La Figura 3 muestra los resultados de eliminación de NO₃⁻ a diferentes temperaturas y después de 8 horas de reacción se observa que a 25 °C solo se elimina un 10% de la concentración inicial, a 40 °C se eliminó un 32% y a 60 °C un poco más del 40% de la concentración inicial. Por la tendencia de las curvas, es de destacar que la eliminación durante las tres primeras horas se da de forma lineal, efecto



que se ve más acentuado cuando la temperatura es de 60 °C, ya que la linealidad se observa hasta las 6 horas de reacción.

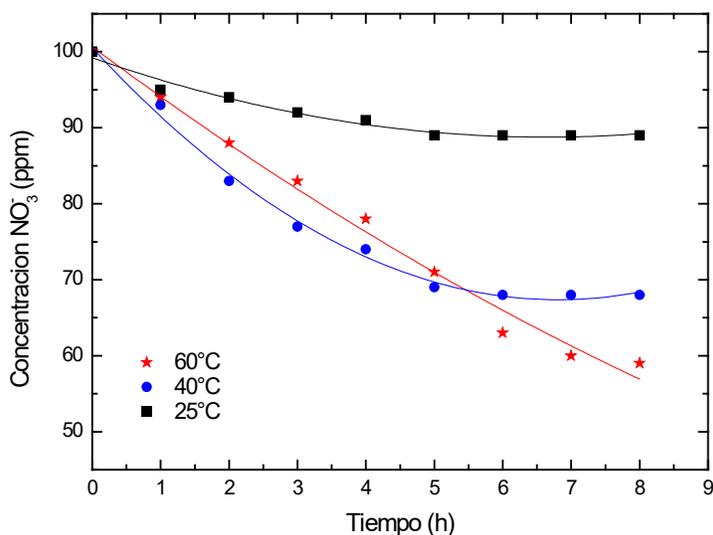


Figura 3. Eliminación de nitratos en reactor de membrana tipo contactor a diferentes temperaturas de reacción.

El ensayo realizado a 60 °C, se realizó una segunda vez con el fin de comprobar que la membrana continuaba presentando la misma actividad, el resultado se muestra en la Figura 4, durante las primeras horas la eliminación de los iones nitrato se reproduce y solo después de 5 horas de reacción, la eliminación se ve disminuida en 5 ppm aproximadamente.

En la Tabla 1, se presentan solo algunos resultados obtenidos en la hidrogenación del NO₃⁻, con el RC y el RMC, los ensayos se realizaron a presión de 40 psi de H₂, concentración de 100 ppm y pH de la solución de 4.5, a las temperaturas de 25 y 40°C para el RC (polvos) y 25, 40 y 60°C para el RMC (membrana). Se puede observar que con los polvos (Pd-Sn/Al₂O₃) relación molar 2:1 (Pd-Sn), se ha obtenido una mayor conversión del ion contaminante, tanto a la temperatura de 25°C como a 40°C, y que con la membrana solo se consiguió un mayor porcentaje de eliminación del contaminante, aumentando en 20°C la temperatura; el hecho de lograr mayor eliminación de nitratos con los polvos probablemente se deba a la cantidad de carga metálica depositada en los materiales, y otra de las posibilidades, puede deberse a que la interfase de reacción en el reactor de membrana tipo contactor no fue estable en la zona activa de la membrana, lo que seguramente impidió obtener mejores resultados de conversión con el reactor de membrana, tal y como lo reportan los trabajos que han empleado este mismo sistema de reacción, (Chen *et al.*, 2003; Zhao *et al.*, 2015).

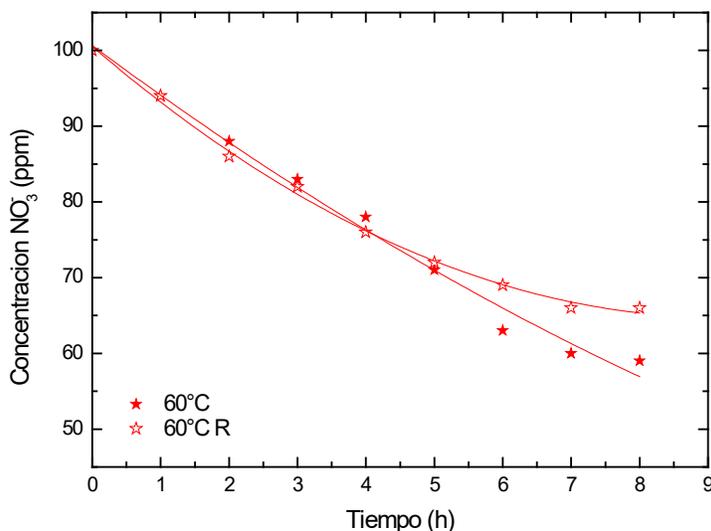
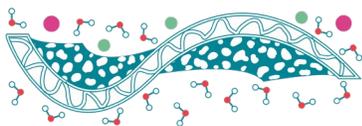


Figure 4. Estudio de reproducibilidad en la eliminación de nitratos con membrana bimetalica Pd-Sn/ γ -Al₂O₃ a temperatura 60 °C.

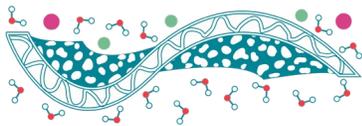
Tabla 1. Conversión obtenida en la eliminación de iones nitrato con los diferentes materiales

	Conversión de NO ₃ ⁻ (%)									% en peso de metales (SEM/EDS)*	
	25 °C			40 °C			60 °C			Pd	Sn
	4 h	8 h	10 h	4 h	8 h	10 h	4 h	8 h	10 h		
Polvos	30.0	42.3	42.1	35.0	50.5	54.0	-	-	-	6.8	0.74
Membrana	9.01	11.0	11.0	26	32	32	23	41	41	4.01	0.46

*Porcentaje de carga metálica determinada por análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS)

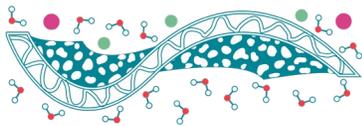
Conclusiones

Fue posible eliminar los iones nitratos de agua contaminada usando tanto el reactor convencional como el reactor de membrana catalítica con diferentes configuraciones. En el sistema de tanque agitado se obtuvo el mayor porcentaje de eliminación, mientras que la configuración del reactor de membrana tipo contactor fue la mejor configuración. Es importante resaltar que el porcentaje en peso del Pd presente en la membrana catalítica es menor con respecto al contenido del metal con el catalizador en polvo, sin embargo, se puede mejorar la dispersión de los metales en ambos catalizadores. El incremento de la temperatura de 40 a 60 °C, mejora la eliminación del contaminante, los resultados muestran que el uso de una membrana resulta factible, además con la membrana no es necesario filtrar el agua tratada una vez terminada la reacción de hidrogenación o el proceso de descontaminación.



Referencias

- Brenes R., Cadena A., Ruiz-Guerrero R. (2011). *Monitoreo de la concentración de nitrato en el acuífero del Valle de Puebla*, Rev. Int. Contam. Ambient. **27**, 313-321.
- Chen Y-x., Zhang Y., Liu H-y. (2003). *Reduction of nitrate from groundwater: powder catalysts and catalytic membrane*, J. Environm. Sci. **15**, 600-606.
- Gao W., Guan N., Chen J., Guan X., Jin R., Zeng H., Liu Z., Zhang F. (2003). *Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water*, Appl. Catal. B: Environm. **46**, 341-351.
- Hörold S., Vorlop K.-D., Tacke T., Sell M. (1993) *Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water*. Catal.Today, **17**, 21-30.
- Martínez-Rodríguez J.G., Castellanos Z., Rivera-González M., Núñez-Hernández G.,Faz-Contreras R., (2006), *Contaminación por nitratos en acuíferos del norte de México y del Estado de Guanajuato*. Agrofaz: publicación semestral de investigación científica, **6**, 379-388.
- Muñoz H., Armienta M.A., Vera A., Cenicerros N. (2004). *Nitrato en el agua subterránea del Valle de Huamantla, Tlaxcala, México*. Rev. Int. Contam. Ambient. **20**, 91-97.
- Palomares A.E., Franch C., Corma A. (2010). *Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor*. Catal. Today, **149**, 348-351
- Secretaria de Salud., (2000). *Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994.
- Velázquez-López E., Gutiérrez-Arzaluz M., Mugica-Alvarez V., Torres-Rodríguez M. (2017). *Síntesis de una membrana bimetalica Pd-Sn/Al₂O₃*. Memorias del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas **4**, 55-60.
- Vörlop K.D., Tacke T. (1989) *Erste Schritte auf dem Weg zur edelmetallkatalysierten Nitrat- und Nitrit-Entfernung aus Trinkwasser*, Chemie Ingenieur Technik, **61**, 836-837
- Wada K., Hirata T., Hosokawa S., Iwamoto S., Inoue M. (2012). *Effect of supports on Pd-Cu bimetallic catalysts for nitrate and nitrite reduction in water*, Catal. Today **185**, 81-87.
- Zhao Z., Tong G., Tan X. (2016). *Nitrite removal fromwater by catalytic hydrogenation in a Pd-CNTs/Al₂O₃ hollow fiber membrane reactor*, J. Chem. Technol. Biotechnol. **91**, 2298-2304.



Síntesis y caracterización de membranas de intercambio catiónico por electrospinning para su aplicación en electrodiálisis inversa

M. Mosqueda Quintero¹, J.S. Jaime Ferrer², L. Villafaña López^{2*}

¹ División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Guanajuato, Guanajuato, 36050, México.

²Laboratorio de Estudios de Procesos de Membranas, Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas CIATEC A.C., Omega no. 201 Col. Industrial Delta, León, Guanajuato, 37545, México.

*Autor de correspondencia: lvillafana@ciatec.mx

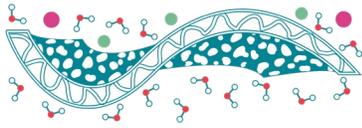
Palabras clave: Membranas de intercambio catiónico; electrospinning; grado de hinchamiento; capacidad de intercambio iónico.

Resumen

Los problemas ambientales actuales y la creciente demanda de energía eléctrica han generado un mayor interés en las energías renovables. En este caso, la energía azul es producida a través de la electrodiálisis inversa y es considerada una alternativa limpia e inagotable. Las membranas de intercambio iónico son una parte esencial en la generación de energía azul y generalmente son preparadas por evaporación de solvente, pero la técnica de electrohilado podría lograr mejores resultados con respecto al transporte de iones y estabilidad mecánica. En este trabajo nos dimos a la tarea de sintetizar membranas de intercambio catiónico por electrohilado con y sin aditivo (SDS), y las caracterizamos a través de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, ángulo de contacto, espesor de la membrana, grado de hinchamiento, capacidad de intercambio iónico y densidad de cargas fijas. La membrana sintetizada por electrohilado sin aditivo presentó mejores características estructurales que logran valores más bajos de grado de hinchamiento y espesor de la membrana, junto con los valores más altos de capacidad de intercambio iónico y densidad de cargas fijas.

Introducción

El incremento en la demanda global de energía eléctrica aunado a las políticas de cuidado del medio ambiente impulsa la creación y mejora de técnicas de generación de energía limpia e inagotable. En este sentido, la energía azul o energía por gradiente de salinidad sobresale como una opción prometedora ya que únicamente genera agua salobre como residuo sin emisiones de CO₂ (Kuleszo *et al.*, 2010; Strathmann, 2010). Esta técnica de generación de energía aprovecha los cambios de entropía generados en los estuarios naturales para generar electricidad a través de técnicas como la electrodiálisis inversa (Kuleszo *et al.*, 2010). El proceso de electrodiálisis inversa consiste en un arreglo de membranas de intercambio catiónico (CEM, por sus siglas en inglés) y aniónico de manera alternada, entre cada una hay un suministro de agua de río y agua de mar, con un electrodo y un compartimiento con solución electrolítica en cada extremo. Los cationes del agua de mar se transportan por las CEM hasta



el compartimiento del agua de río y crean un potencial positivo en el extremo del arreglo (cátodo). Los aniones del agua de mar se mueven a través de las membranas de intercambio aniónico hasta el compartimiento de agua de río ocasionando un potencial negativo en el otro extremo (ánodo). La diferencia de potencial positivo y negativo es debida a la corriente de iones, y al estar en contacto con la solución electrolítica producen reacciones redox convirtiéndola en corriente eléctrica (Veerman *et al.*, 2009).

En la Figura 1 se muestra el arreglo de membranas de intercambio iónico para electrodiálisis inversa durante la generación de energía azul.

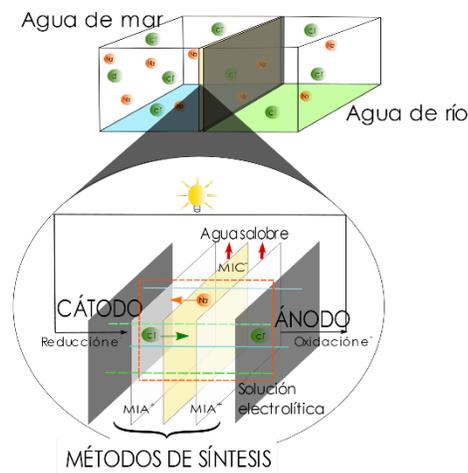
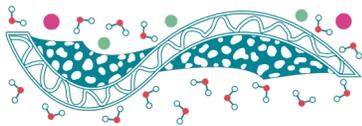


Figura 1. Arreglo de membranas de intercambio iónico para electrodiálisis inversa durante la generación de energía azul.

A pesar de que esta técnica presenta ventajas ecológicas y económicas, una de las principales limitantes recae en la baja eficiencia y altos costos de las membranas de intercambio iónico (Tufa *et al.*, 2018), por lo que es necesario mayor investigación y desarrollo tecnológico que permitan alcanzar alta eficiencia y resistencia en las membranas. Estas membranas con frecuencia son sintetizadas por distintos métodos como el de evaporación de solvente usando la técnica de casting; sin embargo, la técnica de electrospinning podría lograr mejores características estructurales y superficiales mediante el control de los diferentes parámetros de síntesis como la concentración de reactivos, la viscosidad y conductividad de la mezcla polimérica, el voltaje aplicado, el flujo de la solución y la distancia entre la punta y el colector, entre otros (Selatile *et al.*, 2018). Si se sintetizan membranas con los parámetros adecuados es posible maximizar su eficiencia, obteniendo mejores rendimientos en la generación de energía eléctrica. Por lo tanto, este trabajo tiene como objetivo la síntesis y caracterización de membranas de intercambio catiónico producidas por electrospinning.



Materiales y Métodos

Síntesis de la membrana de intercambio catiónico

Se sintetizaron dos tipos de CEM, la primera se sintetizó tomando como base el método de evaporación de solvente publicado por (Hosseini *et al.*, 2010); la segunda se sintetizó partiendo de la misma mezcla polimérica que la anterior, pero se agregó dodecilsulfato de sodio (SDS, 99%, Mw - 288.38 g/mL) como aditivo. Se prepararon cuatro mezclas diferentes variando la relación de PVC y SDS.

La solución polimérica de partida en ambas membranas fue preparada mezclando policloruro de vinilo (PVC, Mw ~ 43,000) con 10 mL de tetrahidrofurano (THF, anhidro $\geq 99.9\%$, densidad: 0.89 g/mL) durante 6 horas para solubilizar; después se agregó 1.0 g de resina de intercambio catiónico (Amberlyst® 15 forma de hidrógeno, contenido de agua $\leq 1.5\%$) triturada, secada a 100°C durante 1 hora y tamizada en partículas entre 38-44 μm . La mezcla sin SDS se dejó en agitación mecánica durante 48 horas, mientras que las mezclas con SDS se agitaron durante 12 horas. Después las mezclas fueron sometidas a un tratamiento de ultrasonido por 30 minutos y nuevamente en agitación mecánica por 15 minutos. Diferentes volúmenes de las mezclas anteriores se colocaron dentro de una jeringa que se instaló en el equipo de electrospinning a escala laboratorio NanoSpinner-1 (Inovenso) (5 mL para mezcla sin SDS, 10 mL para mezclas con SDS). El flujo de la solución polimérica se ajustó a 2.0 mL/h, el voltaje a 17.5 kV y la distancia entre la punta y el colector plano fue de 15 cm. Una vez que la membrana fue formada se retiró del colector y se sumergió en agua destilada por unos segundos para despegarla y caracterizarla.

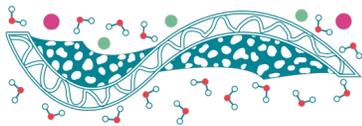
Caracterización de la membrana

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó el espectrómetro FT-IR Nicolet™ iSTM 10 de Thermo Fisher Scientific y el programa OMNIC que permite controlar los parámetros de recolección y optimización de los espectros. Se tomaron 5 medidas en distintas zonas para verificar uniformidad.

Ángulo de contacto (θ_w) y espesor de las membranas

Se realizaron 10 medidas en distintas secciones utilizando el equipo OCA 15 EC con el programa SCA 20, para determinar la hidrofobicidad/hidrofilicidad colocando una gota de agua desionizada de 3 μm sobre la membrana. El programa detecta la absorción de la gota en la membrana y determina el ángulo que se forma entre la superficie de ambas. Para medir el espesor de las membranas se utilizaron las mismas fotos tomadas para ángulo de contacto, se realizaron 20 medidas en diferentes zonas de la membrana para aumentar la confiabilidad del valor final.



Grado de hinchamiento (Swelling degree, SD)

Esta prueba se realizó por triplicado sometiendo trozos de membrana a un tratamiento de secado a 35 °C en un horno de convección mecánica (Thermo Fisher Scientific) durante 12 horas, seguido de 24 horas en el desecador, posterior a esto se pesaron en una balanza analítica Sartorius™ Cubis™ (Series MSA124S). Los mismos trozos de membrana fueron sumergidos en agua desionizada durante 12 horas, transcurrido este periodo se retiró el exceso de agua y se pesaron. Para determinar el porcentaje de agua absorbida se utilizó la siguiente ecuación (Guler *et al.*, 2012):

$$SD = \frac{m_h - m_s}{m_s} \quad (1)$$

En donde m_h es el peso de la membrana húmeda y m_s es el peso de la membrana seca, ambos en gramos.

Capacidad de Intercambio iónico (Ion Exchange Capacity, IEC)

La prueba se realizó por triplicado sometiendo varias membranas a un tratamiento de secado a 35 °C en un horno de convección mecánica (Thermo Fisher Scientific) durante 12 horas, seguido de 24 horas en el desecador, posterior a esto se pesaron en una balanza analítica Sartorius™ Cubis™ (Series MSA124S) y se cortaron en trozos pequeños. La muestra fue colocada en solución de HCl con pH igual a 3 durante 12 horas para alcanzar un equilibrio y se tituló con NaOH 1 M utilizando el 916 Ti-Touch (Metrohm) y un electrodo de pH (Metrohm 6.0280.300) específico para titulaciones ácido-base acuosas. La IEC se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación (Hosseini *et al.*, 2014):

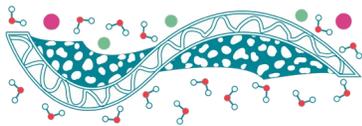
$$IEC \left(\frac{\text{meq}}{\text{g}} \right) = \frac{V \cdot M}{m_s} \quad (2)$$

en donde V representa el volumen de titulante consumido (mL), M es la concentración del titulante (meq/mL) y m_s es el peso de la membrana seca (g).

Densidad de cargas fijas (Fixed-charge density, CD_{fix})

Esta caracterización representa los miliequivalentes de grupos fijos por volumen de agua en la membrana, y se puede calcular a partir del SD y IEC como se muestra a continuación (Guler *et al.*, 2012):

$$CD_{fix} = \frac{IEC}{SD} \quad (3)$$



Resultados y Discusiones

En la Figura 2 y la Figura 3 se muestran las membranas sintetizadas sin SDS y con SDS. La membrana sintetizada sin SDS fue preparada con 5 mL de mezcla y se obtuvo un espesor de $214 \pm 12 \mu\text{m}$; por otro lado, las membranas con SDS se sintetizaron con 10 mL de mezcla y se obtuvo un espesor promedio de $339 \pm 27 \mu\text{m}$. Todas las membranas se colocaron en agua desionizada, ajustada desde $\text{pH}=1$ hasta $\text{pH}=14$ por 12 horas, durante ese tiempo no se observaron cambios en la morfología de las membranas sugiriendo un buen entrecruzamiento entre el polímero base y la resina.



Figura 2. Membrana de intercambio catiónico sin aditivo (SDS).



Figura 3. Membrana de intercambio catiónico con aditivo (PVC:SDS en relación 1.5:0.4 (m/m)).

La presencia de los reactivos en las membranas sintetizadas se verificó a través de los grupos observados en los espectros de FTIR que se muestran tanto en la figura 4 como en la tabla 1. Como los grupos funcionales característicos de la resina, PVC y SDS se encuentran en el mismo rango de longitud de onda es difícil observarlos claramente; sin embargo, comparando los valores de longitud de onda y grupos de la tabla 1 se pueden saber que sí se cuentan con todos los picos característicos de los diferentes reactivos. En comparación con los valores de referencia todos los picos tuvieron un ligero desplazamiento lo cual puede deberse al efecto del entrecruzamiento de los reactivos.

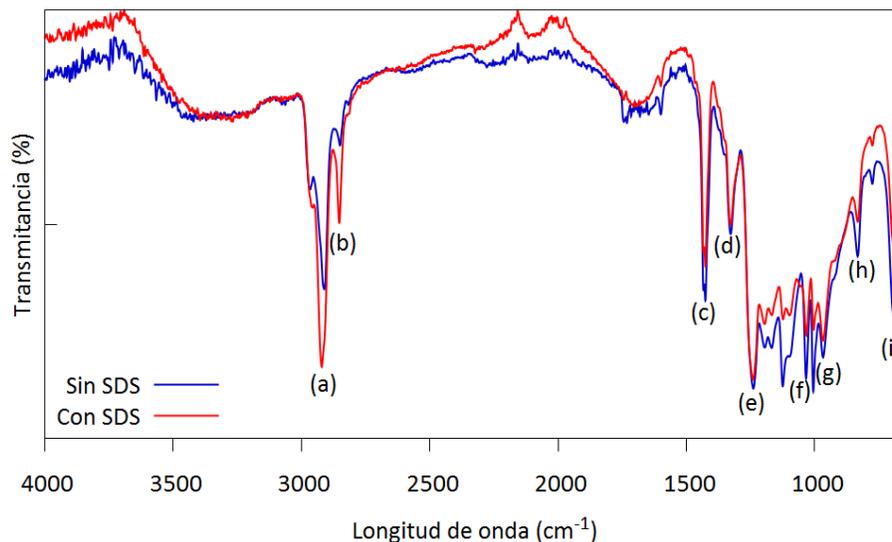
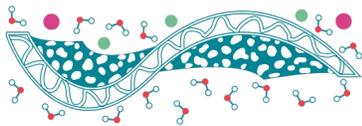
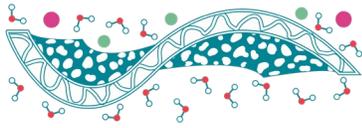


Figura 4. Espectro con los picos característicos del PVC, resina y SDS en las membranas de intercambio catiónico sintetizadas (Ibrahim, 2001; Jung *et al.*, 2018; Singh *et al.*, 2011).

Tabla 1. Lista de los grupos funcionales observados en los espectros FTIR de las membranas de intercambio catiónico con y sin aditivo (SDS) (Ibrahim, 2001; Jung *et al.*, 2018; Singh *et al.*, 2011).

Pico	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Resina	PVC	SDS
(a)	2920	C-H stretch	C-H stretch	CH ₂ stretching/bending
(b)	2852	-	-	CH ₂ stretching/bending
(c)	1426	-SO ₃ ⁻	CH ₂ bend	CH ₂ stretching/bending
(d)	1328	-	CH bend	-
(e)	1240	-	CH bend	S-O stretch
(f)	1033	-	C-C stretch	C-C stretch
(g)	968	-SO ₃ ⁻	CH ₂ rock	-
(h)	832	-SO ₃ ⁻	-	C-H bend
(i)	610	-SO ₃ ⁻	C-Cl stretch	-

En la Figura 5 se presenta una imagen obtenida de la determinación de θ_w que muestra un valor de 148° en el ángulo derecho y el izquierdo. Por otro lado, la Figura 6 se muestra la influencia de la adición de SDS sobre el grado de hinchamiento y θ_w de las membranas sintetizadas. En la Figura 6 se observa que el incremento en la fracción de SDS aumenta significativamente el porcentaje de grado de hinchamiento en las membranas. Este comportamiento está relacionado al carácter hidrofílico del SDS, que ocasiona la disminución del θ_w debido al incremento de la hidrofiliidad superficial de las membranas. Cabe mencionar que la incorporación de SDS disminuyó la tensión superficial de la mezcla permitiendo sintetizar las nanofibras a un menor tiempo de mezclado; sin embargo, el alto grado de hinchamiento presente en estas membranas fue contraproducente en términos de estabilidad mecánica. Se ha encontrado que el SDS en concentraciones a partir del 8%wt promueve la formación de micelas,



responsables de la generación de defectos, lo que conlleva a la introducción de agua en la membrana, la cual ensancha los poros favoreciendo la transferencia de iones y contra iones ocasionando una pérdida estructural de la membrana (Hosseini *et al.*, 2012).

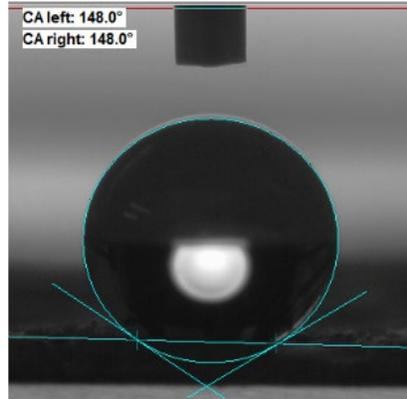


Figura 5. Foto de ángulo de contacto de agua desionizada de la membrana de intercambio catiónico sin SDS preparada por electrospinning.

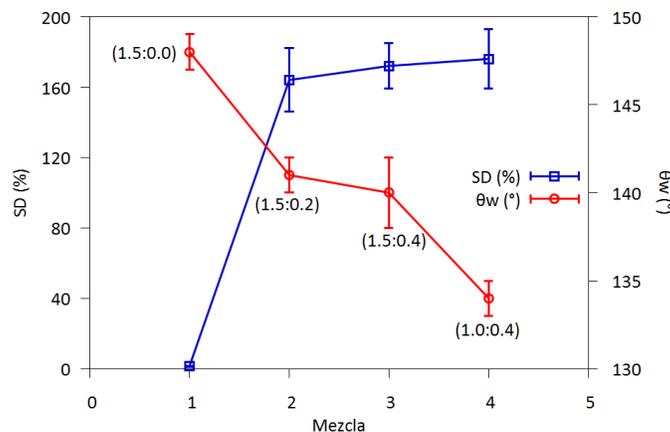
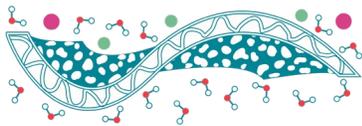


Figura 6. Efecto del aditivo SDS en el grado de hinchamiento (SD) y ángulo de contacto en agua (θ_w) de las membranas sintetizadas por electrospinning junto con error estándar (SD), PVC:SDS (m:m).

Debido a que la membrana sin SDS presentó las mejores características se comparó con la membrana preparada por evaporación de solvente utilizando la misma solución polimérica. En la Tabla 2 se presentan los parámetros utilizados para comparar sus eficiencias junto con su error estándar (ES). A pesar de haber utilizado el mismo volumen de mezcla polimérica el espesor de la membrana sintetizada por electrospinning es más delgada que la preparada por evaporación de solvente, esto se debe a que la técnica de electrospinning permite mayor precisión y fineza durante su manipulación. Se ha comprobado que la rugosidad mejora las propiedades hidrofóbicas de superficies (Szewczyk *et al.*,



2019); considerando esto, era de esperarse que el θ_w de la membrana por electrospinning fuera más hidrofóbica que la de evaporación por solvente, ya que las nanofibras orientadas al azar generar un alto grado de rugosidad.

Tabla 2. Características de las membranas de intercambio catiónico sintetizadas por electrohilado y evaporación de solvente.

Técnica	Vol. por membrana (ml)	Espesor \pm ES (μm)	$\theta_w \pm$ ES ($^\circ$)	$SD \pm$ ES (%)	$IEC \pm$ ES (meq/g)	$CD_{fix} \pm$ ES (meq/g)
Electrospinning	5	214 \pm 12	148 \pm 1	1.5 \pm 0.2	1.7 \pm 0.1	119.6 \pm 0.2
Evaporación de solvente	5	288 \pm 51	99 \pm 3	4.0 \pm 0.1	1.3 \pm 0.2	33.6 \pm 4.8

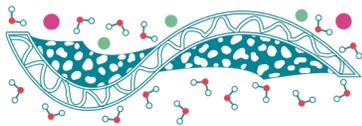
El SD es inferior para la membrana por electrospinning sugiriendo una alta estabilidad mecánica provista por las nanofibras. La IEC determina la cantidad de sitios activos encargados de la transferencia de iones (Kumar *et al.*, 2018), por lo que a mayor valor de IEC mayor cantidad de CD_{fix} y por consecuencia mejor rendimiento de la membrana.

En nuestro caso, la membrana sintetizada por electrospinning presenta características superiores a la sintetizada por evaporación de solvente ya que presenta los valores más altos de IEC y CD_{fix} , lo cual sugiere alta selectividad de la membrana.

Conclusiones

La síntesis de membranas por electrohilado es una técnica que permite mayor precisión y firmeza durante su manipulación, en comparación con técnicas convencionales como la evaporación de solvente. Esta técnica permite controlar con mayor facilidad el espesor de las membranas a través de los diferentes volúmenes de mezcla inyectados al equipo. Sin embargo, la técnica de electrohilado requiere condiciones específicas en la formulación de las mezclas poliméricas para la formación de nanofibras eficientes. En este trabajo nos dimos a la tarea de sintetizar distintas mezclas encontrando las condiciones que lograron los mejores resultados. Se varió la concentración de PVC para lograr un mayor enredo de las cadenas poliméricas y con ello la viscosidad adecuada, se añadió SDS para disminuir la tensión superficial y se probaron distintos periodos de agitación mecánica de las mezclas poliméricas para lograr una mejor dispersión de las partículas. Al final se encontró que la mezcla polimérica con alta concentración de PVC, sin adición de SDS y con 48 horas de agitación formo las mejores fibras.

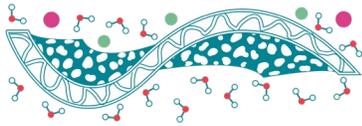
La membrana formada con esta mezcla fue caracterizada por diferentes técnicas presentando los valores más bajos de SD y espesor junto con los valores más altos de IEC y CD_{fix} . Estas propiedades sugieren que esta membrana es adecuada para sistemas de electrodiálisis inversa y generación de energía azul, ya que sugieren tener un alto grado de permeación, transporte de iones, estabilidad



mecánica y selectividad. Falta ángulo de contacto, IR, resistencial al pH. Por otro lado, se encontró que el SDS favorece la formación de fibras en menor tiempo de agitación; sin embargo, el *SD* se ve comprometido. Futuras investigaciones considerando este parámetro podrían ser prometedoras.

Referencias

- Guler E., Zhang Y., Saakes M., Nijmeijer K. (2012). *Tailor-Made Anion-Exchange Membranes for Salinity Gradient Power Generation Using Reverse Electrodialysis*, ChemSusChem **5**, 2262-2270.
- Hosseini S.M., Madaeni S.S., Khodabakhshi A.R., Zendehnam A. (2010). *Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment*, Journal of Membrane Science **365**, 438-446.
- Hosseini S.M., Gholami A., Madaeni S.S., Moghadassi A., Hamidi A.R. (2012). *Fabrication of (polyvinyl chloride/cellulose acetate) electrodialysis heterogeneous cation exchange membrane: Characterization and performance in desalination process*, Desalination **306**, 51-59.
- Ibrahim S.A. (2001). *Activation of H₂O₂ by Amberlyst-15 resin supported with copper(II)-complexes towards oxidation of crystal violet*. Chemosphere **44**, 1109-1119.
- Jung, M.R., et al. (2018). *Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms*, Marine Pollution Bulletin **127**, 704–716.
- Selatile M.K., Ray S.S., Sadiku R. (2018). *Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination*, RSC Advances **8**, 37915-37938.
- Kuleszo, J., Kroeze C., Post J., Fekete B.M. (2010). *The potential of blue energy for reducing emissions of CO₂ and non-CO₂ greenhouse gases*, Journal of Integrative Environmental Sciences **7**, 89-96.
- Kumar, P., Bharti R.P., Kumar V., Kundu P.P. (2018). *Polymer Electrolyte Membranes for Microbial Fuel Cells: Part A. Nafion-Based Membranes*. En Kundu, P.P, Dutta, K. (Ed.), Progress and Recent Trends in Microbial Fuel Cells (pp. 47-72). Elsevier.
- Singh, M.K., Agarwal A., Gopal R., Swarnkar R.K., Kotnala R. (2011). *Dumbbell shaped nickel nanocrystals synthesized by a laser induced fragmentation method*, J. Mater. Chem. **21**, 11074.
- Strathmann H. (2010). *Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications*, Distillation **264**, 268-288.
- Szewczyk, P.K., Ura D.P., Metwally S., Knapczyk-Korczak J., Gajek M., Marzec M.M., Bernasik A., Stachewicz U. (2019). *Roughness and fiber fraction dominated wetting of electrospun fiber-based porous meshes*, Polymers **11**(34).
- Tufa, R.A., et al. (2018). *Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage*, Applied Energy **225**, 290-331.
- Veerman, J., Saakes M., Metz S.J., Harmsen G.J. (2009). *Reverse electrodialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water*, Journal of Membrane Science **327**, 136-144.



Diseño y optimización de un sistema de Electrodiálisis Inversa para la obtención de energía en escala laboratorio.

D.A.T. Barrón Brambila, J.S. Jaime Ferrer, L. Villafaña López*

Laboratorio de Estudios de Procesos de Membranas, Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (CIATEC A.C.), Calle Omega 201, Industrial Delta, 37545 León, Guanajuato, México.

*Autor de correspondencia: lvillafana@ciatec.mx

Palabras clave: Energía azul; Electrodiálisis Inversa; Generación de energía; Diseño funcional; Sistema de Bombeo.

Resumen

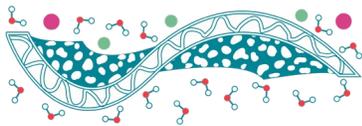
Este trabajo se interesa por la energía que se produce durante la mezcla de dos volúmenes de agua cuyas concentraciones de sal disuelta en cada una sean distintas, formando así un gradiente significativo (volumen diluido y volumen concentrado respectivamente) para el empleo de la técnica (similar a la interacción del agua de mar y el agua de río en las desembocaduras naturales), es decir, extraer el potencial termodinámico de la mezcla de dos soluciones salinas, la llamada Energía Azul, Potencia Osmótica o Energía por Gradiente Salino (EGS).

Introducción

La generación de energía es fundamental para todos los grandes desafíos que el mundo enfrenta actualmente, tal es la magnitud de este problema que la ONU considera este tema como prioridad a resolver dentro de “*Los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible/Sustentable*” (Moran, s.f.), esto debido principalmente a la alta tasa de consumo, al crecimiento constante de la población y al agotamiento de fuentes de energía no renovables.

Existen un gran número de propuestas que son utilizadas como opción para resolver este problema, fomentando la reducción del uso de energías fósiles (de este tipo de energías fósiles se extrae el 81% de la energía que se consume globalmente). Específicamente, en este trabajo nos interesamos a la energía que se produce durante la mezcla del agua de mar y el agua de río en las desembocaduras, es decir, extraer el potencial termodinámico de la mezcla de dos soluciones salinas, la llamada Energía Azul, Potencia Osmótica o Energía por Gradiente Salino (EGS).

Una de las técnicas que puede extraer este potencial es la electrodiálisis inversa (EDI), la cual utiliza una serie de membranas para controlar un proceso similar al que ocurre en la Osmosis por Presión Retardada (OPR), donde dos líquidos con un gradiente salino perceptible utilizan membranas para realizar un intercambio de masa. Además del tipo de membrana que se utiliza en cada proceso, el tipo de intercambio es distinto entre la OPR y la EDI, en la primera es el agua quien realiza el proceso de difusión entre soluciones a través de la membrana, caso opuesto en la EDI debido a que son los iones

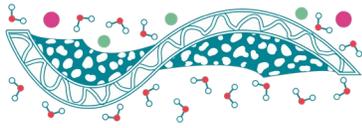


en solución quienes se difunden por las membranas de intercambio iónico entre las dos soluciones salinas.

Para poder mejorar la técnica de EDI es necesario reducir el consumo energético del sistema de bombeo, el cual permite la recirculación de las soluciones de trabajo y electrolíticas. Por lo que en este trabajo primero se comparan los sistemas de bombeo centrífugo y gravitacional y después se propone una nueva configuración en el sistema de bombeo para reducir su consumo energético, de esta manera, el balance neto de energía posible que se puede obtener con esta técnica mostrará un incremento significativo, debido a que el consumo energético ocasionado por el constante bombeo de las soluciones, representa una parte significativa del gasto de energía en esta técnica, por lo que, minimizando la energía que es utilizada para las bombas, es posible volver este tipo de energía viable en un futuro.

Materiales y Métodos

Se utilizó una celda de electrodiálisis PCCell ED 64002 con un área específica de membrana de 64 cm², con un arreglo de 10 celdas. Las membranas comerciales utilizadas para la celda fueron la Fumasep FAB-PK-130 para la membrana de intercambio Aniónico y la Fumasep FKL-PK-130 como la membrana de intercambio Catiónico, ambas membranas con 130 micrómetros de espesor. Se utilizaron soluciones sintéticas de Cloruro de Sodio con concentraciones similares a las encontradas en aguas mexicanas como las soluciones de trabajo (Agua de río ~ 0.5 a 10 g/L; Agua de mar ~ 35 g/L) y se utilizaron dos soluciones electrolíticas, la primera de Sulfato de Sodio 0.2 M mientras que la segunda es una mezcla de Ferricianuro de Potasio ($K_3[Fe(CN)_6]$), Ferrocianuro de Potasio ($K_4[Fe(CN)_6]$) y Cloruro de Sodio que se mantienen, individualmente y por separado de las soluciones de trabajo en su respectivo ensayo, en reflujo constante con ayuda de una bomba Iwaki Magnet Pump modelo MD-6L de 1/250 hp (2.983 W). Para el equipo asistido con bombas (Figura 1a) se utilizaron dos bombas marca SHURflo Serie de Oro modelo 2088-592-054 para hacer circular las soluciones de trabajo, además de esto, se adaptaron 2 bombas Iwaki Magnet Pump modelo MD-6L de 1/250 hp (2.983 W) similares a la bomba usada para el reflujo de solución electrolítica, reemplazando las bombas de la marca SHURflo en su lugar. Para el modelo por gravedad (Figura 1b), las bombas mencionadas para el caso anterior fueron desinstaladas para el siguiente arreglo (a excepción de la bomba de reflujo de electrolito), se utilizaron mangueras de 1/2 y 1/4 de pulgada y se elevaron los tanques de almacenamiento de solución, alimentando al bloque de membranas por la parte superior de la celda, la distancia entre los puntos de alimentación y la elevación a la cual se encuentran los tanques es de 62 cm, esto fue debido a la configuración que la celda de electrodiálisis presenta por defecto.



a)



b)

Figura 1. Modelos utilizados para el proceso de EDI; a) modelo de EDI con sistema de bombeo centrífugo, equipado con las bombas Iwaki MD-6L; b) Modelo de EDI por acción de la gravedad.

Los parámetros que serán evaluados son:

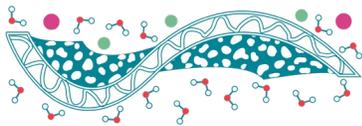
- Flujos;
- Potencia neta teórica obtenida;
- Potencia bruta teórica obtenida;
- Intensidad de Corriente;
- Voltaje máximo alcanzado en estado estable; y
- Potencia real obtenida.

La evaluación de cada uno de los parámetros antes mencionados se realizará con la siguiente metodología y bajo cada uno de los criterios de utilidad:

Flujos

Para los flujos se tomarán muestras de las soluciones de trabajo en una probeta graduada a la salida del sistema de mangueras y se cronometrará el tiempo, se analizarán los datos de volumen obtenido y tiempo resultante para calcular una velocidad media para cada tipo de solución y modelo.

Obtenidos los valores de flujos para cada corriente, se determinará la potencia teórica bruta de cada equipo EDI con las condiciones de trabajo mediante la ecuación (1) (Veerman *et al.*, 2009), esta



ecuación muestra el total de energía que puede extraerse en condiciones ideales suponiendo una mezcla perfecta de las corrientes dentro de la celda de membranas y un rendimiento del 100% de las membranas.

Potencia neta teórica obtenida

La potencia neta teórica obtenida es el balance de energía entre lo que el equipo de EDI genera y la energía que gasta el sistema de reflujo y bombas para cada caso, esto determinará qué tan rentables son las condiciones de operación del equipo (salinidad de las soluciones de trabajo y flujos), así mismo, indicará el rango óptimo (en caso de que exista y sea posible alcanzarlo) o el mejor rango de operación posible para contrastarlo con las condiciones naturales existentes en aguas mexicanas en cuestión de salinidad.

Potencia real obtenida

Para conocer la potencia real obtenida, se deberán obtener los valores de intensidad de corriente y voltaje proporcionados por la difusión de las especies iónicas y la reacción de óxido-reducción que produce en el fluido electrolítico. La determinación de esto se hará con ayuda de un multímetro (Pro'sKit MT-1210) que nos permita obtener esos valores durante la operación del equipo en condiciones estables, posteriormente se utilizará la ecuación (2) para calcular el valor de potencia real obtenida y compararlo con los valores teóricos, esto permitirá entender la forma que el conjunto de membranas opera, además de una idea general del comportamiento de todo el equipo EDI y el peso de todas las variables en la obtención de energía mediante esta técnica.

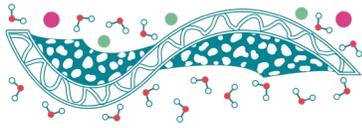
Corriente límite

Además, se realizará un estudio de la corriente límite contra la concentración de diluido para fijar valores límites en la operación del sistema (en caso de existir), esto último será de utilidad primeramente para evitar la formación de productos peligrosos (como el $\text{HCl}_{(g)}$ resultado de la hidrólisis del agua y la interacción de los iones H^+ y Cl^- en las soluciones) y para un estudio o desarrollo futuro debido a que arrojará uno o varios parámetros valiosos cuando se intente diseñar el dispositivo de escala laboratorio a uno de escala piloto o incluso para diseñar un equipo industrial junto con la planta que lo opere. Junto con este análisis se contrastarán 2 tipos de celda de diferente área efectiva para visualizar las diferencias en el comportamiento de los parámetros eléctricos del conjunto de membranas respecto al área de intercambio iónico y comportamiento con la corriente.

Resultados y Discusiones

Flujos y potencia neta teórica

Se analizó cada una de las variantes del sistema utilizando el modelo descrito para flujos y las potencias teóricas calculadas mediante la ecuación (1) (Veerman *et al.*, 2009), y en los modelos del diseño con



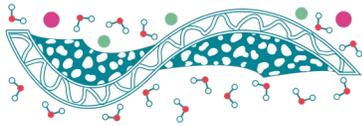
bombeo centrífugo se observaron los siguientes puntos. Dichos modelos aportan más potencia bruta teórica en cualquiera de los casos de mezclado con diversas concentraciones debido al caudal que generan las bombas, sin embargo, un alto caudal derivado por el uso de bombas de alto consumo generan más pérdidas en la energía que ganancias, esto puede observarse en la Tabla 1, que compara los tipos de bombas con las potencias generadas así como el porcentaje utilizable de acuerdo con el consumo eléctrico del total de las bombas con las que opera el modelo EDI descrito para cada uno de los casos.

Tabla 1. Comparación de los modelos y sistemas de bombeo con sus parámetros de flujo y potencias teóricas respectivas.

Bombeo		SHURflo			Iwaki			Gravedad		
Solución	Diluido	Conc.		Diluido	Conc.		Diluido	Conc.		
Flujo (ml/s)	0.15	0.109		0.008764	0.008764		0.00285	0.00224		
Concentración	Potencia teórica [W]			Potencia teórica [W]			Potencia teórica [W]			
Diluido (g/L)	Bruta	Neta	% útil	Bruta	Neta	% útil	Bruta	Neta	% útil	
0.5	252.120	57.140	22.664	16.339	7.399	45.283	4.922	1.942	39.456	
1	232.871	37.891	16.271	15.153	6.213	41.001	4.551	1.571	34.523	
2	202.834	7.854	3.872	13.281	4.341	32.687	3.971	0.991	24.951	
5	141.836	-53.144	-37.468	9.408	0.468	4.969	2.786	-0.194	-6.964	
10	81.299	-113.68	-139.83	5.467	-3.473	-63.51	1.603	-1.377	-85.95	

En el caso del modelo SHURflo, que es uno de los diseños con sistema de bombeo centrífugo, tiene un límite de aprovechamiento máximo del 22.66% con las condiciones ideales, y este desciende cuanto más cercanas son las concentraciones de las soluciones concentrada y diluida, inclusive tomando valores negativos lo que representa pérdidas importantes. En comparación a esto, el modelo Iwaki que utiliza la misma cantidad de bombas que el modelo SHURflo mantiene porcentajes de utilidad teórica superiores al 45%, aunque a diferencia del primer diseño este segundo cuenta con bombas que generan un flujo más bajo de operación. En el último caso que se presenta un diseño con solo una bomba centrífuga común para reflujo de electrolito, el porcentaje de energía útil es casi similar al caso anterior pese al bajo caudal que poseen las soluciones de trabajo, sin embargo, la potencia neta obtenida por este diseño es bastante baja como para poder ser considerada atractiva como una alternativa energética a los combustibles fósiles, es por ello que modificando un poco la ecuación (1) para adaptarla a un único flujo de referencia, es decir que ambas soluciones de trabajo posean el mismo flujo, se obtendrá la ecuación (2) para determinar el valor de caudal necesario para que la propuesta de diseño de este trabajo pueda compararse al desempeño mostrado por el sistema de bombeo centrífugo en potencia neta.

$$\Delta G_{RED} = 2RT \left[\dot{V}_{rio} C_{rio} \ln \left(\frac{C_{rio}}{C_{mezcla}} \right) + \dot{V}_{mar} C_{mar} \ln \left(\frac{C_{mar}}{C_{mezcla}} \right) \right] \quad (1)$$



$$\text{Con: } C_{mezcla} = \frac{\dot{V}_{rio} C_{rio} + \dot{V}_{mar} C_{mar}}{\dot{V}_{rio} + \dot{V}_{mar}}$$

Por tanto:

$$\Delta G_{RED} = 2RT \left\{ \dot{V}_{rio} C_{rio} \ln \left[\frac{C_{rio}}{\left(\frac{\dot{V}_{rio} C_{rio} + \dot{V}_{mar} C_{mar}}{\dot{V}_{rio} + \dot{V}_{mar}} \right)} \right] + \dot{V}_{mar} C_{mar} \ln \left[\frac{C_{mar}}{\left(\frac{\dot{V}_{rio} C_{rio} + \dot{V}_{mar} C_{mar}}{\dot{V}_{rio} + \dot{V}_{mar}} \right)} \right] \right\}$$

Si $\dot{V}_{rio} = \dot{V}_{mar} = \dot{V}$, entonces:

$$\Delta G_{RED} = 2RT\dot{V} \left[C_{rio} \ln \left(\frac{2C_{rio}}{C_{rio} + C_{mar}} \right) + C_{mar} \ln \left(\frac{2C_{mar}}{C_{rio} + C_{mar}} \right) \right] \quad (2)$$

La ecuación (2) se itera con valores de flujo para obtener valores de potencia bruta, estos valores posteriormente se grafican como se muestra en la Figura 2 y se agrega una línea de tendencia para conocer la razón de aumento. Con la razón de aumento (pendiente de la gráfica) es posible determinar un valor mínimo de flujo que un nuevo modelo de equipo de EDI debería tener para producir la misma potencia teórica que la presentada por el diseño que incluía las bombas SHURflo en condiciones naturales o en condiciones ideales.

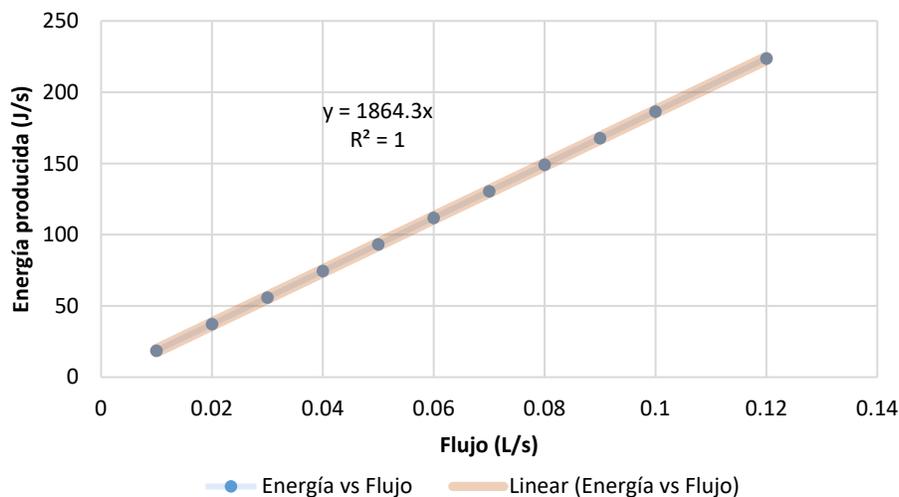
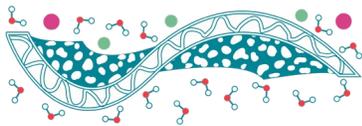


Figura 2. Energía producida en función del flujo de entrada.



Obtenida la pendiente, podemos calcular el caudal mínimo aproximado para obtener una potencia teórica bruta similar a la potencia neta o bruta más alta posible en cualquiera de los modelos, esto es tomando como base las condiciones ideales de concentración de sales (Agua dulce = 0.5 g/L, Agua salada = 35 g/L). Por lo tanto:

$$\text{Energía} = 1864.3 \times \text{Caudal de entrada} \quad (3)$$

$$\text{Caudal de entrada} \left(\frac{\text{L}}{\text{s}} \right) = \frac{\text{Energía}}{1864.3} = \frac{252.12}{1864.3} \approx 0.1353 \frac{\text{L}}{\text{s}}$$

$$\text{Caudal de entrada} \left(\frac{\text{L}}{\text{s}} \right) = \frac{\text{Energía}}{1864.3} = \frac{7.399}{1864.3} \approx 0.0088 \frac{\text{L}}{\text{s}}$$

Se puede observar cuando se analizan los flujos y la potencia teórica en función de la diferencia en la concentración salina entre las soluciones de operación se obtienen la relación proporcional entre potencia teórica disponible, los flujos de entrada de las soluciones de entrada y el gradiente salino de estas últimas.

Potencia Real

Para determinar la potencia real se utilizaron dos soluciones electrolíticas, la primera de ellas preparada con 0.2 M de Na_2SO_4 (solución que se ha estado utilizando en las pruebas anteriores debido a su fácil manipulación) mientras que la segunda consiste en una mezcla de Ferricianuro de Potasio, Ferrocianuro de Potasio y Cloruro de Sodio (esta solución solo es utilizada para comparar su efectividad con la técnica, además de que su manejo requiere medidas de seguridad más estrictas por su toxicidad y el riesgo que conlleva la disposición de sus residuos).

La medición de los parámetros eléctricos del sistema de celdas y membranas se realiza al conectar los electrodos del multímetro a las terminales de la celda ubicadas en las caras laterales del equipo mientras este se encuentra en operación, se esperó hasta que se estabilizará un valor en la intensidad de corriente y se registran los valores de intensidad de corriente y voltaje para su análisis. Debido a que el sistema está planteado para ser idealmente de paso simple (sin reflujo de soluciones de trabajo), las mediciones se efectuaron en el sistema por gravedad y se registraron en la Tabla 2.

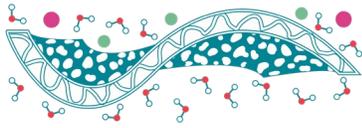


Tabla 2. Datos experimentales sobre el comportamiento eléctrico de la celda de Electrodialisis Inversa.

Sulfato				
Concentración [g/L]	Corriente mA	Voltaje V	Resistencia Ω	Potencia W
0.5	0.0106	1.571	148.208	1.665E-02
1	0.0063	1.315	208.730	8.285E-03
2	0.0042	1.070	254.762	4.494E-03
5	0.0026	0.791	304.231	2.057E-03
10	0.0014	0.566	404.286	7.924E-04
Cianuro				
Concentración [g/L]	Corriente mA	Voltaje V	Resistencia Ω	Potencia W
0.5	0.0432	1.557	36.042	6.726E-02
1	0.0372	1.387	37.285	5.160E-02
2	0.0297	1.166	39.259	3.463E-02
5	0.0197	0.813	41.269	1.602E-02
10	0.0116	0.518	44.655	6.009E-03

Una de las características que el diseño por gravedad ofrece es que las soluciones de trabajo cruzan a través del paquete de membranas una única ocasión, esto puede ser una desventaja debido a que para obtener la máxima cantidad de energía posible las soluciones deben estar el mayor tiempo posible en contacto para que ambas soluciones lleguen al equilibrio y el gradiente salino sea cercano a 0, sin embargo, esto también puede llegar a ser una ventaja ya que, al no recircular la solución que sale de las membranas al tanque de almacenamiento, la concentración de la solución que se alimenta al dispositivo permanece constante y sin alterarse por lo que la eficiencia que ofrece este diseño es prácticamente la misma todo el tiempo desde el momento en que las corrientes se estabilizan, siempre y cuando el nivel remanente en los tanques de alimentación se mantenga constante. Para los casos con reflujos debido al bombeo de las soluciones de vuelta al tanque de alimentación ya sea de manera total o parcial para agotar el máximo de energía posible, generan mayor demanda energética por parte del equipo de bombeo por los largos periodos de trabajo que realizan, por lo que realizar la técnica de EDI en un equipo Batch (por lote o con una cantidad fija y constante) no es una opción rentable para el proceso.

Analizando los datos de intensidad de corriente y voltaje máximo resultante se pueden conocer por defecto y mediante las ecuaciones (4) y (5), el tercer parámetro básico de electricidad y la potencia real obtenida. Esta potencia real puede contrastarse con la potencia teórica calculada para observar la eficiencia real del equipo bajo las condiciones de operación, estos resultados pueden observarse en la Tabla 2 y la Tabla 3.

$$R[\Omega] = \frac{V[V]}{I[A]} \quad (4)$$

$$P[W] = V \cdot I[V \cdot A] \quad (5)$$

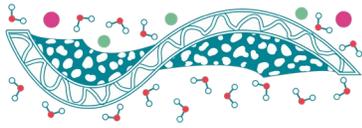


Tabla 3. Relación de potencias reales en función del líquido electrolítico utilizado y concentración de diluido.

Bombeo Electrolito Concentración Diluido (g/L)	Gravedad						
	Sulfato			Cianuro			
	Potencia teórica [W]			Potencia Real [W]		Potencia Real [W]	
	Bruta	Neta	% útil	Experimental	% real	Experimental	%real
0.5	4.922	1.942	39.456%	1.67×10^{-2}	0.34%	6.73×10^{-2}	1.37%
1	4.551	1.571	34.523%	8.29×10^{-3}	0.18%	5.16×10^{-2}	1.13%
2	3.971	0.991	24.951%	4.49×10^{-3}	0.11%	3.46×10^{-2}	0.87%
5	2.786	-0.194	-6.964%	2.06×10^{-3}	0.07%	1.60×10^{-2}	0.58%
10	1.603	-1.377	-85.950%	7.36×10^{-4}	0.05%	6.01×10^{-3}	0.37%

Como puede observarse en la Tabla 2, el valor de la resistencia aumenta cuanto menor es el gradiente salino en las soluciones de trabajo, sin embargo, este parece también depender del tipo de electrolito que se usa, ya que en el caso de la solución 0.2 M de Sulfato de Sodio los voltajes se mantienen relativamente cerca de los voltajes que reporta la solución rica en iones CN^- , pero a diferencia de esta los valores de la corriente se mantienen en rangos de magnitud bastante más inferiores y por ende, la potencia obtenida para ambos líquidos dentro del sistema varía significativamente uno del otro. Sin embargo, al comparar ambos sistemas con el caso ideal, los resultados bastante desalentadores debido a que el límite máximo en el porcentaje de energía por obtenerse no supera el 1.37% con la solución de Cianuros.

Este bajo porcentaje de utilidad trae consigo una nueva incógnita, ¿El equipo EDI tiene algún límite para la obtención de energía en la celda? Para verificar si este límite en verdad existe se realizaron las pruebas de Corriente Limite vs Concentración con ayuda de una fuente de poder BK PRECISION 1745A, misma que se operaba al programar una corriente fija de electricidad para obtener un valor de voltaje instantáneo al liberar y cortar dicha corriente programada. La razón de un voltaje instantáneo y no mantener siempre la corriente activa en la celda reside en los efectos de aplicar un flujo eléctrico en este tipo de equipos, es decir, iniciar un proceso de Electrodiálisis Convencional (ED o EDC) el cual consiste en empobrecer de iones la solución diluida para obtener agua pura de esta corriente y una salmuera más concentrada en la otra corriente. Si se mantuviese por mucho tiempo el flujo electrónico la variación en las concentraciones de los flujos líquidos de operación harían que los resultados de esta medición se vieran afectados por el flujo de la corriente por la superficie de las membranas. Al igual que con la prueba anterior de determinación de potencia real, esta prueba es recomendable en el equipo con diseño de flujo por gravedad, aunque es comúnmente usado para los sistemas de ED. Para realizar las gráficas similares a las de la Figura 3, se utilizarán las ecuaciones (6) y (7) para crear la Tabla 4. Las gráficas de la Figura 4a y 4b, muestran el comportamiento de la corriente y voltaje de, el caso de la Tabla 4 y todos los casos respectivamente.

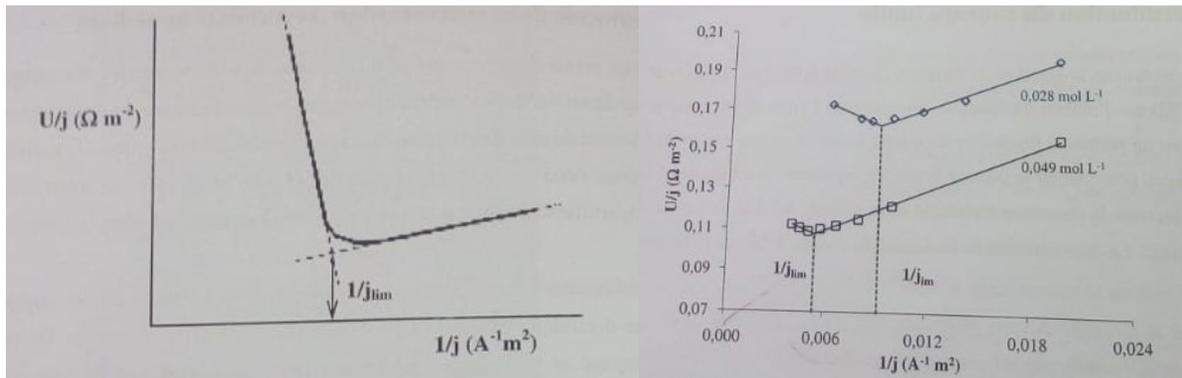
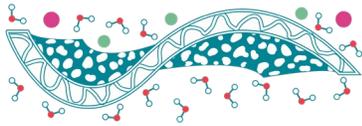


Figura 3. Ejemplo de las gráficas para determinación de corriente limite en equipo EDI. (Jaime-Ferrer, 2008)

Para las abscisas:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{\text{Flujo de corriente}} = \frac{\text{Area Total}}{\text{Intensidad}} = \frac{19 \times 0.0064 \text{ [m}^2\text{]}}{I \text{ [A]}} \quad (6)$$

Para las ordenadas:

$$\frac{U}{j} = \frac{\text{Voltaje}}{\text{Flujo de corriente}} = \frac{\text{Voltaje} \times \text{Area Total}}{\text{Intensidad}} = \frac{V \text{ [V]} \times 19 \times 0.0064 \text{ [m}^2\text{]}}{I \text{ [A]}} \quad (7)$$

Tabla 4. Evaluación de los parámetros eléctricos del sistema.

Corriente (A)	Voltaje (V)	1/j	U/j	Diferencia
0.26	5.71	0.468	2.671	-----
0.5	9.7	0.243	2.359	0.311
1	16.26	0.122	1.977	0.382
1.5	23.19	0.081	1.880	0.097
2	27.65	0.061	1.681	0.199
2.5	34.66	0.049	1.686	-0.005
2.6	36.51	0.047	1.708	-0.022

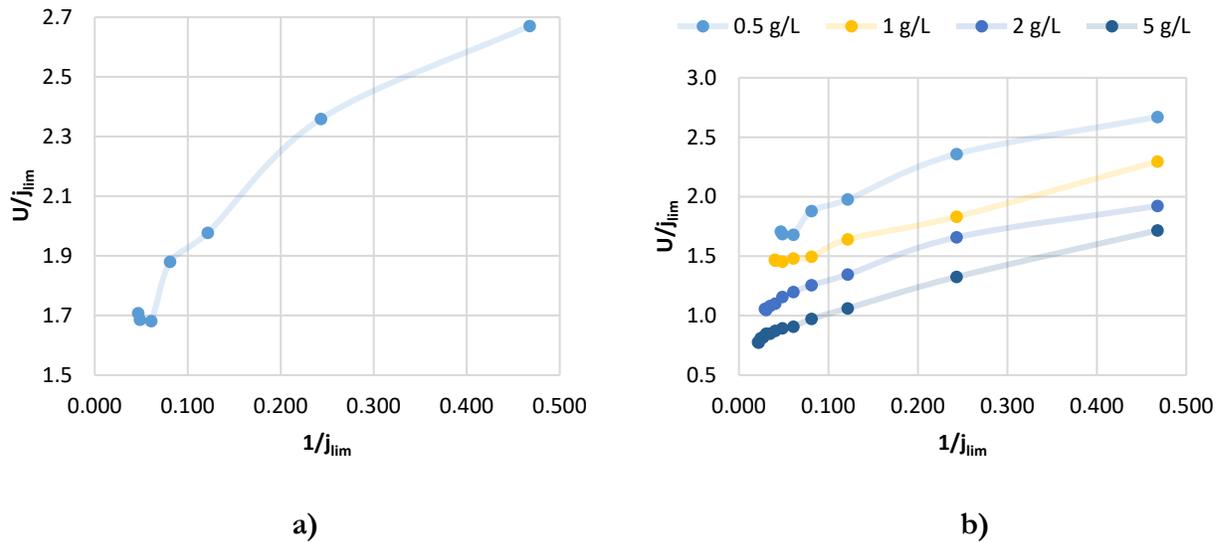
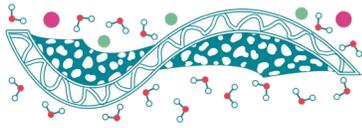


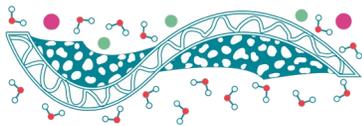
Figura 4. Comportamiento de la corriente y voltaje durante las pruebas efectuadas; a) Comportamiento de la corriente durante la prueba con Diluido a 0.5 g/L; b) Comportamiento de la corriente respecto a las pruebas con varias concentraciones de Diluido.

Como puede observarse en la Tabla 4, hay un posible punto que denota una corriente límite en 2 A, algo que también puede verse en la Figura 4a, este patrón puede observarse también en las curvas con otras concentraciones, sin embargo, esto no puede comprobarse debido a que el valor del voltaje en el equipo antes descrito, fuente de poder BK PRECISION 1745A, tiene un límite de aproximadamente 36.53 V y un límite de corriente de hasta 10 A. Bajo estas restricciones no es posible asegurar que dichos puntos más bajos para cada curva representen el punto de corriente límite para cada uno de los casos, con lo que de poder confirmarse esto, podría establecerse una línea de tendencia para el sistema con el que se prediga el comportamiento del límite de corriente respecto a la concentración del diluido para el caso de la solución concentrada con 35 g/L. Un procedimiento similar puede realizarse para concentraciones mayores a la media actual reportada para el mar, como la de lagunas hipersalinas (como la Laguna Madre en Tamaulipas) que contienen de 60 a 100 g/L presentes en territorio nacional para obtener un mayor rango de operación y aumentar las posibilidades de éxito al instalar una planta de este tipo de energía en territorio nacional.

Conclusiones

Del análisis previo entre flujos de entrada al sistema y la potencia generada por la diferencia de salinidad se tienen las siguientes cosas claras:

- 1.- El flujo generado por medio de una bomba de alto caudal representa pérdidas de energía en un balance neto de producción y consumo energético, por lo que se debe evitar este tipo de bombas o equipo de bombeo para el proceso de EDI;



- 2.- Bajos caudales pueden representar un porcentaje de utilidad teórica alto, sin embargo, por lo general también son potencias netas muy bajas e insuficientes para ser útiles para algún tipo de aparato o proceso de baja intensidad.
- 3.- En el caso de utilizar un modelo con sistema de bombeo/flujo impulsado solo por gravedad, la presión necesaria para generar un caudal alto que pase por las membranas depende casi de su totalidad de la diferencia de altura positiva entre la fuente o contenedor de las soluciones (ubicado en algún punto exactamente por encima del equipo EDI para evitar pérdidas de carga por fricción con las tuberías) y el punto de alimentación al equipo con el paquete de membranas de intercambio iónico cargado.
- 4.- Los equipos EDI operan más eficientemente con Reynolds bajos (inferiores a 100), esto da tiempo a que se realice el intercambio iónico por la membrana, pese a que lo normal es tener un patrón de flujo de perfil turbulento por el mejor mezclado de las soluciones.
- 5.- Existe una corriente máxima de operación para el equipo EDI y sus membranas de 2 A, después de esto (en el caso con mayor diferencia de salinidad) el agua comenzará a realizar la hidrólisis, proceso que afecta el funcionamiento de la celda y puede crear productos riesgosos (HCl principalmente por la alta concentración de iones cloruro (Cl^-) en solución que en combinación con la solución rica en cianuros (CN^-) puede desprender HCN en condiciones ácidas o con pH inferior a 9, sin embargo, por las corrientes reportadas anteriormente podemos constatar que es poco probable que se exceda dicha corriente límite.

Propuestas de diseño y optimización en consumo energético.

Una propuesta para este tipo de equipo podría ser el golpe de ariete (modelo de la Figura 5), este sistema de bombeo ofrece un caudal apropiado para este tipo de celda, no requiere energía para funcionar, eleva grandes cantidades de agua incluso estando en un punto más bajo que el de origen, sin embargo, presentan algunos inconvenientes como el perder una parte del caudal al bombear debido a que este debe impulsarse a sí mismo por una pendiente para producir una sobrepresión para ser bombeado. En términos de utilidad en laboratorio podría no ser la mejor opción, no obstante, es una oportunidad para el desarrollo de la técnica a nivel piloto o industrial.

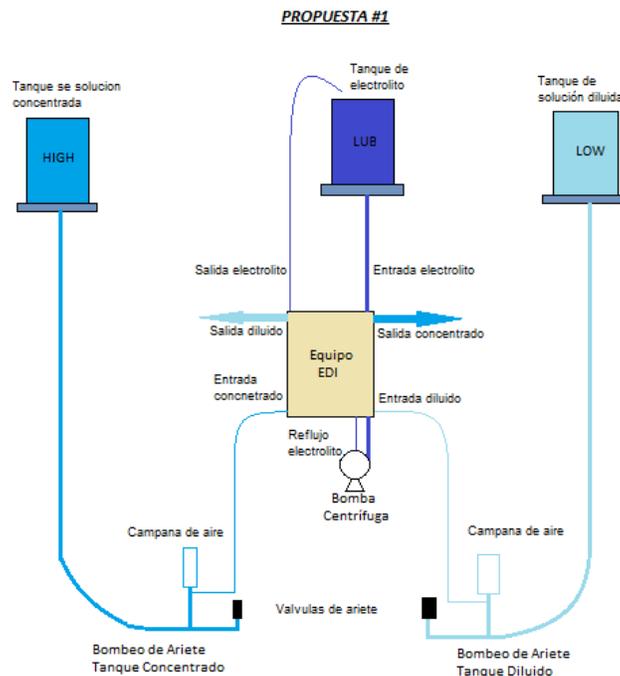
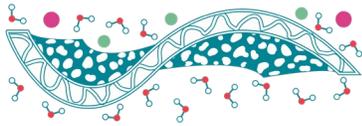
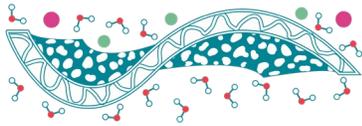


Figura 5. Diseño simplificado de la propuesta de sistema de bombeo.

Otra de las propuestas es encontrar el número óptimo de membranas a utilizar, debido a que el fabricante de la celda de electrodiálisis sugiere 50 celdas de membranas como el máximo, se utilizaron 19 para las pruebas, la caída de presión podría ser demasiado elevada para promover el flujo por acción gravitacional.

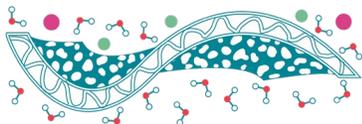
Una tercera propuesta es la de usar varios equipos como los que fueron estudiados y formar con ellos un sistema en paralelo o en serie para maximizar el intercambio iónico en la menor cantidad de pasos posibles, esta propuesta tiene en cuenta 2 posibilidades de lograr esta maximización de intercambio iónico.

- La primera consiste en usar 2 o más equipos en serie unidos por mangueras y tuberías que dividan una corriente principal en algunas más pequeñas útiles para extraer la máxima cantidad posible de sal, esto manteniendo las condiciones de entrada para el fluido concentrado para cada una de las celdas que participan en el estudio.
- La segunda configuración consiste en una conexión en serie de las celdas de intercambio iónico, manteniendo una sola salida y una sola entrada a dichos equipos de laboratorio. Los líquidos de trabajo para esta última configuración recuerdan a un equipo de intercambio de calor con el que se tratará mantener en todo momento un gradiente salino para impulsar la difusión de las especies cargadas, producir energía y mantener la viabilidad de este método de obtención energía de forma sustentable.



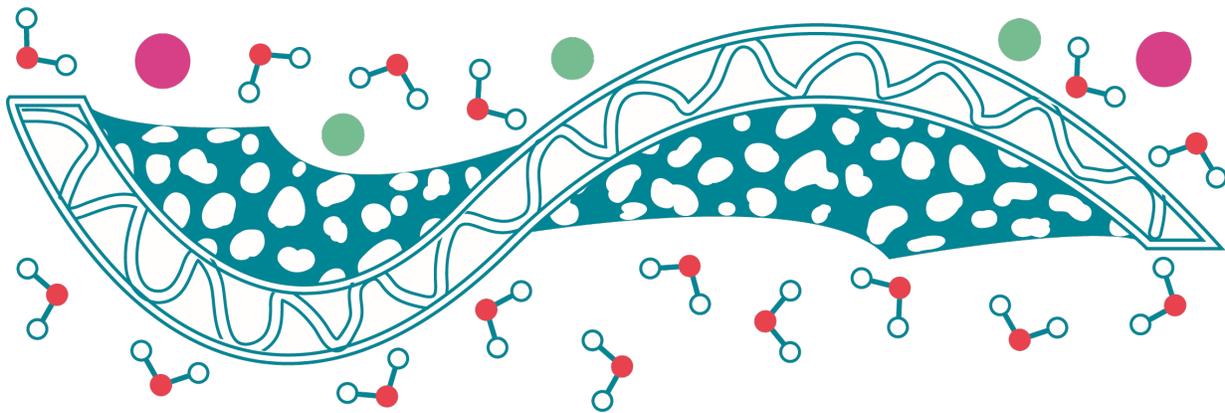
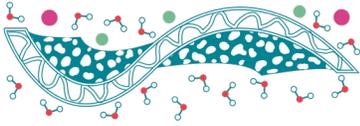
Referencias

- Jaime Ferrer J. (2008). *Conversion du formiate de sodium en acide formique et hydroxyde de sodium par procedes electromembranaires: Role de la diffusion a travers les membranes et modelisation de l'electrodialyse a membraes bipolares*. Tesis de Doctorado. École Centrale Des Arts Et Manufactures, École Centrale Paris.
- Moran M. (s.f.). *Energía - Desarrollo Sostenible*. [online] Desarrollo Sostenible. Disponible en: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/> [Descargado 22 Abril 2019].
- Veerman, J., Saakes M., Metz S.J., Harmsen G.J. (2009). *Reverse electrodialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water*, Journal of Membrane Science **327**, 136-144.
- Vermaas D. (2014). *Energy generation from mixing salt water and fresh water: Smart flow strategies for reverse electrodialysis*. Tesis de Doctorado. Universiteit Twente, Holanda.



Índice de Autores

Aguilar Vega, M.	54
Bañuelos Díaz, J.A.	86, 96
Barrón Brambila, D.A.T.	121
Conejo Flores, R.	77
Félix-Navarro, R.M.	24
Fimbres Weihs, G.A.	46, 62
García González, J.M.	77
García-Limón, B.Y.	24, 68
García-Picazo, F.J.	62
González Díaz, M.O.	54
Gutiérrez Arzaluz, M.	105
Gutierrez Macias, T.	39
Guzmán Pantoja, J.	77
Jaime Ferrer, J.S.	5, 112, 121
Lin, S.W.	24, 68
Martínez Cornejo, V.	54
Mijaylova Nacheva, P.	30, 39
Montes Luna, A.J.	54
Moreno Huerta, J.	46
Mosqueda Quintero, M.	112
Mugica Álvarez, V.	105
Palacios Alquisira, J.	15
Pérez-Sicairos, S.	24, 62, 68
Piña Soberanis, M.	86, 90
Quiñones Rodríguez, I.	30
Reyes Valadez, D.M.	5
Romero-Castañón, T.	24
Salazar-Gastélum, L.J.	24, 68
Salazar-Gastélum, M.I.	24, 68
Salgado Chavarría, D.A.	15
Sandoval Alvarado, M.V.	77
Silva Luna, C.D.	96
Torres Rodríguez, M.	105
Velázquez López, E.	105
Villafaña López, L.	5, 112, 121
Villegas Mendoza, I.E.	86, 90, 96
Xix-Rodriguez, C.C.	54
Zizumbo-López, A.	68



Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas